

A kutatás a projekt célkitűzéseiben megfogalmazott feladatok szerint haladt. A kísérleti munka három témára épült. Az eredményeket is eszerint mutatjuk be. A közös cél: megfelelő szintézismódszerrel vagy utólagos módosítással a beta és az MCM-22 zeolitokban kialakuló, katalitikusan aktív Brønsted savas centrumok számának, kémiai környezetének, saverősségének és hozzáférhetőségének megváltoztatása.

I. Rétegszilikátok átkristályosítása beta zeolittá és azzal izostrukturális alumíno-boro-szilikátokká.

Tetraetil-ammónium-hidroxid (TEA-OH) és bórax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) jelenlétében alumínium-tartalmú magadiit (Na-[Al]-MAG) szilárd fázisú átkristályosításán alapuló eljárást dolgoztunk ki a tágpórusú alumínium és bórtartalmú beta zeolit ([Al,B]-BEA) előállítására (a []-ben a vázszerkezetet alkotó szilíciumot nem, csupán a háromértékű elemeket tüntetjük fel). Tanulmányoztuk, hogy (i) a kiindulási légszáraz anyag kémiai összetétele milyen mértékben befolyásolja a rétegszilikát átalakulásának sebességét, (ii) szabályozható-e a képződő zeolitban a Brønsted savas helyek mennyisége, (iii) beépül-e a bór a zeolit vázszerkezetébe és ha igen, befolyásolja-e a tetraédes koordinációjú alumíniummal kapcsolatban lévő szerkezeti hidroxil-csoportok saverősségét.

A magadiit három monoréteg kondenzációja révén képződő egyéni szilikátrétegekből épül fel. Alumíniummal izomorfán szubsztituált változatait (Si/Al= 16,0, 24,8, 36,0) hidrotermális eljárással szintetizáltuk. A mintákat bórax és/vagy TEA-OH vizes oldatával impregnáltuk. A "keverékeket" 65 °C-on szárítottuk és légszáraz állapotban zárt edényekben 135 °C-on hőkezeltük. 1 mol Si-ra vonatkoztatva 0,275 mol TEA-OH-dal impregnált Na-[Al]-MAG (Si/Al=16) átalakulása 185 óra alatt még el sem kezdődött, míg a szerkezetirányító ágens mennyiségének szerény mértékű növelésével (TEA-OH/SiO<sub>2</sub>=0,323) ugyanezen idő alatt 100 %-os kristályos beta zeolit képződött. Bórax jelenlétében ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7/\text{SiO}_2=0,103$ ) a TEA-OH mennyiségének fokozatos növelésével (TEA-OH/SiO<sub>2</sub>= 0,241-0,358) csökken az indukciós periódus és nő az átkristályosítás sebessége, ennél fogva jelentősen csökkenthető a kristályosítási idő (400 órától 90 órára). A bóraxtartalom változtatásának hatása összetettebb, bizonyos koncentrációig lassítja az átkristályosítási folyamatot. Meg kell jegyeznünk, hogy a bór a rétegszilikát alumínium-tartalmához képest feleslegben kell alkalmazni. A magadiit alumínium-tartalmának csökkentésével csökken az átkristályosítás sebessége, ez a hatás a templát mennyiségének kis mértékű növelésével kompenzálható. Röntgendiffraktometria mellett termoanalitikai módszerrel is alátámasztottuk, hogy az általunk kidolgozott eljárással jó kristályos [Al]- és [Al,B]-BEA zeolitok állíthatók elő. A prekursorok TG görbéi szerint elemi cellánként kb. 6,5 TEA-OH molekula épül a zeolit pórusrendszerébe, ami megfelel a maximális pórustér betöltöttségi állapotnak. A BEA szilárd fázisú előállítása kevesebb költséges templátot igényel, mint a hidrotermális eljárás.

Röntgendiffrakciós módszerrel bizonyítottuk, hogy a rétegszilikát átkristályosítása beta zeolittá nem köztes kristályos fázis képződésén vagy tömbi amorffá váláson, hanem helyi amorfizáción, azaz a magadiit kristallitok egyéni rétegeiben lévő  $\equiv\text{Si-O}$  kötések hidrolitikus hasadásán és átrendeződésén keresztül megy végbe. A teljes átalakulásig fokozatosan csökken a magadiit és nő a zeolit fázis mennyisége a termékekben. A szintézis során folyadékfázis nincs jelen, de a rétegszilikát adszorbeált és szerkezeti vízből vízgőz képződik, amely feltehetően részt vesz az átkristályosítási folyamatban.

