

Zeolitok és katalízis: szintézis, módosítás és reakciók

ROSENBERGERNÉ Mihályi Magdolna, LÓNYI Ferenc és VALYON József*

Magyar Tudományos Akadémia, Természettudományi Kutatóközpont, Anyag- és Környezetkémiai Intézet, Magyar Tudósok Körútja 2, 1117 Budapest, Magyarország

1. Bevezetés

A zeolitok kristályos aluminoszilikátok melyek kristályszerkezetét összekapcsolódott TO_4 tetraéder építőelemek alkotják, ahol T jelentése Si vagy Al és $Si/Al \geq 1$ (Löwenstein szabály). Minden oxigénatom két T-atomhoz kapcsolódik. A kristályszerkezet a zeolit szabályos mikropórus rendszerét, a negatív töltést hordozó AlO_4^- tartalom a zeolit kationcsere kapacitását határozza meg. A zeolitok adszorpciós, molekulaszita, ioncsere és katalitikus tulajdonságai a zeolit pórus szerkezetétől és kémiai összetételétől egyaránt függenek. A Nemzetközi Zeolit Társaság Szerkezeti Bizottsága (Structure Commission of the International Zeolite Association) eddig 225 szerkezetípust vett nyilvántartásba, mely típusokhoz három nagybetűből álló azonosítót rendelt. Egy-egy szerkezetípushoz több anyag tartozik, melyek különböző szintézisváltozatok eredményei és adott esetben nem is aluminoszilikátok. Az MFI azonosítójú szerkezetcsoporthoz például mintegy 30 anyag tartozik: a ZSM-5 zeolit, és számos zeolit analóg anyag, például a zeolit börtartalmú analógja, mely vázában AlO_4^- tetraéderek helyett BO_4^- tetraéderek vannak, továbbá ferriszilikátok, vagy például a tiszta szilícium-dioxid szilikalit.

Zeolitásványok már mintegy 260 éve ismertek. A bányászható mennyiségben fellelhető zeolitok katalizátornak nem nagyon alkalmasak, mivel általában kőzetekben, más fázisokkal együtt, nagy kémiai változatosságban fordulnak elő. A zeolitokat alkalmazó technológiák 1949-ben indultak rohamos fejlődésnek, amikor a Union Carbide Co. (Buffalo, New York, USA) először szintetizált A- és X-típusú zeolit molekulaszitákat. Ugyanebben a laboratóriumban Rabó Gyula kutatócsoportja 1957-ben a zeolitok katalitikus tulajdonságainak vizsgálatával kezdett el foglalkozni.¹ Korszakos sikert az a felismerés hozott, hogy az Y-zeolit H-formája erős szilárd Brønsted sav. (A H-formában a zeolitváz negatív töltését protonok semlegesítik.) A H-Y zeolitot fluid katalitikus krakküzemek katalizátoraként alkalmazva nagyobb benzinhozamot lehetett elérni, mint a korábban használt, amorf aluminoszilikát katalizátorokkal. Az 1960-as évektől megállíthatatlanul folytatódott a zeolitkatalizátorok térhódítása. Zeolitkatalizátoron valósították meg a nehézolaj frakciók hidrokrakkolását, a könnyű szénhidrogén frakciók izomerizálását, az etil-benzol szintézisét etánból és benzolból (az etil-benzol a stírol és polisztirol gyártás alapanyaga), a toluol diszproporcionálását benzollá és xilollá, a xilolok izomerizálását *p*-xilollá (a *p*-xilol a tereftálsav gyártás alapanyaga). Napjainkra a zeolitok, zeolitanalóg anyagok és zeolitot tartalmazó kompozit katalizátorok egyre nagyobb jelentőségre tesznek szert a környezetbarát és környezetvédelmi technológiákban, az intermedierek és a finomvegyszerek előállításában. A kutatók sokféle zeolit között válogathatnak, hogy egy reakcióhoz megtalálják a legalkalmasabb szerkezetű katalizátort. A választott anyag

katalitikus tulajdonságait irányíthatják a váz szerkezet kémiai összetételének célirányos megváltoztatásával, savbázis, redoxi és fém katalitikus funkciók kialakításával a vázban és/vagy a zeolit mikropórus rendszerben.

A zeolitkutatás és alkalmazás Magyarországon az 1960-as években kezdődött. Eredményeiről 1995-ben jelent meg teljességre törekvő áttekintés.² Jelen közlemény szerzőinek kutatóhelyén azóta is foglalkoznak új, előnyös katalitikus tulajdonságú zeolitok szintézisével, a szintetizált anyagok tulajdonságainak módosításával, a kapott anyagok jellemzésével és összefüggések feltárásával a katalizátor szerkezet, tulajdonságai, valamint katalitikus aktivitása között, a katalitikus mechanizmus részleteinek minél mélyrehatóbb megértésével.

Az alumínium tartalom és a cserélhető kationok minőségén kívül a savasságot a zeolitváz T-atomjának izomorf helyettesítésével is módosítani lehet.³ Az Al-atom helyettesítése elektronegatívabb elemmel, például vassal, vagy bórral csökkenti a katalizátor saverősségét. A négy vegyértékű Si-atom helyettesítése négy vegyértékű Ti-atommal nem hoz létre új savas helyet. Az így kapott titanoszilikátok viszont oxidációs reakciókban bizonyultak előnyös katalizátoroknak. Jelen közleményben, Mihályi és mtsai.^{4,5} korábbi cikkeire támaszkodva BEA szerkezetű anyagok, nevezetesen egy bórral ([B]Beta), illetve egy bórral és alumíniummal izomorf módon szubsztituált anyag ([Al,B]Beta) előállítását és savasságát vetjük össze a megfelelő zeolit ([Al]Beta) tulajdonságaival. Az anyagokból Ni bevittel bifunkciós katalizátort készítettünk és katalitikus aktivitásukat nagynyomású átáramlásos csőreaktort alkalmazva a heptán hidrokonzverziós reakciójában hasonlítjuk össze.

Zeolit kristallitok mikropórusaiba molekulák TO_4 tetraéderekből felépülő gyűrűkön keresztül tudnak belépni. A mikropórusokban megvalósulhat a molekulák transzportja, adszorpciója és, adott esetben, katalitikus átalakulása. Katalizátorként azoknak a zeolitoknak van jelentősége melyekben a pórusok nyílásait 8-, 10-, vagy 12-tagú gyűrűk határolják, mivel a kevesebb tetraéderből álló gyűrűk a molekulák számára nem átjárhatók. Még a 12-tagú gyűrű átmérője is csak 0,74 nm. A zeolitok szélesebb körű alkalmazásának határt szab, hogy a zeolit kristályok mikropórusaiban a pórusmérettel összemérhető méretű reaktáns molekulák, reakció intermedierek vagy termékek transzportja gátolt. A gátolt anyagtranszport miatt nem a katalizátorszemcsék teljes térfogata vesz részt a reakcióban, hanem csak a szemcse külső felületéhez közeli réteg. Ez azt jelenti, hogy a katalizátor hatékonysága (η) a lehetséges maximális hatékonyságnál ($\eta=1$) kisebb. A katalizátor

* Tel.: 36-1-382 6860; e-mail: valyon.jozsef@ttk.mta.hu

hatékonyságát a Thiele-modulusz (Φ) függvényeként lehet megadni.

