

## A „Hordozós zeolitmembránok előállítása, fizikai-kémiai jellemzése és katalitikus alkalmazása” című OTKA pályázat (68537K) zárójelentése

Pályázatunk alapvető célja az volt, hogy anyagtudományi ismereteinket bővítve, hosszabb távon megalapozzuk az elválasztási és katalitikus célokra felhasználható hordozós zeolitmembránok kifejlesztését. E cél érdekében tanulmányoztuk a zeolitmembrán szintézisét amorf szilíciumforrásból, valamint rétegszilikátokból kiindulva. Megteremtettük az infrastruktúrát a hordozós zeolitmembránok szintéziséhez, az áteresztő képességük vizsgálatához, valamint a szeparációs és a katalitikus kísérletekhez.

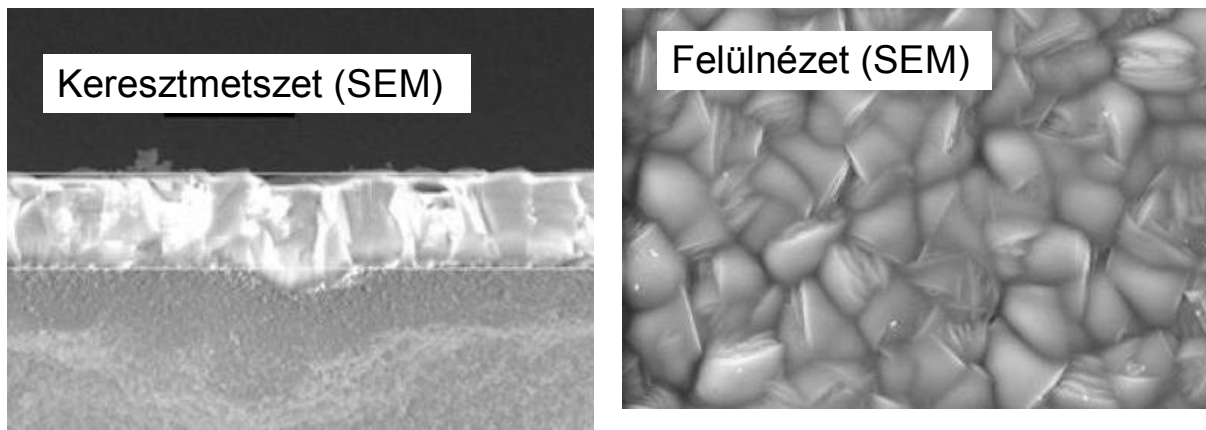
A munka során nagy áteresztő képességű (permeabilitású), termikusan stabil, nagy szelektivitású MFI szerkezetű zeolitmembránokat szintetizáltunk elhanyagolható diffúziós ellenállású, makropórusos  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  hordozón. Összefüggést kerestünk az *in-situ* módon előállított membrán mikroszerkezete, a membránt alkotó zeolit pórusmérete, savas centrumainak erőssége és a szeparációs, valamint katalitikus viselkedése között. A szintetizált zeolitmembránokat pervaporációs elválasztási eljárásban alkalmaztuk, valamint heterogén katalitikus reakcióban teszteltük. Továbbá újfajta módon, gőz fázisú anyagtranszport eljárással alakítottunk ki vékony, részben orientált MFI zeolitréteget makropórusos hordozón, magadiit rétegszilikátból.

Alapvetően kétféle zeolitmembrán előállítási módszer ismert, (i) az un. *in-situ* és (ii) a másodlagos növesztéses eljárás. (i) Az *in-situ* előállítás során a hordozót a szintézis keverékbe helyezik és zárt rendszerben, megfelelő körülmények (összetétel, hőmérséklet, autogén nyomás) között hidrotermálisan kezelik. A hordozó felületén a folyamatos zeolit réteg úgy alakul ki, hogy a felületen először zeoliticsírák képződnek, majd ezek tovább növekednek. A kristálygócok kialakulása és növekedése a szintézis oldatban is lejátszódik, s az ott képződött zeolitkristályok is beépülnek a zeolitrétegbe. A módszer hátránya, hogy a zeolit réteg vastagsága, a kristályok mérete és orientációja csak korlátozott mértékben befolyásolható. (ii) A másodlagos növesztési eljárás első lépésében 10-100 nm-es zeolit csírákat hoznak létre a hordozó felületén. Hidrotermális körülmények között a zeolitkristály-gócok (csírák) növekedésnek indulnak, és egybefüggő filmréteget képeznek a szubsztrátumon. Az eljárásban a csíráképződés, és a kristálynövekedés szétválik, így a zeolit membrán mikroszerkezete irányíthatóvá válik. A csírák kialakításához általában töményebb szintézis keverékre van

szükség, míg a növekedésnél hígabb elegyet használnak, hogy meggátolják a másodlagos göcképződést a szintéziselegyenben.