XRD mérések és a kristályosítási görbék azt jelzik, hogy bórax jelenlétében a templát nem épül be a magadiit interlamelláris terébe (nem észlelhető a rétegek bázistávolságának növekedése), valószínű a kristálylemezek felületén halmozódik fel és a lemezek átalakulása

beta zeolittá rétegről rétegre, a kristallográfiai c irányban, fokozatosan megy végbe. Az átkristályosítás sebességét meghatározó lépés a magadiit rácscsoporthoz tartozó Al átrendeződése. Bórax nélkül a TEA-OH a rétegek közé diffundálhat, ránézve az átkristályosítási reakció nullánál magasabb rendű.

Kémiai analízis,  $^{11}\text{B}$  MAS NMR és FTIR spektroszkópiás vizsgálati eredményeinkkel bizonyítottuk, hogy az alumínium mellett bór is beépül a beta zeolit vázszerkezetébe, amelynek mennyiségét a rétegszilikát alumínium-tartalma befolyásolja. Alumíniumban gazdagabb rétegszilikátból képződő beta zeolitba kevesebb, míg nagyobb Si/Al arányú magadiitból előállított zeolitba több bór épül. A bór részben tetraéderes, részben trigonális koordinációban épül be az [Al,B]-BEA szerkezetébe. Templátbontást követően a hidroxónium-forma dehidratálásakor a  $\text{Si}(\text{OH})\text{B}(\text{OSi})_3$  egységekből, a B-O kötések hasadása révén,  $\text{Si}-\text{OH}\cdots\text{B}(\text{OSi})_3$  specieszek képződnek. A folyamat reverzibilis. A B-O-Si kötések hidrolitikus bontása másfajta trigonális bór specieszek kialakulásához vezethet. Emellett feltételezzük, hogy a kristályosítás folyamán kialakuló hibahelyek közvetlen szomszédságában a bór atomok oly módon is beépülhetnek a zeolit vázszerkezetébe, hogy oxigéneken keresztül három szilícium atomhoz kapcsolódnak. Ez utóbbi trigonális  $\text{B}(\text{OSi})_3$  specieszek Lewis savként nem vesznek részt vizes sóoldatokkal ioncsere-folyamatban, hanem hidrolízis hatására bórsavként extrahálhatók, míg az előbb említett formában a bór az egymással versengő ioncsere/hidrolitikus reakciókban a gyorsabb ioncsere révén tetraéderes koordinációban stabilizálódik a zeolit vázszerkezetében.

A közelmúltban kínai kutatók elméleti és kísérleti eredményeik alapján rámutattak arra, hogy például az MCM-22 zeolitba a bór beépülése a  $\text{Si}(\text{OH})\text{Al}(\text{OSi})_3$  helyekhez rendelhető Brönsted centrumok sűrűségének csökkenéséhez vezet a protonaffinitás növekedése miatt. Ezért több módszerrel behatóan tanulmányoztuk az [Al]-, [B]- és [Al,B]-BEA zeolitokban kialakuló OH-csoportok sűrűségét. Az ammónia lényegesen alacsonyabb hőmérsékleten deszorbeálódott az  $\text{NH}_4$ -[B]-BEA mint az  $\text{NH}_4$ -[Al]-BEA zeolitról. Ugyanezt mutatták infravörös spektroszkópiával mért piridin deszorpciós görbék. Az  $\text{NH}_4$ -[Al,B]-BEA zeolitokon adszorbeált erős bázisok két jól elkülönülő hőmérséklet-tartományban deszorbeálódtak. Megfigyeltük, hogy a nem protonálódó gyengén bázikus  $\text{N}_2$  adszorptívum és a savas OH-csoportok között kialakuló hidrogénhidas kölcsönhatás miatt a  $\text{Si}-\text{OH}\cdots\text{B}(\text{OSi})_3$  specieszek szilanol csoportjaihoz rendelhető IR vegyértékrezgési sáv lényegesen kisebb mértékben tolódik el, mint a H[Al]-BEA szerkezeti hidroxil-csoportjaihoz tartozó  $\nu_{\text{OH}}$  sáv. Következésképpen, a  $\text{Si}-\text{OH}\cdots\text{B}(\text{OSi})_3$  specieszekhez tartozó OH-csoportok valódi (intrinsic) sűrűsége sokkal gyengébb mint a zeolitvázban a tetraéderes koordinációjú alumíniummal kapcsolatban levő szerkezeti hidroxiloké ( $\text{Si}(\text{OH})\text{Al}(\text{OSi})_3$ ). Ez utóbbi, Brönsted savas centrumok erős bázisokkal szemben mutatott viselkedését és a valódi sűrűségét az alumínium mellett a zeolit vázszerkezetébe épített bór nem befolyásolta. Az [Al,B]-BEA zeolitokban a Brönsted savas centrumok mennyiségét a szilárd fázisú szintézishez alkalmazott rétegszilikát alumínium-tartalmával szabályozhatjuk. Azt tapasztaltuk, hogy a vizsgált Si/Al tartományban (Si/Al=16-36) az átkristályosítás során a magadiitban lévő Al legnagyobb része tetraéderes pozícióba épül a zeolit vázszerkezetébe és ennek megfelelő számú negatív rácstöltést ill. amennyiben azokat protonok semlegesítik Brönsted savas centrumot hoz létre. A bór beépülése elősegíti a kis Al-tartalmú beta zeolit előállítását és tetraéderes pozícióban ioncsere-helyeket létesít. Ennek bifunkciós katalizátorok készítésében fontos szerepe van.