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

mely összefüggésben, elsőrendű reakcióra

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

A (2) egyenletben L a diffúziós út hossza (gömb alakú szemcsénél a szemcse sugara), k_v az $\eta=1$ értékhez tartozó, valódi reakciósebességi állandó, D_{eff} a pórusdiffúziós állandó. A katalizátorhatékonyság növelésének kézenfekvő módja Φ csökkentése, ami L csökkentése és/vagy D_{eff} növelése révén érhető el. Érthető, hogy a katalizátor fejlesztéssel foglalkozó kutatók zeolit nanorészecskéket szeretnének szintetizálni. A nanorészecskékből képződő aggregátumokban az elsődleges részecskék között nagyobb, a részecskék méretével összemérhető méretű pórusok, nanopórusok, vagy a pórusok méret szerinti megkülönböztetésére régóta használt elnevezés szerint, mezopórusok vannak. Utóbbiak biztosítják a reaktánsok és a reakciótermékek gyors diffúzióját a katalizátor szemcséiben belül a katalitikusan aktív mikropórusos zeolit nanorészecskékhöz, illetve a zeolit részecskéktől a szemcsén kívüli reaktortérbe. A probléma másik megközelítése, hogy a zeolit mikrokrisztallitokban hozunk létre mezopórusokat, akár a zeolitszintézis során, vagy a mikrorészecskék szintézist követő kezelésével. Azokat az anyagokat, melyekben a szűkebb pórusokat tágabb transzport pórusokon keresztül lehet megközelíteni, hierarchikus pórusrendszerű anyagoknak nevezzük. A hierarchikus pórusrendszerű zeolitikatalizátorok előállításának stratégiáit Kollár és mtsai.⁶ közleménye alapján lehet áttekinteni.

Az utóbbi két évtizedben szerkezetirányító vegyületeként rúdmodellként képző felületaktív anyagot alkalmazva henger alakú, párhuzamos, hexagonális elrendezésű, egységes méretű, ~2-10 nm átmérőjű mezopórusokat tartalmazó anyagokat sikerült előállítani. A legismertebbek az amorf szilícium-dioxidból álló MCM-41 és SBA-15 anyagok. Az anyagok szilícium-dioxid vázába alumínium atomokat is be lehet építeni. Érdekes, hogy az így kapott mezopórusos aluminoszilikátok savassága a zeolitokét meg sem közelíti.

Az MCM-22 zeolit az MWW szerkezetű anyagok családjába tartozó réteges szerkezetű zeolit. Amikropórusokat tartalmazó rétegek akkor kapcsolódnak össze nagyobb kristallitokká, amikor az MCM-22 zeolit szintetizált prekursorából a szerkezetirányító nitrogénbázist oxidatív hőkezeléssel eltávolítjuk. A réteges szerkezet többféle lehetőséget kínál hierarchikus pórusrendszerű anyagok előállítására. Az MCM-22 prekursor rétegeinek szeparálásával, azaz az anyag delaminálásával, és a delaminált anyag hőkezelésével nanoméretű lapkákból álló ITQ-2 nevű zeolitot lehet előállítani. Az MCM-22 prekursor rétegeket SiO_2 pillérek beépítésével nanométeres távolságban sikerült egymáshoz rögzíteni (A kapott anyag neve MCM-36). A közelmúltban azzal foglalkoztunk, hogy a mikropórusos MCM-22 zeolit és a mezopórusos MCM-41 anyagból hierarchikus pórusrendszerű katalizátor készítményt állítsunk elő. Kutatási célunk az volt, hogy a zeolit szerkezetből és a mezopórusos szerkezetből adódó előnyös tulajdonságokat ötvöző katalizátort állítsunk elő.⁷ Az MCM-22/MCM-41 kompozit katalizátort szénhidrogének átalakításban

vizsgáltuk. Aktivitását az MCM-22 aktivitásával vetettük össze.^{7,8} Jelen közleményben röviden beszámolunk az elért eredményekről.

A jelen tanulmány szerinti katalizátorok (Beta és MCM-22 zeolit) szemcséiben lejátszódó heptán hidrokonzverziós reakcióra a Thiele-modulusz rendre $\ll 3$, azaz a mérési eredmények reakciókinetikailag értelmezhetők.

A redoxi- és fém-típusú katalitikus centrumok kialakításának kézenfekvő első lépése a zeolit vázátöltést semlegesítő kationok, pl. Na^+ ionok, lecserélése átmeneti- vagy nemesfém ionokra. Az aktív alakulat az ioncserét követő oxidatív és/vagy redukzív kezelés során alakul ki. A hagyományos, szilárd-folyadék érintkezéssel lejátszott ioncserének hátrányos vonása, hogy egyensúlyra vezet, ezért az ioncsere többnyire nem teljes, a megmaradó oldat pedig nehezen kezelhető szennyvíz. A folyamatban többértékű átmenetifém ionok anionjai nem, nehezen, és többnyire csak részben cserélődnek a zeolítváz negatív töltésű oxidionjaira. A hagyományos oldatos ioncsere nehézségeit sok esetben el lehet kerülni, ha a fémet a fém alkalmas vegyületének és a zeolit alkalmas kationos formájának reagáltatásával visszük be a zeolitba. Teljes ioncsere akkor játszódik le, ha a fém anionjából és a zeolit kationjából olyan vegyület képződik, mely a reakciókörülmények között illékony és el tud távozni a reakció rendszerből. Felismertük, hogy magasabb hőmérsékleten ioncserére vezető reakciót tudunk kiváltani zero vegyértékű indium (In^0) és H-zeolit illetve indium (III)-oxid és H-zeolit között, ha a szilárd anyagok keverékét N_2 vagy $\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}$ (OSSIE) illetve H_2 áramban (RSSIE) reagáltatjuk. (OSSIE = Oxidative Solid State Ion Exchange; RSSIE = Reductive Solid State Ion Exchange) A felismerés lehetővé tette, hogy irányított módon In,H-zeolit katalizátorokat állítsunk elő NO szelektív katalitikus redukálására (NO-SCR) metán redukálószerrel. A kobalt-oxiddal promoveált In,H-ZSM-5 zeolitok voltak a reakció igazán aktív katalizátorai. Közelmúltban elért kutatási eredményeinkre támaszkodva áttekintjük az RSSIE folyamatát,⁹ valamint az indium és a kobalt szerepét a heterogén katalitikus NO-SCR reakció kiváltásában.¹⁰⁻¹²