A szintézis után a zeolitokból a szerves templátot viszonylag magas hőmérsékleten (~500°C) hőbontással távolítják el inert atmoszférában, majd levegőben. A termikus bontást körültekintően kell végezni, hogy az összefüggő, kompakt zeolit bevonat ne sérüljön.

A kutatás első szakaszában a görögországi „Foundation for Research & Technology Hellas Institute of Chemical Engineering & High Temperature Chemical Processes” intézet munkatársaival együttműködve MFI zeolitmembránokat állítottunk elő közvetlen hidrotermális szintézissel és un. másodlagos növesztéssel, cső alakú, kereskedelmi forgalomban kapható (Haldenwagner, Alsint 99.7) porózus  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-hordozón. A másodlagos növesztési eljárás első lépésében a polírozott  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hordozó felületét ~100 nm nagyságú, megfelelő zeolit kristályokat tartalmazó vizes szuszpenzióval kezeltük. Ezt követően a zeolit csírákat tetrapropil-ammónium-hidroxid (TPAOH) vagy tetrapropil-ammónium-bromid (TPABr) szerkezetirányító templátmolekula jelenlétében, hidrotermális körülmények között növesztettük és így a hordozó külső felületén 5-100  $\mu$ m vastagságú összefüggő polikristályos zeolitréteget alakítottunk ki. A szintézis előrehaladását röntgendiffraktométerrel és pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) követtük nyomon (1. ábra).



1. Ábra.  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-hordozóra szintetizált, kb. 20  $\mu$ m vastagságú ZSM-5(Si/Al=100) membrán SEM felvételei

A szintetizált zeolitréteg vastagsága és a szintézis idő között lineáris összefüggést találtunk. (Pl. a 0.01 B(OH)<sub>3</sub> : 1 SiO<sub>2</sub> : 0.051 TPAOH : 22.5 H<sub>2</sub>O összetételű szintézis elegyből 135°C-on 12 óra után kb. 5  $\mu$ m vastagságú zeolitréteg alakult ki. A szintézis idővel (16, 20, és 24 h) a

polikristályos réteg vastagsága lineárisan nőtt (18, 40 50  $\mu\text{m}$ .) Különböző MFI szerkezetű zeolitokat és zeolit analóg anyagokat vizsgáltunk, mint pl. a kizárólag Si-ot tartalmazó MFI anyagot (szilikalit-1), valamint alumíniummal (ZSM-5 zeolit) bórral és vassal izomorfan szubsztituált változatait.

A membránréteg mikroszerkezetét, repedésmentességét oly módon ellenőriztük, hogy Wicke-Kallenbach típusú permeabilitás vizsgáló készülékben 50 és 200°C hőmérséklet tartományban meghatároztuk a fenti módon előállított membránok áteresztőképességét külön n-butánra, és izo-butánra, valamint 1:1 mólarányú keverékekre.

1. Táblázat. Ideális szelektivitás és szeparációs faktor a szintetizált membránokra

Minta	Si/Me arány	Egyedi komponens			Keverékek		
		I.S.	Hőm. (°C)	n-C <sub>4</sub> Fluxus mol/m <sup>2</sup> sec Pa	S.F.	Hőm. (°C)	n-C <sub>4</sub> Fluxus mol/m <sup>2</sup> sec Pa
[B]MFI	12.5	12.5	100	1.7E-8	68.7	100	1.31E-10
[Fe]MFI	100	-	-	-	19.3	150	4.92E-9
[Al]MFI	100	-	-	-	11.6	150	4.95E-9

A permeát és a retentát oldali fluxusok hányadosából képzett jellemzők, mint pl. az egyedi gázoknál az ideális szelektivitás (I.S.), a keveréknél a szeparációs faktor (S.F.), a hőmérséklet függvényében tipikusan változtak, 100°C-ig nőttek, majd a hőmérséklet további emelésével drasztikusan csökkentek. A viselkedés összhangban volt az irodalomban publikált eredményekkel.

Az általánosan alkalmazott, ún. *in-situ* és másodlagos növesztéses szintézismódszernél a hordozó felületén zeolitréteget alakítunk ki a Si- és az Al-prekurzorok vizes oldatából, a folyadék(gőz) fázisú szerkezetirányító szerves templát molekula (structure directing agent = SDA) jelenlétében, hidrotermális körülmények között. A módszer hátránya, hogy kristálygócok nemcsak a hordozó felületén képződnek, hanem az oldatban is (másodlagos csíráképződés), s így a membránréteg mikrostruktúrája kevésbé irányítható. Mint már említettük, a másodlagos növesztéses eljárással a zeolitcsírák képződése visszaszorítható a szintéziselegyen, de nem zárható ki teljes mértékben.

