

# Szilárdsvav-katalizátorok készítése és alkalmazása Friedel-Crafts típusú acilezési reakciókban

*Doktori (PhD) disszertáció*

**Készítette: Biró Katalin**

## **Témavezetők:**

**Dr. Békássy Sándor**

egyetemi magántanár

Szerves Kémiai Technológia Tanszék

**Dr. François Figueras**

directeur de recherche au CNRS

Institut de Recherches sur la Catalyse

## **Konzulens:**

**Dr. Ágai Béla**

egyetemi docens

Szerves Kémiai Technológia Tanszék

Budapesti Műszaki és  
Gazdaságtudományi Egyetem  
2002

## Köszönetnyilvánítás

Mindenek előtt köszönetemet szeretném kifejezni témavezetőmnek, **Dr. Békássy Sándor**, egyetemi magántanár úrnak munkám irányításáért.

Köszönöm **Dr. François Figueras**, directeur de recherche au CNRS-nek, hogy doktori munkámnak az Institut de Recherches sur la Catalyse du CNRS - ben végzett részét irányította.

Köszönettel tartozom konzulensemnek **Dr. Ágai Béla** egyetemi docens úrnak.

Köszönöm **Dr. Fogassy Elemér** és **Dr. Keglevich György** tanszékvezető egyetemi tanár uraknak, hogy az általuk vezetett tanszéken lehetőséget biztosítottak kutató tevékenységem folytatására. Fogassy professzor úr ezen felül a doktori dolgozat elkészítése során hasznos tanácsokkal látott el.

Köszönöm a Varga József Alapítvány doktori ösztöndíját, a Francia Külügyminisztérium ösztöndíját és a Soros Alapítvány kiegészítő támogatását.

## TARTALOMJEGYZÉK

<b>1. BEVEZETÉS</b>	<b>5</b>
<b>2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS</b>	<b>6</b>
<b>2.1 A szulfatált cirkónium-oxid</b>	<b>6</b>
2.1.1 A cirkónium-hidroxid	6
2.1.2 A cirkónium-oxid	8
2.1.3 Szulfatált cirkónium-oxid	9
<b>2.2 Az agyagásványok</b>	<b>13</b>
<b>2.3 Az ioncserélt agyagásványok, mint katalizátorok</b>	<b>17</b>
<b>2.4 A K10 és az ioncserélt K10 katalizátorok jellemzése</b>	<b>19</b>
2.4.1 NMR analízis	21
2.4.2 Röntgendiffrakció	22
2.4.3 Felületmérés	22
2.4.4 Felületi savasság meghatározása	22
2.4.5 Elemanalízis	24
2.4.6 A montmorillonit és a K10 katalizátor főbb tulajdonságainak összehasonlítása	24
<b>2.5 A koronaéterek</b>	<b>25</b>
<b>2.6 Irodalom a 2. fejezethez</b>	<b>30</b>
<b>3. KÍSÉRLETI RÉSZ</b>	<b>33</b>
<b>3.1 Katalizátorok készítése</b>	<b>33</b>
3.1.1 Szulfatált cirkónium-oxid katalizátorok készítése	33
<b>3.1.1.1 A szulfatált cirkónium-oxid egy lépéses előállítás</b>	<b>33</b>
<b>3.1.1.2 A szulfatált cirkónium-oxid két lépéses előállítás</b>	<b>34</b>
<b>3.1.1.3 A szulfatált cirkónium-oxid katalizátor hőkezelése</b>	<b>34</b>
3.1.2 Ioncserélt montmorillonit típusú anyagásvány katalizátorok készítése	35
<b>3.2 A szulfatált cirkónium-oxid katalizátorok szerkezetvizsgálata</b>	<b>35</b>
3.2.1 Kémiai analízis	35
3.2.2 Termikus analízis	36
3.2.3 Fajlagos felület mérése	36
3.2.4 Hőmérsékletprogramozott ammónia termodeszorpció (TPD-NH <sub>3</sub> )	36
3.2.5 Reflexió Fourier transzformációs infravörös spektroszkópia (DRIFTS)	37
<b>3.3 Kémiai reakciók</b>	<b>37</b>
3.3.1 Anizol acilezése	37
3.3.2 Koronaéter acilezése	38
3.3.3 A HPLC készülék és a kromatográfias körülmények	39
3.3.4 A 4'acetil-benzo-15-korona-5 termék preparatív kinyerése	39
<b>3.4 Irodalom a 3. fejezethez</b>	<b>39</b>
<b>4. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS KÖVETKEZTETÉSEK</b>	<b>40</b>
<b>4.1. A szulfatált cirkónium-oxid szol-gél módszerrel történő előállítása</b>	<b>40</b>
4.1.1 A gél forma kialakítása	40
4.1.2 A szulfátbevitel módjának, illetve az oldószer minőségének hatása a szulfatált cirkónium-oxid gél tulajdonságaira	41
4.1.2.1 A katalizátorok fajlagos felülete és kéntartalma	43