2. Bórral izomorfán szubsztituált Beta (BEA) zeolit

2.1. A Beta zeolit

A Beta zeolit nagy szilícium tartalmú zeolit ($\text{Si}/\text{Al} > 3$), melynek pórusnyílásait 12-tagú gyűrűk határolják. A pórusméretnél kisebb molekulák számára a háromdimenziós összekapcsolódó csatornarendszer minden térirányban átjárható. A Beta zeolitot két polimorf szerkezet együttese alkotja. A polimorf szerkezetek kétdimenziós rétegek, melyek a zeolitban véletlenszerűen egymásra rétegződve fordulnak elő. Az polimorf szerkezetek egymásra épülése két térirányban nincs lényeges hatással a pórusméretre. A rétegekre merőleges térirányban a pórusok tekervényesebbek, de átjárhatóak. A Beta zeolitok először kőolajpárlatok paraffin mentesítő katalizátoraként kerültek a petrokémiai ipar érdeklődésének homlokterébe. Az üzemanyagok hidegfolyási tulajdonságainak javítására a paraffin tartalom csökkentésénél előnyösebb eljárás az egyenes láncú szénhidrogének elágazó szénláncúvá konvertálása katalitikus hidroizomerizációval. Az elágazó

szénláncú paraffinok koncentrációjának növelésével növelni lehet a benzín oktánszámát. A bifunkciós Pt/H-Beta katalizátor aktívabb és nagyobb izomerizációs szelektivitású hidrokonzverziós katalizátornak bizonyult, mint a széleskörűen használt zeolitkatalizátor, a Pt/H-mordenit. A mordenit és a Beta zeolit pórusnyílásait egyaránt 12-tagú gyűrűk határolják. A két szerkezet közötti lényeges különbség, hogy a mordenit pórusrendszere kétdimenziós, míg a Beta zeolit háromdimenziós. A szénhidrogén reaktánsok tartózkodási ideje a Beta zeolit pórusrendszerben valószínűsíthetően rövidebb, mint a mordenitében, ami a paraffin krakkolóással szemben az izomerizálódásnak kedvez. Ugyanakkor tisztában kell legyünk azzal, hogy az izomerizációs/krakkolási szelektivitást nem kizárólag a zeolit pórusszerkezete befolyásolja, hanem meghatározó módon függ a katalizátor savasságától, hidrogénező/dehidrogénező aktivitásától és a reakciókörülményektől. A hidrokonzverziós szelektivitást, a Beta zeolit kedvező szerkezeti tulajdonságaira építve, katalizátorkészítés során a zeolit savas tulajdonságainak beállításával lehet optimalizálni. Ennek egyik lehetséges módja a szilícium T-atomok izomorf helyettesítése Al atomtól eltérő atommal. A zeolitváz összetétele mellett a savasságot a zeolit rácsszerkezet zeolitvázon kívüli összetevői, elsősorban a váztöltést kompenzáló kationok befolyásolják.

2.2. A BEA szerkezetű anyagok szintézise és tulajdonságai

Mihályi és mtsai.^{4,5} felismerték, hogy szintetikus, alumínium-tartalmú magadiit rétegszilikátot, melyben a rétegek negatív töltését rétegek közötti Na⁺ kationok kompenzálták (Na-[Al]MAG) tetraetil-ammónium-hidroxid (TEAOH) szerkezet irányító vegyület jelenlétében 125-130 °C-on, csaknem száraz, szilárd fázisban Beta zeolittá ([Al]Beta) lehet átkristályosítani. Az átkristályosítás előtt az Na-[Al]MAG készítményt TEAOH-val impregnálták, majd szárították és porították. Megállapították, hogy a magadiit szilárd fázisú átkristályosodása Beta zeolittá rétegenként történik, anélkül, hogy a magadiiton és a zeoliton kívül átmeneti kristályos vagy amorf fázisok keletkeznének. Bórtartalmú zeolit készítményt ([B,Al]Beta) úgy állítottak elő, hogy szárítás előtt az Na-[Al]MAG anyagot nemcsak TEAOH-val, hanem nátrium-tetraboráttal (Na₂B₄O₇) is elkeverték. Összehasonlítás céljából alumíniumot nem tartalmazó [B]Beta zeolit anyagot is készítettek hagyományos, hidrotermális szintézissel.⁸

Mielőtt a bifunkciós, bórtartalmú Beta katalizátorok készítéséről szólnánk, érdemes a [B]Beta zeolitok tulajdonságait Mihályi és mtsai.^{4,5} eredményei alapján röviden áttekinteni. A bórt tetraéderes koordinációban tartalmazó boroszilikát váz negatív váztöltését hidroxónium-ionok (H-[B]Beta), vagy más kationok kompenzálhatják. A H-[B]Beta zeolitban a B-O-Si kötések könnyen hidrolizálódnak - a bór vízzel kioldható a vázból. A hidroxónium-iontól különböző kationok a [B]Beta zeolitot vizes közegben is stabilizálják. A H-[B]Beta zeolit dehidratálásakor trigonálisan koordinált bór (B(OSi₃)) és gyenge sav szilanol csoportok (Si-OH) keletkeznek. Érdekes megállapítás, hogy a [B,Al]Beta zeolitban a tetraéderesen koordinált alumíniumhoz tartozó savas helyek sűrűsége ugyanolyan, mint az [Al]Beta zeolit savas alakulatainak sűrűsége.

A hidrogénező/dehidrogénező fém funkciót a heptán hidrokonzverziós reakcióhoz a katalizátorokban kialakított nikkell részecskék szolgáltatták. A nikkelt hagyományos ioncserével vitték be a Beta készítménybe nikkell-acetát oldatból. Az ioncserélt készítményt kalcinálták, majd hidrogénes redukálással nikkell fémrészecskéket hoztak létre, rendszerint *in situ* a katalitikus reaktorban, közvetlenül a reakció vizsgálata előtt. Hogy a bór hidrolízisé az ioncsere során biztosan elkerüljék nátrium- vagy ammónium-formából indultak ki. Az ammónium forma hőkezeléskor illetve a Ni-forma hidrogénes redukációjakor Brönsted sav hidroxilcsoportok alakultak ki. (Hidrogénes redukációkor a ráctöltés kompenzálásának szerepét a nikkell ionoktól savas karakterű protonok veszik át.) A nátrium ionos formából a nikkell-acetátos ioncsere és a kalcinálás során alig képződik savas alakulat. Hidrogénes redukáláskor viszont elkerülhetetlen, hogy a váztöltést kompenzáló, nikkell ionokkal egyenértékű mennyiségben Brönsted sav alakulatok képződjenek.

2.3. A heptán hidrokonzverziója

Olyan reakció körülmények között, ahol az Al-tartalmú Ni/Beta készítmények heptán izomerizációban és krakkolásban aktivitást mutattak, a Ni/H-[B]Beta katalizátoron kizárólag a heptán hidrogenolízise játszódott le. A konzekutív hidrogenolízis folyamat fő termékei a hexán és metán voltak.

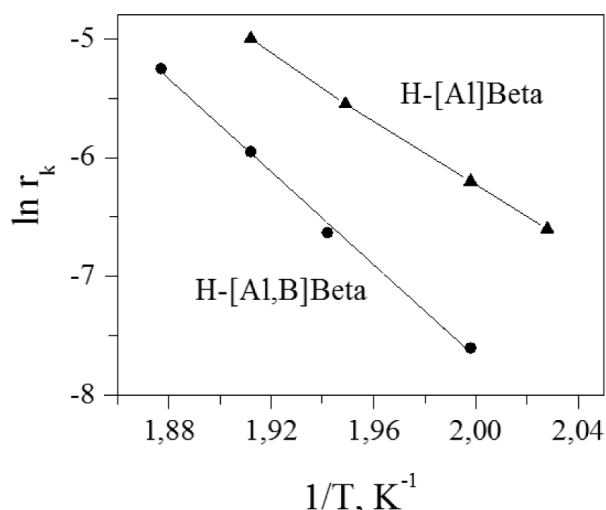
1. Táblázat. A katalizátorok jellemzői és aktivitása heptán hidrokonzverziójában 553 K-en és 0,5 MPa nyomáson.