[Al]-BEA és különböző alumínium és bór-tartalmú [Al,B]-BEA zeolitok  $\text{NH}_4$ - és Na-formáját részleges nikkellel ioncserét követően n-alkánok (C6–C16) hidrokonzverziójában teszteltük.

Piridint alkalmazva próbamolekulaként IR spektroszkópiával igazoltuk, hogy a nikkellel és a nikkellel-acetát oldatos ioncsere után megmaradt nátrium-ionok kationpozíciókat foglalnak el a zeolitrácsban. Vizsgáltuk, hogy a zeolitok kémiai összetétele miként befolyásolja a nikkellel-

ionok redukálhatóságát. A képződő fémes nikkel-részecskék mérete röntgendiffrakciós és transzmissziós elektronmikroszkópos mérések alapján maximum 15-20 nm-nek adódott. Megállapítottuk, hogy a Ni,Na-[Al,B]-BEA zeolitokban a nikkel-ionok részben a zeolit vázszerkezetében levő bórral kapcsolatba hozható negatív töltéseket kompenzálják és a mintában maradó nátrium-ionok elsősorban az  $[Al(OSi)_4]^-$  kation-helyeket foglalják el. A bifunkciós katalizátorok hidrogénező és savas funkciójának optimális aránya viszonylag könnyen beállítható, ha a zeolit szintéziséhez megfelelő alumínium-tartalmú rétegszilikátot alkalmazunk és bőrt építünk a zeolit szerkezetébe, melynek szerepe van a megfelelő nikkelszint beállításában. Amennyiben nátrium-formán keresztül állítjuk elő a nikkel-formát a Brönsted centrumok egy részét nátrium-ionokkal mérgezhetjük.

A Ni/[Al,B]-BEA zeolitok kevésbé aktív katalizátoroknak bizonyultak az alkánok hidrokonzverziójában mint a Ni/[Al]-BEA, azonban a bór beépítése jelentős izomerizációs szelektivitás növekedést eredményezett. A Ni/[Al]-BEA ill. Ni/[Al,B]-BEA zeolitokon a heptán, primer reakcióban, metil-hexánokká való hidroizomerizációjának látszólagos aktiválási energiája 119 ill. 160 kJ mol<sup>-1</sup>, míg az izoszter adszorpciós hő heptánra -78 ill. -45 kJ mol<sup>-1</sup> értékeknek adódtak. Számításba véve, hogy az adszorpciós hő hozzájárul a reaktáns molekulák aktiválási energiájához, azt találtuk, hogy a kétféle mintán a heptán valódi aktiválási energiája gyakorlatilag azonos. Ez összhangban van az IR spektroszkópiás vizsgálatok eredményeivel, miszerint a Brönsted savas hidroxil-csoportok sűrűsége az [Al]- és [Al,B]-BEA mintákban nem mutat eltérést. A zeolitok katalitikus viselkedésében mutatkozó különbség oly módon magyarázható, hogy a bór megváltoztatja az aktív savas centrumok kémiai környezetét, ami a katalizátor adszorpciós tulajdonságainak megváltozásában (különböző adszorpciós hőben) manifesztálódik. A röviden vázolt katalitikus mérési eredményekből összeállított kézirat benyújtás előtti állapotban van.