---

4.1.2.2 A minták termikus analízise	44
4.1.2.3 A katalizátorminták szerkezeti tulajdonságai	46
4.1.2.4 A katalizátorok sav-bázis tulajdonságainak elemzése	48
4.1.2.4.1 Hőmérsékletprogramozott ammónia termodeszorpció (TPD-NH <sub>3</sub> )	49
4.1.2.4.2 Infravörös spektroszkópia (DRIFTS)	50
<b>4.2. Friedel-Crafts típusú acilezési reakciók szilárdsav-katalizátorok alkalmazásával</b>	<b>62</b>
4.2.1 Anizol acilezése	62
4.2.2 Koronaéter acilezése	65
4.2.2.1 Koronaéter acilezése ecetsavanhidriddel - Szulfatált cirkónium-oxid katalizátorok alkalmazása	66
4.2.2.2 Koronaéter acilezése acetyl-kloriddal	70
4.2.2.3 Koronaéter acilezése ecetsavanhidriddel - K10 és kationcserélt K10 katalizátorok alkalmazása	78
<b>4.3 Irodalom a 4. fejezethez</b>	<b>82</b>
<b>5. ÖSSZEFOGLALÁS</b>	<b>84</b>
<b>6. EREDMÉNYEK</b>	<b>88</b>
<b>7. RÉSUMÉ EN FRANÇAIS</b>	<b>90</b>
<b>F. FÜGGELÉK</b>	<b>95</b>
<b>F.1 Ábrák és táblázatok jegyzéke</b>	<b>95</b>
<b>F.2 Az értekezés témakörében megjelent közlemények</b>	<b>97</b>
<b>F.3 Az értekezés témájában elhangzott előadások</b>	<b>97</b>

## 1. Bevezetés

Napjainkban az alkalmazott technológiákban mindinkább előtérbe kerülnek a környezetbarát ipari eljárások, ezáltal környezetünkbe kevesebb szennyező anyag kerül. E technológiák nagy hangsúlyt fektetnek a gyártási melléktermékek mennyiségének csökkentésére és szakszerű megsemmisítésére.

Korunk fejlődésének meghatározó iránya az anyag- és energiafelhasználás csökkentése a termelés hatékonyságának növelésével.

A hagyományos acilezési eljárásokban Friedel-Crafts katalizátorként használt átmenetifém- és földfém-halogenidek a katalitikus folyamat után nem regenerálhatók. A szintézisek során nagy mennyiségben használják fel ezen halogenideket, de megnyugtató megsemmisítésük, újrafelhasználásuk a mai napig nincs megoldva. Ezért nagy jelentőségű a többször felhasználható, valódi katalitikus hatást mutató anyagok kutatása és kifejlesztése.

A szilárd sav-katalizátorok jelentős szerepet játszanak számos vegyi folyamatban. A szilárd savak katalitikus tulajdonságaikat nagy fajlagos felületüknek és belső járataikban levő speciális környezetüknek köszönhetik. Mivel savasságuk a belső szerkezetükre korlátozódik, könnyen kezelhetők és roppant hatékonyak.