Jellemző	Katalizátor	
	Ni/H,Na-[Al]Beta	Ni,H-[Al,B]Beta
OH/Al/B, mmol/g	0,94/1,16/-	0,86/0,90/0,29
Ni/OH	0,60	0,55
Téridő, h	0,25	0,73
Konzverzió, tömeg %	61,8	69,2
Hozamok, tömeg %		
C1	0,2	0,9
C3	12,2	9,0
C4	12,6	9,0
C6	0,2	0,9
i-C7	41,5	52,6

Megjegyzés: C2 és C5 termék nem volt.

A Ni/H-[B]Beta katalizátor aktivitásától eltérően a T-atomként alumíniumot vagy alumíniumot és bórt tartalmazó hidrokonzverziós katalizátorokon a heptán fő reakciója a hidroizomerizáció és a hidrokrakkolás volt. A katalizátorok fő jellemzőit az 1. Táblázatban foglaljuk össze. A bórt is tartalmazó katalizátor nagyobb aktivitása elsősorban nagyobb C7 izomerizációs hozamban és szelektivitásban realizálódott. A hidrogenolízis (C1 + C6) nagyobb, a krakkolódás (C3 + C4) pedig kisebb volt, mint a bórt nem tartalmazó katalizátoron.⁵

A különböző hőmérsékleteken mért heptán konzverziós görbékből kezdeti reakciósebességeket lehetett meghatározni. Az így kapott adatok Arrhenius ábrázolását



1. Ábra. A kezdeti reakciósebesség (r_k , $\mu\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{kat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) hőmérséklet-függése Arrhenius ábrázolásban.

az 1. Ábrán mutatjuk be. Az egyenesek meredekségéből számítható a reakció látszólagos aktiválási energiája (E_1). Az Ni/H,Na-[Al]Beta és az Ni,H-[Al,B]Beta katalizátorokra az aktiválási energia 119 illetve 160 kJ/mol. Az aktiválási energiában mutatkozó eltérés meglepő, hiszen az izomerizációs és krakk reakciók a két katalizátor azonos saverősségű Brønsted sav alakulatain kellett lejátszódnak. A heterogén katalitikus reakció sebessége a reaktáns felületi borítottságával arányos. Amennyiben a sebességet a reaktáns parciális nyomásának függvényében akarjuk megadni, a reakciósebesség és a parciális nyomás közötti arányossági tényező, a legegyszerűbb esetben, a reakció sebességi állandó és az adszorpciós egyensúlyi állandó szorzata. Ebből következik, hogy E_1 a valódi aktiválási energia (E_v) és az adszorpciós hő (Q_0) összegének adódik.

$$E_1 = E_v + Q_0 \quad (3)$$

Adszorpciós izoszterákból meg lehet határozni az izoszter adszorpciós hő függését a borítottságtól. Egyszerűbb a helyzet, ha a reakció körülményei között a katalizátor heptán borítottsága a heptán parciális nyomással arányos (Henry tartomány). A Henry állandó, mely az adszorpciós izoterma kezdeti lineáris szakaszának meredekségeként kapható meg egyenlő az adszorpciós egyensúlyi állandóval. A van't Hoff egyenlet lehetővé teszi, hogy az adszorpciós egyensúlyi állandó hőmérsékletfüggéséből meghatározzuk a kis borítottságokhoz tartozó adszorpciós hőt (Q_0). A heptán konverzió hőmérsékletén, aktív katalizátoron, nem lehet heptán adszorpciós izotermát mérni. Mihályi és mtsai.⁵ azt a megoldást választották, hogy nikkelt nem tartalmazó készítménnyel és olyan hőmérsékleteken határoztak meg adszorpciós izotermákat, melyek közel vannak a reakció hőmérsékletéhez, de melyeken reakció még biztosan nem játszódik le.

Mivel az adszorpciós hő hőmérsékletfüggése nem lehet jelentős, a van't Hoff egyenletből kapott Q_0 jó közelítéssel megadja a látszólagos aktiválási energiában foglalt Q_0 adszorpciós hőt. A H-[Al]Beta és a H-[Al,B]Beta katalizátorokra az adszorpciós hő -78 illetve -45 kJ/mol. A (3) egyenletből következik, hogy a valódi aktiválási energia a két katalizátoron 197 illetve 205 kJ/mol, azaz olyan közeli értékek, melyek azonos aktív helyeken lejátszódnak

reakcióra várhatók. Az eredmények azt valószínűsítik, hogy az izomerizációs aktivitás szignifikáns megnövekedése bór beépítésének hatására a Beta zeolit adszorpciós tulajdonságainak megváltozására vezethető vissza.

3. Hierarchikus szerkezetű zeolitkatalizátorok

A hierarchikus pórus szerkezetű zeolitkatalizátorokban a zeolit aktív centrumainak környezetében található mezopórusok gyors anyagtranszportot biztosítanak, mind a reaktáns molekulák mind a képződő termékek számára. Ennek következtében, egyes katalitikus folyamatokban, a mezopórusokat nem tartalmazó katalizátor aktivitásához képest a megfelelő, hierarchikus pórusrendszerű katalizátor aktivitása nagyobb és szelektivitása is más lehet. A továbbiakban a mikro/mezopórusos MCM-22/MCM-41 kompozit katalizátorok heptán hidrokonzverziójában, toluol diszproporcionálódásában és 1,2,4-trimetil-benzol átalakításában mutatott viselkedését tárgyaljuk.

3.1. Az MCM-22 zeolit

Az MCM-22 nagy szilícium-tartalmú zeolitot (Si/Al = 12-100), a "második generációs" zeolitokra jellemzően, szerkezetirányító N-bázis (hexametilénimin) jelenlétében állítják elő. Szintézisét 1990-ben szabadalmaztatta az ExxonMobil Co. Öt évvel később már ipari alkalmazására is sor került. Az MCM-22 zeolit az etil-benzol (Mobil-Badger EBMax technológia) és a kumul (Rayteon) szintézisének nagyipari katalizátora.