A projektben elért alapvetési eredmények segítették a GVOP3.1.1.2004-05-0505/3 pályázat keretében új olajipari katalizátor kifejlesztését.

II. Az MCM-22 zeolit réteges szerkezetű prekursorának delaminálását magában foglaló két lépéses szintézis-eljárással mikro- és mezopórusos alumínoszilikát kompozitok előállítására

Az utóbbi évtizedben az érdeklődés előterébe került a jó transzport tulajdonságokkal rendelkező valamint a nagy kinetikai átmérőjű szerves molekulák katalitikus átalakítására alkalmas, a zeolitokéhoz hasonló sűrűségű Brönsted centrumokat, de a zeolitokénál nagyobb átmérőjű pórusokat, üregeket tartalmazó fémszilikátok és a nanoméretű zeolitikrisztallitok/mezopórusos alumínoszilikát kompozitok előállítása.

A projekt keretében, a fenti igényt támasztva, a réteges szerkezetű MCM-22 zeolit prekursorából (MCM-22(P)) készítettünk mikro/mezopórusos alumínoszilikát kompozitokat. A kompozitok morfológiai, fizikai-kémiai és katalitikus tulajdonságait az MCM-22 zeolit és a részben delaminált és kalcinált prekursor tulajdonságaival hasonlítottuk össze.

Az MCM-22(P) egyéni 2,5 nm vastagságú rétegeit kétdimenziós, 10-tagú gyűrűk által határolt szinuszdákos csatornák szelik át. A rétegek felületén hexagonális elrendezésű 12-tagú nyílásokon át hozzáférhető kelyhek helyezkednek el. A rétegeket a szerkezetirányító hexametilén-imin (HMI) és a felületi szilanolok közötti gyenge hidrogénhidás kötések tartják össze. Ez teszi lehetővé, hogy a rétegek viszonylag könnyen eltávolíthatók egymástól, azaz a prekursor szerves nitrogén-tartalmú anyagokkal duzzasztható. Az MCM-22(P) kalcinálásakor (kb. 580°C) képződik az MCM-22 zeolit, ekkor a felületi szilanol-csoportok kondenzációja révén a szemben lévő kelyhek Si-O-Si kötésekkel keresztül összekapcsolódnak, új független pórusrendszert létrehozva, melyben a kialakult nagy kavitások (0,71x1,82 nm) 10-tagú ablakokon át kapcsolódnak ill. hozzáférhetőek. A kísérletek célja az volt, hogy a rétegek szétválasztásával megakadályozzuk azok kondenzációját és legfeljebb néhány kondenzált

rétegből álló, nanoméretű MCM-22 kristályokat állítsunk elő, melyeket mezopórusos MCM-41 típusú szilikáttal veszünk körül. Azt vártuk, hogy az MCM-22 krisztallitok külső felületének növekedésével nő a viszonylag nagy molekulák számára hozzáférhető felületi kelyhekben levő savas centrumok mennyisége és a mezopórusos szilikát komponens elősegíti a reaktáns (termék) molekulák transzportját.