Azonban nem kell csíráképződéssel számolni abban az esetben, ha szilárd fázisú Si- és alumínium-forrásból indulunk ki. Ez az előnye a zeolitok és a zeolitmembránok ritkábban alkalmazott szintézismódjának, az ún. száraz gél átalakítási módszernek (dry gel conversion = DGC). A módszer lényege, hogy az amorf aluminoszilikát gél beszárítják, és a hidrotermális lépésben a száraz gél érintkeztetik az SDA gőzével, vagy pedig vízgőzzel. Az SDA gőzében

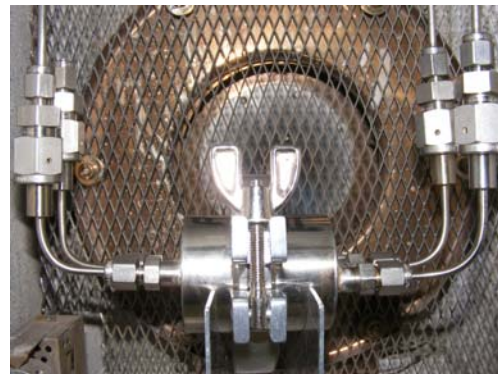
lejátszódó kristályosítást gőzfázisú anyagtranszporton alapuló eljárásnak (vapor-phase transport = VPT) nevezzük. A vízgőz jelenlétében végbemenő kristályosításnál (steam-assisted crystallization = SAC) a beszárított amorf szilikagél szerkezetirányító molekulát is tartalmaz, ezért csak vízgőz szükséges az átkristályosításhoz.

Kutatásunk célja az volt, hogy makropórusos  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  hordozón összefüggő zeolitréteget alakítsunk ki H-magadiit (H-MAG) rétegszilikát ( $\text{H}_4[\text{Si}_{14}\text{O}_{30}] \cdot 4.5 \text{H}_2\text{O}$ ) Si forrásból kiindulva. A száraz gél átalakítás mindkét módszerét, a VPT és a SAC eljárásokat alkalmaztuk a munkánk során. A módszerünk azért új és egyedi, mert Magadiit rétegszilikát prekursorból még nem szintetizáltak zeolitréteget hordozón.

Először saját készítésű  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  hordozóval dolgoztunk, majd pedig az Inocermic cégtől vásároltunk 25 mm átmérőjű, 2 mm vastagságú,  $2,5 \mu\text{m}$  átlagos pórusméretű  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  korongokat, melyeknek egyik oldalát szűkebb pórusú (100 nm) réteg fedte. A membránkutatásban elterjedt az aszimmetrikus pórusú korund hordozó alkalmazása, mert 100 nm-es pórusú réteg megakadályozza, hogy a zeolít-kristályok mélyen beépüljenek a hordozó makropórusaiba, ami az átteresztőképesség romlását eredményezné. Ezekhez a korongokhoz kialakítottunk egy  $200^\circ\text{C}$ -ig fűthető permeációs egységet, melyben  $\text{N}_2$  gázzal ellenőriztük a hordozó felületére szintetizált zeolitréteg folytonosságát (2. ábra).



A



B

2. Ábra. A korong alakú (átmérő:25 mm, vastagság:2 mm) hordozós membránok átteresztőképességének vizsgálatára kifejlesztett egység szétszerelt (A) állapotban és egy fűthető egységbe beszerelve (B)

Megoldottuk a korong alakú minták röntgendiffrakciós vizsgálatát. Erre a célra egy speciális mintatartót alakítottunk ki.

A zeolitokhoz hasonlóan, a rétegszilikátoknak is elsődleges építőelemei az oxigénatomokkal tetraédesen koordinált szilícium atomok. A rétegszilikátokban a tetraéderek közös oxigénatomokon keresztül úgy kapcsolódnak egymáshoz, hogy egyedi rétegek alakulnak ki. A monorétegekből felépülő kanemitben kizárólag  $Q_3$  Si atomok vannak, azaz a szilícium atomok másik három Si atomhoz kapcsolódnak oxigénatomokon keresztül és egy OH csoportot hordoznak. A magadiitban három elemi réteg alkot egy réteget, melyben  $Q_4$  típusú szilícium is megjelenik. A kristályban a rétegek nátrium kationokon keresztül kapcsolódnak egymáshoz. A rétegek közötti térben a Na ionok úgy helyezkednek el, hogy a szomszédos rétegek oxigénatomjaival koordinációs kötést létesítenek. Híg ásványi savakkal, ill. ammóniumionokkal a  $Na^+$ -ionok cserélhetők, ezáltal H-forma alakítható ki.

Kétlépéses szintézist dolgoztunk ki. Az első lépésben a magadiit rétegei közé az MFI zeolit szerkezet kialakításához szükséges szerkezetirányító templátmolekulát (tetrapropil-ammónium ionokat= TPA) építettünk be részben ioncsere, részben interkaláció útján. A templátmolekulával duzzasztott rétegszilikát (TPA-MAG) minden olyan komponenst tartalmazott, ami egy zeolit szintéziséhez szükséges. A következő lépésben a templát molekulával duzzasztott magadiitot MFI zeolittá kristályosítottuk, zárt rendszerben, 130-150 °C között autogén nyomás alatt. Ez tulajdonképpen az ún. vízgőz segítségével végbemenő (SAC) száraz gél átalakítási eljárásnak felel meg.