Az MCM-22 zeolitban 10- és 12-tagú gyűrű által határolt nyílású pórusok vannak, ezért a közepes és a tágpórusú zeolitok csoportjába tartozik. Háromféle pórus szeli át a kristályokat. (i) A prekursor kb. 2,5 nm vastagságú rétegeiben kétdimenziós szinuszos 10-tagú gyűrű által határolt pórusnyílású (0,40 nm x 0,59 nm) csatornarendszer fut, a rétegek külső felületén pedig 12-tagú gyűrű által határolt nyílású (0,71 nm átmérőjű és 0,70 nm mélységű) kelyhek (zsebek) található. (ii) Hőkezeléskor az egymással szemben elhelyezkedő kelyhek Si-O-Si kötésekkel összekapcsolódnak és így 12-tagú gyűrűnek megfelelő keresztmetszetű (0,71 nm x 0,71 nm) 1,82 nm hosszúságú üregek alakulnak ki, melyek bejáratát azonban szűkebb, 10-tagú gyűrű határolja. A nagyüregek és a szinuszos csatornarendszer között nincs közvetlen átjárás. (iii) A hőkezelt zeolit kristályainak külső felületén található kelyhekben az aktív centrumok a reaktáns számára könnyen hozzáférhetőek és a képződő termék is könnyen távozik a felületről.

3.2. MCM-22/MCM-41 kompozit

Delaminált, réteges szerkezetű MCM-22 prekursorból (dIMCM-22) és MCM-41 típusú mezopórusos szilícium-dioxidból hierarchikus pórusrendszerű anyagokat szintetizáltunk.^{7,9} Az MCM-22/MCM-41 kompozit katalizátorok kialakításával az volt a célunk, hogy a mikropórusos MCM-22 zeolitkristályokat MCM-41 típusú mezopórusok szeljük át, melyben gyorsabb az anyagtranszport (nagyobb D_{eff}), miközben rövidül a zeolitban a mikropórusos diffúziós úthossz (kisebb L). Kétlépéses, az egyes lépésekben más-más templátot alkalmazó szintézismódszert dolgoztunk ki.

Az első lépésben az MCM-22 zeolit prekursorának egyedi rétegeit tetrapropil-ammónium-hidroxid és cetil-trimetil-ammónium-bromid (CTMABr) segítségével eltávolítottuk egymástól, azaz a zeolit prekuzort delamináltuk. A második lépésben az MCM-22 rétegek közé további szilíciumforrás, és CTMABr hozzáadása után, hidrotermális körülmények között MCM-41 szerkezetű mezopórusos SiO_2 -ot szintetizáltunk.

Megállapítottuk, hogy delaminálás hatására a kristálytani c-irányú rendezettség lecsökken. A prekuzor zeolitos rétegei megőrződtek, duzzasztáskor csak kis mértékben váltak amorffá. A delaminált, majd kalcinált mintánk szerkezete inkább hasonlít a c-irányban rendezetlenséget mutató, réteges szerkezetű MCM-56 zeolithoz, mint a „kártyavár” szerkezetű ITQ-2 zeolithoz. Ezt alátámasztja, hogy a diffraktogramokban a (*hkl*) Miller-indexű vonalak intenzitása alig változott, míg az (*101*) és (*102*) vonalak kiszélesedtek, intenzitásuk pedig lecsökkent. Erre utal továbbá a N_2 adszorpciós izotermákból számolt fajlagos felület és a mikropórus térfogat csökkenése is az MCM-22 zeolit megfelelő jellemzőihez képest. A kémiai elemzések azt mutatták, hogy lúgos kezeléskor az MCM-22 prekuzor szilícium tartalma is lecsökkent. Az MCM-22 prekuzor delaminálhatósága nagymértékben függ a kristallit mérettől. A kis kristályos (~0,5 x 0,5 x 0,1 μm) MCM-22 prekuzor rétegei, a kevesebb rétegek közötti kötés miatt könnyebben eltávolíthatóak egymástól. Igazoltuk azt is, hogy a kis kristályos, delaminált zeolit prekuzor gátolja a mezopórusos MCM-41 összetevő képződését.

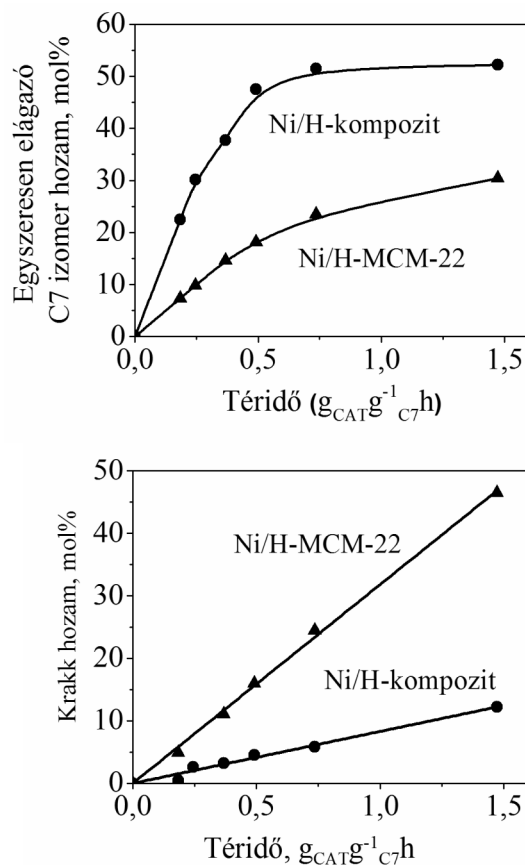
Az MCM-22/MCM-41 kompozit anyagban a vázalumínium egy része hármass koordinációjú. Az enyhén lúgos közegű delamináláskor, és a mezopórusos összetevő szintézise során a zeolitban az alumínium tetraéderes környezete megsérülhet, ami a Brönsted savasság csökkenésével jár. ^{27}Al -MS-NMR spektroszkópiával kimutattuk, hogy a tetraéderes Al atom kémiai környezete főképp delamináláskor megváltozik, és trigonális Al atomok alakulnak ki. Megállapítottuk, hogy a vázhoz tartozó trigonális Al atom koordinációja NH_4^+ ion koordinálódásával tetraéderessé alakulhat, ezért NH_4^+ tartalom nagyobb, mint a delaminált minták tényleges Brönsted savassága. Az NH_4^+ ioncsere kapacitás nem volt párhuzamba állítható a katalitikus tulajdonságokkal. Valós képet kaptunk a savasságról, ha a minták H-formájának bázis adszorpciós tulajdonságait jellemeztük infravörös spektroszkópiai módszerrel. Piridin adszorpciós vizsgálataink arra utaltak, hogy delamináláskor a Brönsted-centrumok száma csökkent a mintában, a Lewis-centrumok pedig megnőtt.^{7,9}

3.3. Heptán hidroizomerizáció

Sav és fém aktív centrumot tartalmazó, bifunkciós Ni/H-MCM-22/MCM-41 kompozit (Ni-kompozit) katalizátoron a heptán hidrokonverzióját tanulmányoztuk.⁷

A klasszikus mechanizmus szerint bifunkciós katalizátoron a heptán átalakulása az karbéniumion közti terméken keresztül játszódik le. A katalizátor hidrogénező/dehidrogénező funkciója heptán-heptén egyensúlyt tart fenn. A karbéniumion a savas funkciós csoportokon képződik. Hidrogén jelenlétében a kokszolódás visszatorol. A molekuláris

hidrogén a parciális nyomás növelésével inhibitoriként működhet, úgy, hogy eltolja a heptán-heptén egyensúlyt a heptán felé, valamint verseng az aktív helyekért a karbéniumionokkal és a hepténnel. A termék szelektivitást döntően a felületi karbéniumion tartózkodási ideje határozza meg. Ha a karbéniumion élettartama rövid, akkor elsősorban izomerek képződnek, ha hosszabb a tartózkodási idő, akkor, pedig a krakktermékek hozama a nagyobb.