MCM-22/MCM-41 kompozitokat két-lépéses hidrotermális eljárással szintetizáltunk. Első lépésben statikus körülmények között (HMI templáttal, 145 °C-on, 10 nap) MCM-22(P)-t (Si/Al=13,1) állítottunk elő. Második lépésben a prekursor egyik részéhez közvetlen, míg a másik részéhez cetil-trimetil-ammónium-bromid (CTMA-Br) és tetrapropil-ammónium-hidroxiid (TPA-OH) keverékével való duzzasztást és ultrahangos kezelést követően vízüveget vagy szilikaszolt adtunk és CTMA-OH jelenlétében (100°C, 3 nap) alakítottuk ki a mezopórusos komponenset. (A duzzasztás és delaminálás Corma és mts.-i által leírt eljárásához hasonlóan történt.) Mindkét kompozit röntgendiffraktogramján megjelentek a mezopórusos MCM-41 szilikátra jellemző reflexiók. A termékek röntgendiffrakciós jellemzésével még további lényeges következtetések vonhatók le. CTMA-Br és TPA-OH keverékkel való kezelés hatására az MCM-22(P) egyéni rétegei közötti távolság a felületaktív anyag interkalációja miatt megnőtt, de érdemes megjegyezni, hogy az MCM-22(P) duzzasztása CTMA-OH jelenlétében a mezopórusos szilikátkomponens szintéziskörülményei között is végbe megy. Templátmentesítést követően a kezeletlen prekursorból jó kristályos MCM-22 zeolit képződött. Ezzel szemben a CTMA-Br és TPA-OH keverékkel valamint ultrahanggal kezelt és kalcinált MCM-22(P)-ben nem volt kimutatható a krisztallográfiai  $c$  irányban az MCM-22 zeolitra jellemző hosszútávú rendezettség, ugyanakkor a kristálylapok a krisztallográfiai  $a$  és  $b$  irányban megőrizték a zeolitra jellemző rendezettséget. Ugyanezt állapítottuk meg a kalcinált duzzasztott-delaminált MCM-22(P)/MCM-41 kompozit „zeolitos komponensére” vonatkozóan is, ami azt jelezte, hogy az MCM-22(P) a delaminálás és a 2. szintézislépés alatt nem vált amorffá és nem alakult át MCM-41 típusú aluminoszilikáttá. Feltételezzük, hogy előbbi esetben az MCM-22(P) teljesen vagy részben szétválasztott rétegeinek kártyavárszerű összekapcsolódása rendezetlen mezopórusos aluminoszilikát képződéséhez vezetett, megőrizve a zeolitos rétegek mikropórusait (Corma és mts.-i állítottak elő először ilyen típusú anyagot, melyet ITQ-2-nek neveztek el), míg a kalcinált kompozit olyan legfeljebb néhány kondenzált rétegből álló MCM-22 krisztallitokat tartalmazott, melyek összenövését a körülötte kialakult MCM-41 komponens meggátolta.

Elektronmikroszkópos (SEM, TEM) módszerrel megállapítottuk, hogy statikus körülmények között meglehetősen nagy 4-6 $\mu$ m-es, lemezszerű, 0,4-0,5 $\mu$ m vastagságú kristályokból álló MCM-22 zeolit képződik. A duzzasztott, részben delaminált prekursor és kb. 50%-ban kiegészítő szilícium-forrást tartalmazó szintéziskeverékből előállított kompozit részecskéi sokkal kisebb (50-100nm-es) MCM-22 krisztallitokat tartalmaztak. Ezek, vastagságukat (20-30nm) tekintve, 5-10 kondenzált egyéni rétegből épülnek fel.

A kompozitok nagy fajlagos felülettel rendelkeznek. A minták N<sub>2</sub> adszorpciós izotermái mikro- és mezopórusok jelenlétére utaltak. Jóllehet az izotermák a He és munkatársai által bemutatott pillérezett MCM-22(P), az MCM-36 adszorpciós izotermájához hasonlítottak, a kompozitok TEM felvételein nem volt látható az MCM-36-ra jellemző szabályosan ismétlődő 5nm-es rétegeközi távolság. Ellenben MCM-41 típusú mezopórusos anyag jelenlétét nem csak röntgendiffraktometriás, hanem IR spektroszkópiás vizsgálatok is megerősítették.

A kompozitok IR spektrumán 3745 cm<sup>-1</sup> hullámszámnál megjelenő intenzív OH vegyértékrezgési sáv felületi szilanol-csoportokhoz rendelhető és jellemző a nagy fajlagos felületű mezopórusos MCM-41 típusú szilikátokra. A kalcinált MCM-22(P)/MCM-41 kompozit és az MCM-22 zeolit IR spektrumain a Brønsted savas hidroxil-csoportokhoz rendelhető, 3620 cm<sup>-1</sup> hullámszámnál megjelenő  $\nu_{OH}$  sáv intenzitásait összevetve megállapítottuk, hogy a kompozit körülbelül fele annyi szerkezeti hidroxilt tartalmaz, mint a