Ennek az újfajta membránszintézisnek a hagyományos hidrotermális zeolit szintézishez képest igen nagy előnye, hogy nem kell a templátot főlegben alkalmazni, rétegszilikátból kiindulva elegendő a zeolit pórusrendszerébe beépült templát mennyiséggel dolgozni. Az MFI zeolitnál 96 Si atomhoz 4 templát molekula szükséges, míg a hagyományos szintézisnél közel tízszeres TPA-hidroxiddal dolgoznak. A munka során vizes templátoldattal kezeltük a H-magadiitot. Az alkalmazott tetrapropil-ammónium hidroxid mennyiség elemi cellánként, azaz 14 Si atomra vonatkoztatva 1,2 mól volt. Ez a mennyiség ugyan több, kb. kétszerese az MFI szerkezet pórusrendszerébe beépült templát mennyiséghez képest, azonban jelentősen kevesebb, mint amit a hagyományos amorf szilikátokból kiinduló zeolit szintézisnél alkalmaznak. A kapott gél ultrahangos kezelésnek vetettük alá, hogy minél hatékonyabban szétváljanak egymástól a magadiit rétegei. Az ultrahangos kezelés után a gél 60°C-on beszárítottuk és röntgendiffrakciós vizsgálatokkal igazoltuk, hogy templát tartalmú magadiit rétegei közé beépült a tetrapropil-ammónium ion, ugyanis a bázistávolsága kb. 0,5-0,6 nm-rel megnőtt a H-formájú magadiit-hoz képest (1,25 nm). Erre a minta 001-es diffrakciós vonalának alacsonyabb  $2\theta$  értékek felé tolódásából következtettünk.

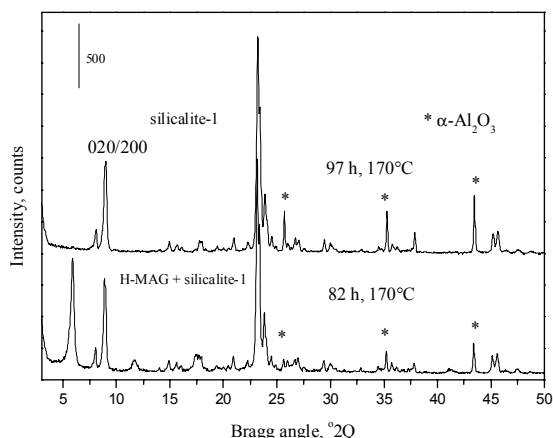
A fenti összetételű nedves TPA-MAG minta, hordozó nélkül 135°C-on autogén nyomás alatt

72 h alatt MFI szerkezetté alakult.

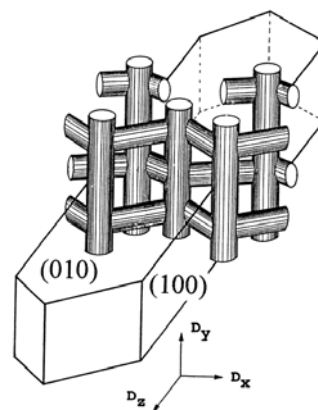
A kb. 12 mm átmérőjű, 1 mm vastagságú saját készítésű  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> korongok felületét adott mennyiségű magadiit géllal vontuk be, majd lezárt autoklávban, vízgőz atmoszférában, vagy TPAOH oldat jelenlétében autogén nyomás alatt, különböző hőmérsékleten 135, 150 °C kezeltük. A korongok felületén az MFI zeolit szerkezetet csak részben sikerült kialakítani a magadiitból. A részleges átalakulás oka, hogy a makropórusos hordozó felületén a Si forrás környezetében feltehetően nem áll rendelkezésre elegendő mennyiségű templát, mert a hordozó makropórusain keresztül eltávozik. Ez arra utal, hogy kevés az ioncserével és a szomszédos rétegek között koordinációs kötéssel kötött tetrapropil-ammónium ion. A diffraktogramok azt igazolták, hogy a magadiit kristály lapkái (3-5  $\mu$ m x 0,3-1  $\mu$ m) rendeződnek a hordozó felületén. A lapok hordozó felületével párhuzamosan helyezkednek el.