2. Ábra. A heptán hidrokonverzió hozama 240°C-on, 0,7 MPa nyomáson a tér idő függvényében. Kis tér időnél a lineáris szakasz meredeksége megadja a reakció kezdeti sebességét. A krakk hozamot a < C7 termékek összesített mólszámával adjuk meg.

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

A hierarchikus pórus szerkezetű anyagok szintetizálásával az volt a célunk, hogy mezopórusok kialakításával csökkentjük az alkilkarbéniumionok tartózkodási idejét a zeolit felületén, és ezáltal növeljük az izomerizációs szelektivitást. A kompozit katalizátoron nő a heptán izomer termékek képződési sebessége, miközben csökken a krakktermékek képződési sebessége (2. Ábra).

A Ni-kompozit katalizátoron tapasztalt nagyobb heptán izomer szelektivitás a diffúzió szempontjából előnyösebb pórus szerkezetnek köszönhető. Az egyszerűen elágazó heptán izomerek a mezopórusokon keresztül gyorsan, még

mielőtt krakkolódna, el tudják hagyni az aktív katalizátor szemcséket. Meg kell jegyeznünk, hogy ennek következtében a többszörös elágazást tartalmazó heptán izomerek hozama alacsonyabb a kompoziton, mint a kiindulási zeoliton.

3.4. Aromás vegyületek átalakítása

A H-formájú kompozitok katalitikus viselkedését a toluol diszproporcionálódásában és az 1,2,4-trimetil-benzol (1,2,4-TMB) átalakításában is tanulmányoztuk.⁹ Más volt az MCM-22 zeolit a kompozit katalizátor diszproporcionáló aktivitása. A toluol diszproporcionálódás benzollá és xilollá bimolekuláris reakciómechanizmus szerint történik egy viszonylag nagyméretű difenil-metán típusú köztitermeken keresztül. MCM-22 zeoliton a diszproporcionálódás elsődlegesen a nagyüregben játszódik le, ahol a legerősebb savas helyek találhatók és van elegendő tér a köztitermék képződéséhez. A nagyüregből a 10-tagú gyűrűk által határolt pórusokon keresztül csak a p-xilol tudott távozni. Az elsődleges termék p-xilol izomerizálódása zeolit felületi kelyheiben játszódott le.

A reakcióban az MCM-22/MCM41 kompozit katalizátor kevésbé volt aktív, mint az MCM-22 zeolit. Az aktivitás a Brønsted savassággal volt arányos. Delaminálással a zeolit prekursor egyedi rétegeit eltávolítottuk egymástól, ezért a hőkezelésekor nem alakult ki annyi nagyüreg, mint a nem delaminált prekursor hőkezelésekor. A lúgos delamináló kezeléskor kioldódó Si miatt az MCM-22 zeolitban új pórusrendszer jött létre. A szinuszos, 10-tagú gyűrű bejáratú csatornák átjárhatóvá váltak a nagyüregek felé, ami elősegítette a toluol és a termékek diffúzióját.

Az 1,2,4-TMB molekula átalakításában a kompozit aktivitása megegyezett a kiindulási zeolit aktivitásával. diszproporcionálódása viszont gyorsabb volt a kompozit katalizátoron, mint a kiindulási, vagy a delaminált zeoliton. Ez a mezopórusok jelenlétére utal, ami kedvez a nagyobb molekulák képződésének.

4. Redoxi centrumokat tartalmazó zeolitkatalizátorok

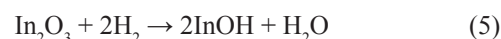
A redoxi centrumokat tartalmazó zeolit katalizátorok egyik kiemelkedően fontos alkalmazási területe a környezetvédelmi katalízis, azon belül a környezetre káros nitrogén-oxidok katalitikus ártalmatlanítása. Jelen munka az NO szelektív katalitikus redukálására vonatkozik metánnal (NO-SCR metánnal). A metán, mint redukáló szer olcsósága és könnyű hozzáférhetősége folytán előnyös, azonban nehéz aktiválhatósága miatt csak néhány fém, mint pl. a Pt, Pd, Co, Mn, Ni, Ga, és In alkalmas aktív hordozós katalizátor kialakítására. Az In-zeolitok aktivitása és szelektivitása viszonylag nagy. Az alábbiakban az In-zeolitok vizsgálatában elért eredményeinket foglaljuk össze.

4.1. Aktív In centrumok kialakulása zeolitokban

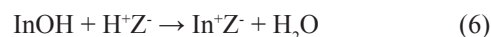
Zeolitikémiai kutatásunk fontos felismerése volt, hogy egyes többértékű fémek, így pl. az indium is, jól kontrollálhatóan vihetők be zeolitokba ún. redukzív szilárd fázisú ioncsere (RSSIE) alkalmazásával. A H-zeolit és az In_2O_3 között szilárd fázisban végbemenő folyamatot az alábbi bruttó reakcióegyenlettel lehet leírni:



ahol Z^- a zeolit váz egy negatív töltésű szegmensét jelöli. Kimutatható volt, hogy az indium In^+ kationként épül be a zeolitba és ekvivalens mennyiségű savas hidroxilcsoport protontját helyettesíti. A folyamat részlépései azonban jelentős mértékben vitatottak maradtak [lásd a 10. irodalmi helyet, és az abban hivatkozott munkákat]. Felvetődött, hogy az ioncsere In_2O redukált köztitermék és Brønsted sav H^+Z^- reakciójának eredménye, de az is, hogy közvetlenül az In_2O_3 és a H-zeolit között játszódik le $[\text{InO}]^+$ oxokationra vezető reakció és az In^+Z^- forma az $[\text{InO}]^+\text{Z}^-$ hidrogén redukciójával keletkezik. Utóbbi elképzelés könnyen cáfolható, mivel inert gázban az RSSIE reakció körülményeinél sokkal szigorúbb körülmények között is csak jelentéktelen mértékű ioncsere érhető el. Sokkal valószínűbb tehát, hogy az ioncsere első lépése redukció, amelyben valamilyen illékony köztitermék képződik. Az is valószínűtlen, hogy ez a köztitermék a korábbi elképzelés szerinti In_2O lenne, mivel annak gőznyomása az ioncsere reakció hőmérsékletén elenyésző. Vizsgálataink eredményei arra engedtek következtetni, hogy ez a redukált köztitermék az In_2O_3 részleges redukciójával keletkező InOH, ami valóban illékony köztitermék:



Az illékony InOH könnyen be tud hatolni a zeolit csatornáiba, ahol a zeolit Brønsted centrumaival gyors savbázis reakcióban In^+ centrumokat képez:



Kimutattuk, hogy az ioncsere víztartalmú inert gázamban, fémes állapotú indiummal is lejátszódhat oly módon, hogy az első lépésben ugyancsak InOH köztitermék keletkezik:



Ezt követően pedig az ioncsere a (6) egyenlet szerint játszódik le. Mivel a fém indiumnak az első lépésben oxidálódni kell, ezt az ioncsere folyamatot oxidatív szilárd fázisú ioncsere (OSSIE) nevezzük. Az OSSIE reakció mellett vízgőzzel mellékreakciók játszódhatnak le, amelyekben az In^0 -ból $\text{In}(\text{OH})_3$, illetve $\text{InO}(\text{OH})$ is keletkezhet. Ezért az In-zeolitok előállítására előnyösen a sokkal jobban kontrollálható RSSIE módszert célszerű alkalmazni.