zeolit. Ilyen mértékű csökkenés várható „hígítás” révén a kompozit készítéséhez felhasznált kiegészítő szilícium-forrás mennyiségét figyelembe véve, amennyiben a zeolitos komponens Brönsted savas centrumaira nincs hatással a mezopórusos MCM-41 komponens szintézise (2. szintézislépés). A duzzasztott, részben delaminált MCM-22(P)/MCM-41 (550°C) kompozit IR spektrumán a szerkezeti hidroxil-csoportok  $\nu_{OH}$  sávjának intenzitása a vártnál lényegesen kisebb volt. Az eredmények azt sugallták, hogy a savas OH-csoportok egy része feltehetően a duzzasztás/delaminálási folyamatban károsodik. Meglepően a kompozitban és a zeolitban piridin adszorpció során kialakuló piridinium-ionokhoz tartozó gyűrűrezgési sávok intenzitásaránya és a minták  $NH_4$ -ioncsere kapacitása arra utalt, hogy a kompozit jóval több olyan savas alakulatot tartalmaz, melyek protonálják a nitrogén-tartalmú erős bázisokat, de nem járulnak hozzá a  $3620\text{ cm}^{-1}$  hullámszámnál megjelenő  $\nu_{OH}$  infravörös sáv intenzitásához. Ugyanezt a megfigyelést tették Onida és mts.-i a delaminált majd kalcinált MCM-22(P) az un. ITQ-2 vizsgálatokor. A szerzők a jelenséget úgy magyarázták, hogy delaminálással az MCM-22 külső felülete rendkívüli mértékben megnő, ami a felületi kelyhek számának megnövekedésével jár, azonban a kelyhekben levő Brönsted savas hidroxil-csoportok ( $\equiv Si(OH)Al\equiv$ ) egy része a vázszerkezethez kapcsolódó  $=Al-OH$  specieszekké alakul, melyek protonálják az ammóniát, de nem detektálhatók IR spektroszkópiával.

Nikkel ioncserét követően a részlegesen delaminált MCM-22(P)/MCM-41 (550°C) kompozit és az MCM-22 zeolit katalitikus viselkedését a heptán hidrokonzverziójában hasonlítottuk össze. Azt vártuk, hogy a kompozitban a nanokristályos MCM-22 kevesebb, a rétegek közötti nagy üregekben lévő Brönsted savas hidroxil-csoportot és több, a külső felületi kelyhekben lévő savas centrumot tartalmaz, mint a nagy kristályokból álló MCM-22 zeolit. Ha a felületi savas alakulatok aktívak a heptán hidrozomerizációjában, akkor szelektivitás-növekedés várható kétszeresen elágazott izomerekre nézve. A kelyhekben lévő savas centrumokon képződő kétszeresen elágazott karbénium-ionok tartózkodási ideje (átlagos élettartama) rövidebb kell, hogy legyen, mint a nagy kavításokban kialakulóké, így várhatóan az aktív centrumokat elhagyják, mielőtt krakkolódnának. Az eredmények azt mutatták, hogy kétszeresen elágazott izomerekre nézve szignifikáns, de viszonylag szerény szelektivitás-növekedés mellett, a kompozit tömeg-specifikus aktivitása kisebb, mint a tiszta MCM-22 zeolité. Feltehetően a külső felületi savas alakulatoknak csak egy része aktív a fenti reakcióban. A továbbiakban nagyobb szerves molekulák átalakításában kívánjuk vizsgálni a mezopórusos komponens hatását a transzport folyamatokra.

### III. Az MCM-22 zeolit kémiai módosítása

Bolgár együttműködés keretében a toluol diszproporcionálódási reakciójában vizsgáltuk a H-MCM-22 zeolit CsCl-dal és  $In_2O_3$ -dal szilárd ill. redukív szilárd fázisú ioncserével módosított savasságú változatának katalitikus viselkedését.

Közvetlen szintézissel, a zeolit szerkezetében az alumínium ill. szilícium atomok egy részét bór atomokkal helyettesítve csökkentettük az erősen savas Brönsted centrumok számát. Az MCM-22 zeolittal izostruktúrális ferriszilikát szintézisével a hidroxil-csoportok sűrűségét kívántuk csökkenteni. Ezen felül a cél oxidációs reakciókban aktív katalizátor előállítására volt.

Vízüveg, vizes bórax és kénsavas alumínium-szulfát oldat és hexametilén-imin keverékéből  $145^\circ\text{C}$ -on szintetizáltunk [Al, B]-MCM-22-t (Si/Al=30-35). A bór az alumínium mennyiségéhez viszonyítva feleslegben kellett alkalmaznunk. Fontos követelménynek bizonyult a szintéziskeverékek alkalinitásának és bórax tartalmának optimalizálása, egyébként a termékekben röntgendiffrakciós módszerrel idegen kristályos fázisként ZSM-12 (MTW) zeolitot mutattunk ki, mely párhuzamosan képződött az MCM-22 zeolittal analóg alumino-boroszilikáttal.