A gőzfázisú anyagtranszport (VPT) eljárásban az  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hordozóra feljuttatott magadiit(H-MAG) Si prekuzort teljes mértékben sikerült MFI zeolittá átkristályosítani n-propilamin SDA gőzében 170°C-on 97 h után (3. ábra). 100-800 nm közötti, 380-450 nm átlagos részecske méretű magadiit kristályokkal dolgoztunk, melyet többszöri ülepitéssel nyertünk a kiindulási max. 1,25  $\mu$ m-es nagyságú magadiit kristályokból. A magadiit kristályok méretét fényszóráson alapuló részecskeméret meghatározó módszerrel (dynamic light scattering = DLS) ellenőriztük. A hordozóra a magadiit kristályokat „spray-coating”, ill. „pore-plugging” eljárással vittük fel. A VPT eljárásban kulcsfontosságú hogy a Si prekuzor összefüggő réteget képezzen a hordozó felületén, valamint megfelelő vastagságú legyen, mert ez határozza meg a képződő zeolitréteg mikrostruktúráját. A SEM felvételek azt mutatták, hogy a szintetizált zeolit tartalmazott hosszúkás, koporsó alakú, rendezetlenül elhelyezkedő kristályokat, valamint 100-200 nm-es henger formájú kristályokat is. Ez utóbbiak jelenlétének tulajdonítható a 020/200 diffrakciós vonalak kiemelkedően nagy intenzitása az 100 reflexióhoz képest (3. ábra). Ez arra utal, hogy a szintetizált kristályok *b* vagy *a* irányban orientáltak.

A membránkutatásban nagy erővel dolgoznak a *b* irányban orientált zeolitréteg kialakításán. A 4. ábrán jól látható, hogy a membrán áteresztőképessége akkor a legnagyobb, ha az MFI kristályai *b* irányban orientáltak, mert az anyagtranszport az egyenes csatornákon keresztül valósul meg.



3. Ábra.  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  hordozón H-MAG átkristályosítása MFI zeolittá n-propil-amin gőzében.



4. Ábra. Az MFI pórusrendszerének elhelyezkedése a kristályban

Napjainkban vékony zeolitréteg kialakítása más területeken is fontos, megoldandó probléma. Zeolit filmeket használnak pl. kémiai érzékelőknél, bizonyos optikai-elektronikai alkalmazásoknál, elektromos szigeteléshez stb. Ebben az esetben a kristályok szoros illeszkedése nem olyan kulcsfontosságú, mint a membránoknál. Fontos természetesen az, hogy a zeolit kristályok jól tapadjanak a hordozó felületéhez.

Kutatási célunk volt továbbá az, hogy megvizsgáljuk az előállított zeolit membránokon pervaporációs és heterogén katalitikus viselkedését. Összefüggést kerestünk a membrán mikroszerkezete, a zeolit pórusmérete, savas centrumainak erőssége és a szeparációs, valamint katalitikus viselkedése között. Ezekhez a vizsgálatokhoz kialakítottunk egy olyan pervaporációs/katalitikus rendszert, amely alkalmas volt az *in-situ* módon előállított, cső alakú membránok tesztelésére átáramlásos üzemmódban szobahőmérséklet és  $300^\circ\text{C}$  közötti hőmérséklet tartományban. Lehetőség volt mind a retentát, mind a permeát oldal közvetlen analízisére egy lángionizációs detektorral ellátott gázkromatográfal (5. és 6. ábrák).

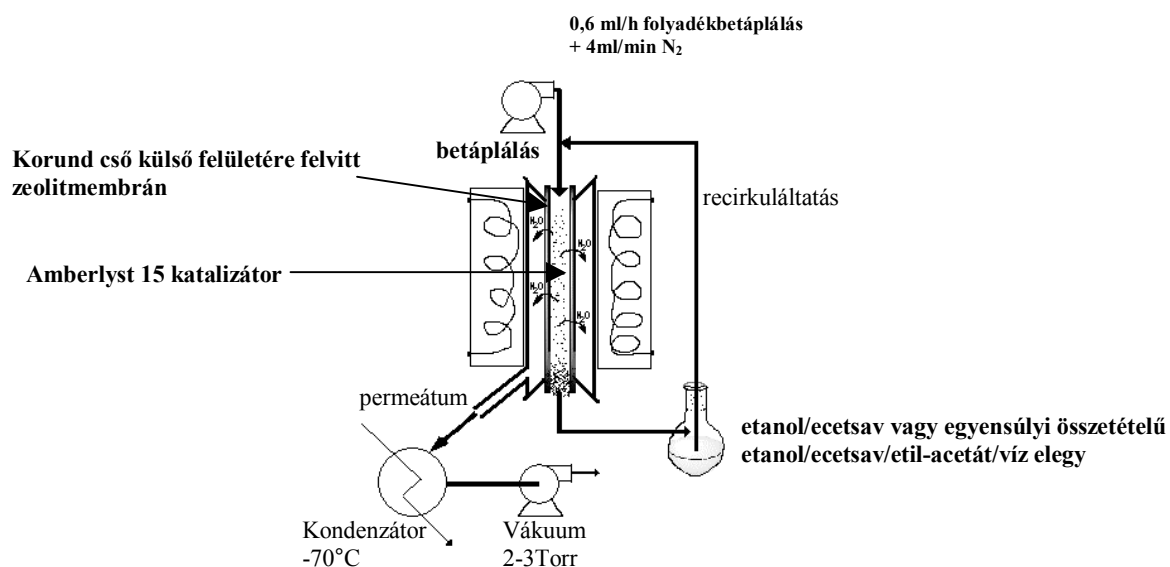
Ismert, hogy a pervaporáció olyan membrán szeparációs művelet, ahol fázisváltozás (folyadék-gőz) történik. Az eljárás során az elválasztandó folyadékelegy érintkezik a membránnal a primer oldalon, atmoszférikus nyomáson, míg a permeátum gőzfázisként nyerhető ki a szekunder oldalon, kis (parciális) gőznyomáson, például vákuumot alkalmazva. A pervaporáció hajtóereje a koncentráció gradiens, bár a nyomás is szerepet játszik az elválasztáskor. Pervaporációs elválasztást széles területen alkalmaznak többek között azeotróp, és közel azonos forráspontú elegyek szétválasztására, továbbá hőmérsékletre érzékeny vegyületek, ill. kis koncentrációban jelenlévő anyagok kinyerésére, valamint