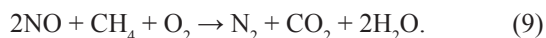
Az RSSIE módszerrel előállított In-zeolitokban az In^+ kationok oxigénnel viszonylag könnyen oxidálhatók.^{10,11}



Az oxidáció során +3 oxidációs állapotú indiumot tartalmazó oxokation alakul ki, miközben a kompenzáló kation nettó töltése nem változik. Az oxidáció hőmérséklete függ az In^+ centrumok sűrűségétől és 150 – 400 °C között változhat.¹² Nitrogén-oxiddal viszont már 100 – 200 °C között végbemegy, NO_2 -vel pedig már szobahőmérsékleten is lejátszódik. Az $\text{In}^+ \rightarrow [\text{InO}]^+$ átmenet az NO-SCR reakcióban az aktív helyek regenerálásához szükséges lépés (lásd lentebb). Nem előnyös azonban, ha ez molekuláris oxigénnel is könnyen lejátszódik, mivel ekkor az oxigén aktiválódása révén az O_2 hatékonyan tud versenyezni a NO-val a metán oxidációjában, ami a redukálószer elfogyásához vezethet.¹³

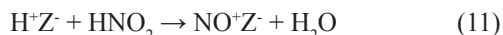
4.2. NO-SCR reakció metánnal In-zeolitokon

Az NO-SCR metán redukálószerrel az alábbi bruttó egyenlettel írható le:

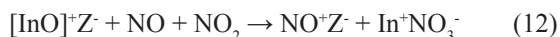


Az In-zeolitok reakcióban mutatott aktivitását $[\text{InO}]^+$ aktív centrumoknak tulajdonítják. A reakció mechanizmusának részletei, amelyek ismerete hatékonyabb katalizátorok kifejlesztését nagyban elősegítené, kevésbé ismertek. A javasolt mechanizmusok abban megegyeznek, hogy az NO reaktáns legalább egy hányadának, gázfázisban, vagy a katalizátor felületén először NO_2 -vé kell oxidálnia. Az NO_2 -ből keletkeznek azok a felületi NO_x ($x=2$ vagy 3) képződmények, melyek a metánnal reagálni tudnak. Nem világos, hogy az In-zeolitokon mi az aktív felületi NO_x , és hogyan keletkezik. Keletkezését egyszerűen NO_2 kemisorpcióként írják le, amely során az $[\text{InO}]^+$ centrumokon NO_2^- és NO_3^- felületi képződmények alakulnak ki. Kérdéses azonban, hogy felületi átalakulások során hogyan marad meg a zeolitrács elektromos semlegessége. A reakció körülményei között végzett ún. *operando* DRIFTS (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy) vizsgálatainkkal a fenti kérdésekre kerestünk és kaptunk választ.¹⁰

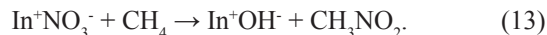
Az In-zeolitot a reakció hőmérsékletén (300-500 °C) NO/O_2 eleggyel (4000 ppm $\text{NO}/2\%$ O_2/He) érintkeztetve két folyamatot tudtunk megkülönböztetni. Az egyik folyamat a zeolit Brönsted-savas centrumain játszódik le:



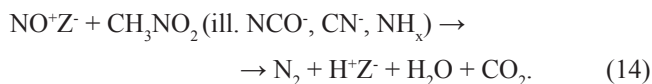
Fenti, kétlépéses folyamatban két Brönsted-savas hely megszűnése mellett nitrozónium ionok képződnek és víz.¹⁴ Kimutattuk, hogy $[\text{InO}]^+\text{Z}^-$ hasonló reakciójában NO^+ és InNO_3 keletkezik:



A (10) – (12) egyenletek szerinti felületi képződmények reakcióképességét metánnal oly módon vizsgáltuk, hogy egy katalizátorral érintkeztetett NO/O_2 gázáramot $\text{CH}_4/\text{NO}/\text{O}_2$ gázáramra (4000 ppm $\text{CH}_4/4000$ ppm $\text{NO}/2\%$ O_2/He) cseréltük és nyomon követtük az katalizátor DRIFT spektrumának alakulását. Eredményeink arra engedtek következtetni, hogy a metán aktiválódása az indium centrumokhoz kötődő felületi nitrát képződményeken megy végbe. A Brönsted-centrumokon kialakult NO^+ képződmények önmagukban nem reagálnak metánnal, azaz a H-zeolitok a reakcióban inaktívak. Az NO/O_2 elegyből az In-zeolit felületén kialakult nitrát képződmény viszont reagál metánnal, miközben az SCR reakció lezajlását a termékegyben megjelenő N_2 és CO_2 egyértelműen jelzi (ez utóbbiak keletkezését a DRIFTS reaktor cella kimenetéhez csatlakoztatott tömegspektrométerrel detektáltuk). Feltételezésünk szerint az aktív nitrát képződmény képes a metánból hidrogént lehasítani, miközben valószínűleg nitrometán intermedier keletkezik:



Eddigi ismereteink szerint a nitrometán köztitermék gyorsan továbbalakul izocianát-, nitril-, vagy NH_x felületi képződmények kialakulása közben, ezért nem kimutatható. Utóbbi képződmények gázfázisú NO -val, vagy NO_2 -vel lejátszódó reakciója végül N_2 képződéshez vezet. Bizonyítékok szólnak amellett, hogy N_2 keletkezése csak két olyan felületi képződményből játszódhat le, ahol az egyik +3, míg a másik -3 formális oxidációs állapotú nitrogén atomot tartalmaz. Kizárható, hogy a fenti -3 formális oxidációs állapotú nitrogén atomot tartalmazó felületi köztitermékek gázfázisú NO -val vagy NO_2 -vel reagálva adnának nitrogént. Eredményeink arra utalnak, hogy az együtt képződő NO^+ és NO_3^- együtt is fogy a reakcióban, azaz a nitrozónium ionok – ha a metán aktiválási lépésben nem is – de a nitrogén képződéséhez vezető későbbi reakciólépésben részt vesznek. Valószínű, hogy a nitrogénképződéshez vezető reakcióban (NO-SCR metánnal) a +3 formális oxidációs állapotú nitrogén atomot tartalmazó NO^+ vesz részt:



A felületi nitrát és a metán között lejátszódó reakció után [(13) egyenlet] az aktív helynek regenerálnia kell. Ez legkönnyebben egy Brönsted sav hellyel reagálva mehet végbe [(6) egyenlet], azaz éppen úgy, ahogyan az In^+ centrumok az RSSIE folyamatban kialakulnak (lásd 4.1.). Az $[\text{InO}]^+$ aktív hely végül az In^+ oxidálódásával regenerálódik, amihez az oxidálószer NO , vagy NO_2 lehet:



Az NO_2 az NO-SCR reakció intermediere. A NO reaktánsnak az NO-SCR reakció egy lépésében oxidálnia kell. Az NO gázfázisban, szobahőmérsékleten molekuláris oxigénnel könnyen NO_2 -vé oxidálódik ($2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$), azonban a NO_2 képződés a hőmérséklet emelésével csökken és kb. 300 °C-on gyakorlatilag megszűnik. Ennek az oka, hogy a reakció N_2O_2 -re vezető elő-egyensúlyon keresztül játszódik le. ($\text{NO} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_2$; $\text{N}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$). Az NO-SCR reakció hőmérsékletén az NO gáz fázisban nem oxidálódik, oxidálódásához katalizátor szükséges. A H-zeolitok Brönsted-savas centrumai katalizálják az NO oxidációját NO_2 -vé (NO-COX reakció).