Az MCM-22 zeolittal izostrukturális ferriszilikát előállításáról először a 90-es évek végén számoltak be kutatók. Reprodukálhatósági problémák miatt a szintéziselegy komponenseinek összekeverési sorrendjén változtatnunk kellett. Vas-hidroxid lecsapódását oly módon sikerült elkerülnünk, hogy a szilikaszol és  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  vizes oldatából képződő ferriszilikát hidrogélhez először hozzáadtuk a templát (HMI) kb. 60-70%-át, majd cseppenként adagoltuk a nátronlúg oldatot és a HMI másik részét. A szintéziskeverék alkalinitását csökkentve a kristályosítás sebessége csökkent, ugyanakkor több vas épült a ferriszilikát vázszerkezetének tetraédes pozícióiba.  $1\text{SiO}_2:0,026\text{Fe}_2\text{O}_3:0,076\text{Na}_2\text{O}:0,545\text{HMI}:47\text{H}_2\text{O}$  összetételű szintéziskeverékből  $150^\circ\text{C}$ -on, kb. 3 hét alatt, röntgendiffraktometriával bizonyítottan, tiszta [Fe]-MCM-22 mintát ( $\text{Si}/\text{Fe}=19,2$ ) állítottunk elő. A prekuzort  $480^\circ\text{C}$ -on levegőáramban kalcináltuk (világos-drapp terméket kaptunk). A termogravimetriás görbék azt mutatták, hogy a prekuzorban a templát bomlása kb.  $100^\circ\text{C}$ -kal alacsonyabb hőmérsékleten megy végbe, mint az [Al]-MCM-22(P)-ben. Kalcináláskor kevés nátriumot tartalmazó H-[Fe]-MCM-22 képződik. A szakirodalomban megjelent eredményekkel összhangban a ferriszilikát IR spektrumán, az [Al]-MCM-22 szerkezeti OH-csoportjaihoz rendelhető  $\nu_{\text{OH}}$  sávhoz képest kb.  $15\text{cm}^{-1}$  hullámszámmal magasabb frekvenciánál,  $3635\text{cm}^{-1}$ -nél megjelenő sáv azt jelezte, hogy a [Fe]-MCM-22-ben a vas legalább részben tetraédes pozícióban van jelen és az alumíniumhoz képest gyengébben savas centrumokat hoz létre. A képződő szerkezeti OH-csoportokról az  $\text{NH}_3$  és piridin alacsonyabb hőmérsékleten deszorbeálódott, mint az [Al]-MCM-22 zeolit savas helyeiről, tehát a ferriszilikát gyengébben savas karaktert mutat erős bázisokkal szemben. A nem protonálódó  $\text{N}_2$  és a Brönsted savas OH-k közötti hidrogénhidás kölcsönhatás révén a savas centrumokhoz rendelhető  $\nu_{\text{OH}}$  sáv eltolódik a kisebb frekvenciák irányába. Az eltolódás mértéke kisebb a [Fe]-MCM-22, mint az [Al]-MCM-22 IR spektrumán, ami azt bizonyítja, hogy a vas-analóg szerkezeti OH-inak valódi úgynevezett „intrinsic” sávsávja kisebb.

A  $20\%$   $\text{O}_2/\text{He}$  áramban  $300^\circ\text{C}$ -on előkezelt [Fe]-MCM-22 hőmérséklet-programozott redukciós (TPR) görbéjén  $250$  és  $550^\circ\text{C}$  tartományban megjelenő ( $430^\circ\text{C}$ -nál maximumot mutató) csúcs területéhez rendelhető hidrogénfogyás a  $\text{Fe}^{3+}$  ionok kb.  $50\%$ -ának  $\text{Fe}^{2+}$  állapotúvá való redukciójához szükséges  $\text{H}_2$  mennyiségének felelt meg.  $550$  és  $700^\circ\text{C}$  között kisebb mértékű, elhúzódó redukcióra utalt a görbe.  $400^\circ\text{C}$ -os oxidációt követően,  $\text{H}_2/\text{Ar}$  áramban ismételtén  $700^\circ\text{C}$ -ig fűtöttük a mintát, ekkor csak  $230$  és  $550^\circ\text{C}$  hőmérséklet-tartományban detektáltunk  $\text{H}_2$  fogyást, mely a vastartalom  $75\%$ -ára nézve  $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$  átmenetnek volt elegendő. Az adott kísérleti körülmények között, a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (hematit) fémes állapotú vassá redukálódik.