egyensúlyi reakciónál a termodinamikai egyensúly eltolására valamely termék szelektív eltávolításával.

Ez utóbbit kívántuk megvalósítani az ecetsav etanolos észterezésében. A reakcióban képződő vizet vákuum pervaporációval szelektíven eltávolítottuk az elegyből a zeolit membránon keresztül, hogy az alábbi egyensúly az észterképződés irányába tolódjék el:



A zeolit membrán ([Fe]-MFI) ebben a vizsgálatokban inert szeparátorként szolgált, a reakció gyorsítására savkatalizátort, Amberlyst 15 típusú savas műgyantát alkalmaztunk. A katalizátort a membránt hordozó kerámia csőbe helyeztük és erre 80°C-on ekvimoláris etanol/ecetsav elegyet vagy egyensúlyi összetételű etanol/ecetsav/etil-acetát/víz elegyet vezetünk (5. ábra). A csőmembránon kívüli tér folyamatos evakuálásával megvalósítottuk a reakcióelegy pervaporációs szeparálását. Az elegy membránon átjutott részét, a permeátumot, és az elegy membrán által visszatartott, katalizátorágyon áthaladt részét, a retentátumot, gázkromatográfiás módszerrel elemeztük meg. A retentátumban a termodinamikai egyensúlyi koncentrációnál (73 %) magasabb etil-acetát koncentrációt mértünk (84 %), míg a permeátum fő komponense a víz volt. A permeátum ecetsav tartalma 2 % volt, etanolt és etilacetátot csak nyomokban tartalmazott. A víz fluxusa a pervaporációs kísérlet alatt (120 óra) 0,0316 kg/m<sup>2</sup>h, azaz 1,755 mol/m<sup>2</sup>h volt.



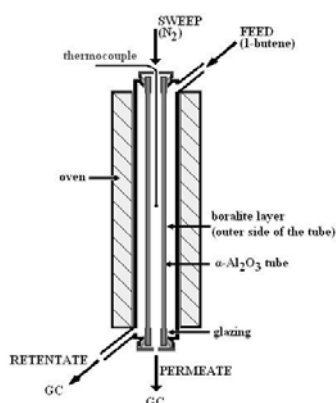
5. Ábra. Az ecetsav etanolos észterezésében alkalmazott permeációs kísérleti berendezés



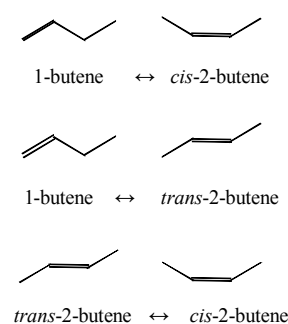
Eredményeinkből egyértelműen arra következtettünk, hogy a membrán a vizet inkább átveszi, mint a nagyobb molekulájú szerves komponenseket. Mivel a zeolitkristályok szorosan illeszkedő, összefüggő réteget alkotnak, a víz szelektív transzportja csak a zeolit mikropórusain keresztül valósulhatott meg, mely mikropórusok a mérés hőmérsékletén telítve voltak a reakcióelegy adszorbeálódó komponenseivel.

A heterogén katalitikus alkalmazásnál az 1-butén kettős kötés izomerizációját vizsgáltuk gyenge Brønsted-savas centrumokat tartalmazó, bórral izomorfán szubsztituált hordozós MFI zeolit membránon ([B]MFI). Az alkalmazott kísérleti berendezést a 6. ábra szemlélteti. Ezeknél a kísérleteknél a membránt alkotó zeolit nemcsak molekulaszűrőként, hanem aktív katalizátorként is működött.