Az NO-SCR reakció sebesség meghatározó lépése a metán aktiválódása [(13) egyenlet]. Minél nagyobb az $\text{NO}^+/\text{NO}_3^-$ felületi képződmények keletkezéséhez vezető reakció [(12) egyenlet] sebessége, annál gyorsabbnak kell lennie a nitrogén képződésre vezető metán aktiválódásnak és az NO-SCR reakciónak. Az $\text{NO}^+/\text{NO}_3^-$ képződési sebességének növelését olyan promótorral érhetjük el, ami az NO_2 képződését, azaz az NO-COX reakciót gyorsítja. Ilyen a katalizátorba kis mennyiségben bevitt Co-oxid (előnyösen Co_3O_4 formában).^{12, 15} A promótor jelenlétében az NO-COX reakció nagyobb sebességgel játszódik le, mint a katalizátor Brönsted-savas helyein. Az NO_2 képződés felgyorsulása megnövelte a felületi nitrát képződés és metán aktiválódás sebességét.

Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozunk a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatalnak, hogy a KTIA_AIK_12-1-2012-0014 számú pályázati projekt támogatásával segítette jelen közlemény megszületését.

Hivatkozások

1. Rabo, J. A.; Pickert, P. E.; Stamires, D. N.; Boyle, J.E. *Actes Du Deuxieme Cong. Int. De Catal.* **1961**, 2055-2074.
2. Valyon, J. *Kémiai Közlemények* **1995**, *81*, 85-137.
3. Mihályi, R. M.; Szegedi, Á.; Lónyi, F. *In Silica and Silicates in Modern Catalysis*, Halász, I., Ed., Transword Research Network, Kerala, India, **2010**, 2013-255.
4. Mihályi, R. M.; Pál-Borbély, G.; Beyer, H.K.; Szegedi, Á.; Korányi, T. I. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2007**, *98*, 132-142.
5. Mihályi, R. M.; Lónyi, F.; Beyer, H.K.; Szegedi, Á.; Kollár, M.; Pál-Borbély, G.; Valyon, J. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2013**, *367*, 77-88.
6. Kollár, M.; Mihályi, R. M.; Valyon, J. *In Silica and Silicates in Modern Catalysis*, Halász, I., Ed., Transword Research Network, Kerala, India, **2010**, 171-185.
7. Kollár, M.; Mihályi, R. M.; Pál-Borbély, G.; Valyon, J. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2007**, *99*, 37-46.
8. Taramasso, M.; Manara, G.; Fattore, V.; Notari, B. Patent FR 2429182, 1980.
9. Kollár, M.; Kolev, I.; Mihályi, R. M.; Mavradinova, V. *Appl. Catal. A: Gen.* **2011**, *393*, 39-70.
10. Solt, H.; Lónyi, F.; Mihályi, R. M.; Valyon, J.; Gutierrez, L. B.; Miro E. E. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 19423-19430.
11. Mihályi, R. M.; Schay, Z.; Szegedi, Á. *Catal. Today* **2009**, *143*, 253-260.
12. Lónyi, F.; Solt, H. E.; Valyon, J.; Boix, A.; Gutierrez, L. B. *Appl. Catal. B-Env.* **2012**, *117*, 212-223.
13. Lónyi, F.; Solt, H. E.; Valyon, J.; Decolatti, H.; Gutierrez, L. B.; Miró, E. *Appl. Catal. B* **2010**, *100*, 133-142.
14. Hadjiivanov, K.; Saussey, J.; Freysz, J. L.; Lavalley, J. C. *Catal. Lett.* **1998**, *52*, 103-108.
15. Lónyi, F.; Solt, H. E.; Valyon, J.; Boix, A.; Gutierrez, L. B. *J. Mol. Catal. A* **2011**, *345*, 75-80.

Zeolites and catalysis: synthesis, modification and reactions

Functional groups in the strong electrostatic field within micropores of zeolites and zeolite analogue materials are favorable to activate molecules for reactions. The crystalline structure and the composition of the zeolite, the texture of the catalyst, and the functional groups within the micropores have to be tailored to attain the best catalytic effect in a reaction.

This paper presents an example for the generation of Ni-containing bifunctional BEA structured catalysts for selective hydroisomerization of heptane. It is shown that adsorption, acidic, and catalytic properties of BEA material can be adjusted by isomorphic substitution of Si by Al and/or B T-atoms. The preparation containing B in the framework, but no Al, was inactive in hydroisomerization and cracking, but was active in hydrogenolysis. However, the boron component modified the adsorption properties of the active Al-containing catalysts and, thereby, promoted their hydroisomerization activity.

For reactants having hindered diffusivity in micropores hierarchically ordered micro/mesoporous structure is preferable, permitting rapid transport of the reactants and products within the crystallites of the active material. The present study describes the preparation and catalytic properties of an MCM-22/MCM-41

composite, having hierarchical pore structure. The MCM-22 is a zeolite, having layered structure. The material was delaminated and was admixed to the synthesis mixture of ordered mesoporous silica material MCM-41. In the obtained composite catalyst the mesoporous MCM-41 had mesopores for rapid molecular transport and kept the delaminated zeolite layers apart. Nickel-containing bifunctional catalyst was prepared from the composite material and tested in the hydroconversion of toluene, 1,2,4-trimethylbenzene and heptane. The hierarchical pore structure favored the formation of *i*-heptane and *p*-xylene, respectively.

The selective catalytic reduction of NO (NO-SCR) by methane requires redox type active centers in the zeolites. By solid state reductive ion exchange (SSRIE) In-zeolite catalysts were prepared from NH₄⁺ and H-zeolites. It was shown that in the presence of InO⁺ species NO⁺ and NO₃⁻ surface pair species were generated when the catalyst was contacted with NO/CH₄/O₂/He mixture. These species could react with methane to give N₂, CO₂, and H₂O. The active surface species were formed from NO and NO₂. The NO₂ was formed in the catalytic reaction of NO and O₂. Latter reaction was initiated by Brønsted acid sites of the catalyst or by promoters, such as Co-oxide, introduced in the In-zeolite catalyst to enhance its NO-SCR activity.