A vas koordinációs állapotát és redoxi viselkedését Mössbauer spektroszkópiával tanulmányoztuk. A H-[Fe]-MCM-22 savassága és a vas állapota között kerestünk összefüggést.

A  $350^\circ\text{C}$ -on evakuált minta Mössbauer spektruma erősen torzult szimmetriájú tetraédes koordinációjú  $\text{Fe}^{3+}$  specieszek jelenlétére utalt. Ennek mennyisége a teljes vastartalom  $65\%$ -ának adódott, ami jó egyezést mutatott a minta  $\text{NH}_4$ -ioncsere kapacitásával ( $0,6\text{mmol NH}_4\text{g}^{-1}$ , ill. vásra vonatkoztatva  $70\%$ ), ezért ezeket a specieszeket elsősorban  $\text{Si}(\text{OH})\text{Fe}(\text{OSi})_3$ , azaz Brönsted savas szerkezeti alakulatokhoz rendeltük. A Mössbauer adatok alapján a többi vas magasabb szimmetriájú, feltehetően  $[\text{Fe}(\text{OSi})_4]^+\text{Fe}(\text{OH})_2^+/\text{FeO}^+$  kationos formában van jelen és az adott hőmérsékleten evakuálás alatt a  $\text{Fe}^{3+}$  egy részének (kb.  $10\%$ ) autoredukciója következik be. Piridin adszorpciót követő IR spektroszkópiás vizsgálatok a Brönsted savas hidroxil-csoportok mellett Lewis savas centrumok jelenlétét bizonyították ( $1545(1635)\text{cm}^{-1}$  és  $1448(1607)\text{cm}^{-1}$  hullámszámoknál az adott centrumokkal kölcsönhatásba lépő piridin gyűrűrezgési sávjai jelentek meg). Így megalapozottnak tűnik, hogy kationos vas-alakulatok vesznek részt az autoredukcióban.

350°C-on a hidrogénben kezelt mintában több (48-10%)  $\text{Fe}^{2+}$  képződött, mint a szénmonoxidos kezeléskor (19-10%). A szénmonoxidos redukcióban képződő  $\text{Fe}^{2+}$  megjelenése szintén jelzi, hogy a mintában  $\text{Fe}^{3+}_{\text{FW}}\text{-O-Fe}^{3+}_{\text{EFW}}$  párok vannak (a CO elsősorban ezekről a helyekről tud oxigént elvonni). A kezelés során a reaktáns molekulák, valamint a  $\text{H}_2$ -nel végbemenő reakcióban keletkező  $\text{H}_2\text{O}$  adszorpciója révén megváltozik a vas atomok egy részének koordinációs állapota. Azonban az evakuálás utáni kiindulási és a  $\text{H}_2$ -nel valamint CO-val kezelt ferriszilikát spektrumait összehasonlítva megállapítottuk, hogy 350°C-on a torzult szimmetriájú, tetraédes koordinációjú, a Brönsted savas helyekkel kapcsolatba hozható vas specieszek viszonylag kis (25-30%) része, elsősorban hidrogénnel redukálható. Az sem zárható ki, hogy a  $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$  átalakulás főként a hasonló, aszimmetrikus tetraédes koordinációjú, hidrolízis révén képződő  $\text{SiOH}\cdots\text{Fe}(\text{OSi})_2\text{OH}$  helyeken megy végbe (ezek a specieszek feltehetően szintén részt vesznek az ammónium-ion cserében).

Az eredményeket február végén Tesszalonikiben megrendezésre kerülő kollokviumon (2<sup>nd</sup> International School and Workshop on IN-Situ Study and DEvelopment of Processes Involving PORous Solids (INSIDE-PORes CERTH, THESSALONIKI GREECE 24-28<sup>th</sup> February 2007) mutatjuk be.

A réteges szerkezetű [Fe]-MCM-22 prekursor delaminálási kísérleteit elvetettük, mert a ferriszilikát szerkezete nagy mértékben károsodott.