Ismert, hogy a heterogén katalizátorok Brønsted-savas centrumainak erőssége jól jellemezhető az 1-butén katalitikus izomerizációjában képződő termékekkel. Gyenge Brønsted-savas centrumokon az 1-butén kettős kötés izomerizációja játszódik le a mellékelt séma szerint, azaz *cisz*-2-butén és *transz*-2-butén képződik (7. ábra). Ugyanakkor az erősen savas centrumok vázizomerizációs reakciót katalizálnak és ebben az esetben izo-butén képződéssel kell számolni.

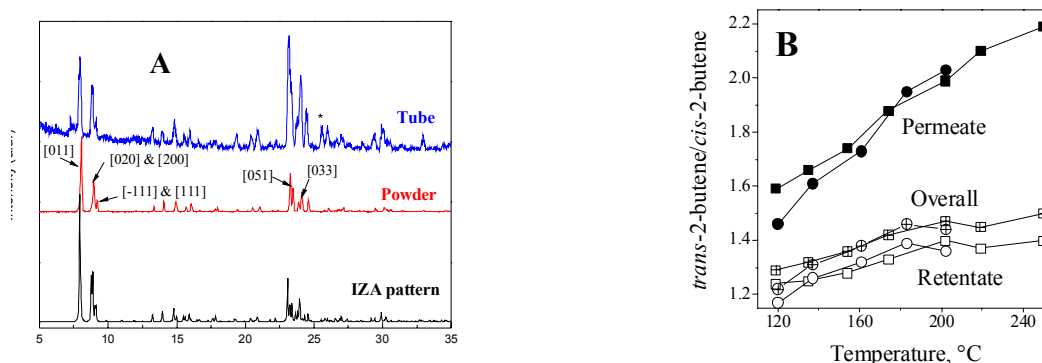


6. Ábra. Az 1-butén izomerizációban alkalmazott kísérleti egység



7. Ábra. Reakciólépések az 1-butén kettős kötés izomerizációjában

A piridinnel végzett infravörös spektroszkópiás vizsgálatok azt bizonyították, hogy a bór beépül az MFI vázszerkezetébe és gyenge Brønsted-savas centrumokat generál. Ezek a gyenge Brønsted-savas centrumok az 1-butén kettős kötés izomerizációja játszódik le. A reakcióban *cisz*-2-butén és *transz*-2-butén képződik, ez utóbbi mindig nagyobb mennyiségben. Az átalakulatlan reaktáns és a képződő termékek kb. 85-88%-a a betáplálási oldalon távozik. Az elegy 12-15%-a pedig átdiffundál a kb. 50  $\mu\text{m}$  vastagságú zeolit rétegen és az 1 mm falvastagságú porózus hordozón és a cső belső terében áramló  $\text{N}_2$  söprő gázzal távozik a reaktorból. A reaktáns a betáplálási oldalon feltehetően igen rövid ideig érintkezik a zeolit membránnal, így a mindenkor konverzió jóval a termodinamikai egyensúlyi érték alatt volt. A permeát oldalon az 1-butén mennyisége minden esetben kisebb volt, mint a zeolitot tartalmazó térrészben. A *cisz*-2-butén koncentrációja mérési hibahatáron belül közel azonos volt mind a retentát, mind a permeát oldalon (8B. ábra). Ugyanakkor a *transz*-2-butén nagyobb mennyiségben jelent meg a csőmembrán belsejében, mint a cső külső terében, a betáplálási oldalon. A permeát oldali nagyobb *transz*-2-butén koncentráció azzal magyarázható, hogy az MFI zeolit csatornáiban a *transz*-2-butén diffúziója gyorsabb, mert a kinetikus átmérője 0,05 nm-rel kisebb (0,51 nm) mint *cisz*-2-buténé (0,56 nm).



8. Ábra. A cső alakú  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  hordozó külső felületére, közvetlen hidrotermális úton szintetizált [B]MFI membrán és a szintézis edény alján összegyűlt zeolit por röntgendiffraktogramja (A). *Transz*-2-butén/*cisz*-2-butén arány a permeátumban (zárt jelölések), a retentátumban (nyitott jelölések) és összesített izomer arány ( $\boxtimes$ ,  $\otimes$ ) 18 kPa ( $\blacksquare$ ,  $\square$ ,  $\boxtimes$ ) és 50 kPa ( $\bullet$ ,  $\circ$ ,  $\otimes$ ) 1-butén betáplálásnál a hőmérséklet függvényében (B). A katalitikus mérések atmoszférius körülmények között történtek, un. söprő gázként  $\text{N}_2$  alkalmaztunk.

A fenti reakció *in-situ* membránjellemzési módszernek tekinthető, mely alkalmas a membránt alkotó zeolitkristályok sávszerkezetének jellemzésére, a zeolit vázszerkezetben az izomorf szubsztitúció bizonyítására, a membránréteg irreverzibilis károsodása nélkül. Sok esetben a membránt alkotó zeolitot azzal a pormintával jellemzik, ami szintéziskor az edény alján

összegyűlt, azonos kémiai összetételt feltételezve a kétféle zeolit mintában. Természetesen legkorrektebb eljárás az, amikor a hordozó felületéről eltávolítják a kristályokat, és ezt jellemzik. Nyilvánvaló, hogy ebben az esetben az adott membránnal már nem lehet tovább dolgozni. A mi jellemzési módszerünkkel a heteroatom beépülése (B, Al, Ga, Fe) igazolható, a zeolitréteg nem károsodik, és a membránegység további kísérletekben felhasználható. Meg kell jegyeznünk, hogy erősen Brønsted-savas centrumokon a vázizomerizáción kívül, oligomerizációval, krakkolódással és szénlerakódással is kell számolni. A felületi lerakódások, a zeolit templát mentesítésénél alkalmazott körülmények között ( $O_2$  áram, 400-500°C) eltávolíthatók. Igen lassú felfűtéssel (0,2°C/perc) és visszahűtéssel (0,3 °C/perc) elkerülhető a repedések kialakulása. Általános tapasztalat, hogy hőmérsékletváltozás hatására a polikristályos zeolitréteg leválhat a hordozóról, valamint repedés alakulhat ki az összefüggő rétegben. Ennek oka, hogy hőmérséklet emelésével a hordozó tágul ( $\alpha-Al_2O_3$  hőtágulási együtthatója:  $2-7 \times 10^{-6}/^\circ C$ ), míg a legtöbb zeolit elemi cella térfogata pedig nő, majd csökken a hőmérséklettel. Az MFI zeolit 75-120°C között tágul (hőtágulási együtthatója:  $+10 \times 10^{-6}/^\circ C$ ), 120-500°C között pedig zsugorodik (hőtágulási együtthatója:  $-10 \times 10^{-6}/^\circ C$ ).

A B izomorf szubsztitúcióját behatóan tanulmányoztuk más zeolit szerkezetben, mint pl. MCM-22 zeolitban. Bebizonyítottuk, hogy az Al atomok részleges szubsztitúciója bórral, nemcsak savasság csökkenést eredményez, hanem a feltehetően a pórusméret csökkenését is. Erre utalnak az aktivitás és szelektivitás változások a toluol diszpropocionálódásában és trimetilbenzol átalakításában.

Foglalkoztunk az MCM-22 zeolit prekursor állapotában a zeolit szerkezetet felépítő egyedi rétegek eltávolításával, azaz delaminálásával.

Kísérleteztünk MCM-22 zeolit réteg kialakításával magadiit rétegszilikátból kiindulva.

**Összefoglalva eredményeinket** megállapíthatjuk, hogy a projekt segítségével megteremtettük a membrán szintézishez, a katalitikus és a pervaporációs kísérletekhez az infrastruktúrát.

Újfajta módon, gőzfázisú anyagtranszport eljárással alakítottunk ki vékony, bizonyos mértékben orientált MFI zeolitréteget makropórusos hordozón, magadiit Si prekursorból. Továbbá szintetizáltunk nagy áteresztőképességű, termikusan stabilis, nagy szelektivitású zeolit membránt *in-situ* eljárással és un. másodlagos növesztéssel amorf Si-forrásból kiindulva.

Összefüggést kerestünk az *in-situ* módon előállított membrán mikroszerkezete, a membránt alkotó zeolit pórusmérete, savas centrumainak erőssége és a szeparációs, valamint katalitikus viselkedése között.

Az ecetsav etanolos észterezésében sikerült az egyensúlyt az etilacetát képződés irányába eltolni a víz folyamatos pervaporációs eltávolításával [Fe]MFI (Si/Fe=100) zeolit membránon keresztül. Ebben a kísérletben a zeolitmembrán inert szeparátorként funkcionált.

Bórral izomorfán szubsztituált MFI membrán az 1-butén izomerizációjában katalizátorként és szeparátorként működött. Rámutattunk, hogy a vázszerkezetbe beépült bórhoz kapcsolódó hidroxilcsoportok gyenge Brönsted-savas centrumok, amit a termékeloszlás (*transz*-2-butén, *cisz*-2-butén) is igazolt. A permeát oldali, termodinamikai egyensúlyi koncentrációnál magasabb *transz*-2-butén koncentráció oka, hogy a zeolit csatornáiban *transz*-2-butén diffúziója gyorsabb. Rámutattunk továbbá arra, hogy katalitikus módszer alkalmas a membránt alkotó zeolitikristályok sűrűségének jellemzésére, a zeolit vázszerkezetben az izomorf szubsztitúció bizonyítására, a membránréteg irreverzibilis károsodása nélkül.

Anyagtudományi ismereteink bővülésén, kutatási infrastruktúránk javulásán túl a projekt lehetőséget nyújtott Kollár Márton fiatal kutató felkészült szakemberré válásához. Kollár Márton a Szegedi Tudományegyetem Természettudományi és Informatikai Karán a Környezettudományi PhD program hallgatója. PhD dolgozatát 2011 első felében fogja benyújtani.