A szilárd savak a reakció befejeztével könnyen eltávolíthatók a reakcióelegyből, pl. egyszerű mechanikai szűréssel, illetve többször felhasználhatók. Az utóbbi években egyre szélesebb teret nyert az ipari alkalmazásban a szilárd savak felhasználása szintézisekben. Szerkezeti sajátosságaiknak köszönhetően megnövelik a kémiai reakciók sebességét, a kémiai reakciókat a kiindulási anyagra vonatkoztatott nagyobb konverzióval és szelektivitással lehet vezetni és segítségével a gyakran ártalmas, mérgező melléktermékek mennyiségét minimálisra lehet csökkenteni.

Kutatómunkámban azt tűztem ki célul, hogy új, heterogén katalitikus módszert dolgozzak ki benzo-15-koronaéter-5 koronaéter Friedel-Crafts típusú acetilezésére. Munkám során két típusú, irodalmi adatok szerint acilezésre alkalmasnak látszó katalizátorral foglalkoztam: a már ismert szerkezetű montmorillonit alapú katalizátorokkal, valamint az általam előállított szulfatált cirkónium-oxid katalizátorral. Utóbbi esetben céлом volt a katalizátorok előállítási módjainak vizsgálata és szerkezetük jellemzése. Mindkét típusú katalizátornál összefüggést kerestem a katalitikus aktivitás és a szerkezeti jellemzők között.

## 2. Irodalmi áttekintés

A kitűzött feladatnak megfelelően összefoglalom a cirkónium-oxid és a szulfatált cirkónium-oxid előállítására, szerkezetére vonatkozó ismereteket, majd a montmorillonit alapú katalizátorok kapcsán az agyagásványok jellemzőit, a belőlük savas kezeléssel, illetve ioncserével előállítható katalizátorok tulajdonságait és alkalmazhatóságát.

A heterogén katalízissal megvalósítható reakció: benzo-koronaéter acilezése megkívánja a koronaéterek jellegzetességeinek, az acetilezés jelenlegi módjainak és azok nehézségeinek bemutatását.

### 2.1 A szulfatált cirkónium-oxid

A cirkónium nem ritka elem, mégis gyakran egzotikusnak vélik. A cirkónium-oxid, amelyet a cirkónium-hidroxidból kiindulva kapnak, széles felhasználási lehetőséget biztosít a katalízisben.

#### 2.1.1 A cirkónium-hidroxid

A legrégebbi szulfatált cirkónium-oxid előállítási módszer kétlépéses, amelynek első lépése a cirkónium-hidroxid előállítása, a második pedig a szulfatálás. A cirkónium-hidroxidot kétféleképpen állíthatjuk elő, szervesetlen prekursorok kicsapásával, vagy alkoxidokból kiindulva a szol-gél módszerrel.

A cirkóniumsók ( $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) vizes oldatból alkáli-hidroxid oldat hozzáadásával való kicsapása aggregátumok képződéséhez vezet, a  $[\text{Zr}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_4^{8+}$  típusú tetramerekből kiindulva különböző kondenzációs reakciók játszódnak le<sup>1</sup>. Ez az egyszerű módszer mindig nehezen reprodukálható eredményekhez vezetett, mivel az előállítási paraméterek ellenőrzése nagyon körülményes, főleg ha a kicsapás koncentrált közegben történik. Clearfield és munkatársai<sup>1</sup>, illetve Yamaguchi<sup>2</sup> összefoglalták a cirkóniumsók hidrolízisével előállított cirkónium-hidroxid szerkezet típusait és képződési módjait.

A szol-gél módszerrel történő cirkónium-hidroxid előállításra fém-alkoxidokat használnak  $[\text{M}(\text{OR})_n]$ , ahol R alkilcsoport], mivel azok igen reaktívak az -OR csoport erős elektronegativitása miatt. Ez utóbbi csoportok gyenge  $\pi$ -elektron donor tulajdonságuknál fogva stabilizálják az M fém magas oxidációs fokát, ami megkönnyíti

egy nukleofil csoport a fémen történő támadását. A cirkónium-alkoxid egyszerű hidrolízisével a termék cirkónium-hidroxid közvetlenül nyerhető. A folyamat során a következőkben taglalt hidrolízis- és kondenzációs reakciók játszódnak le<sup>3</sup>.

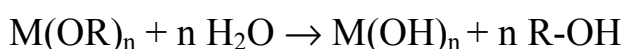
### 1) Hidrolízis

A hidrolízis az alkoxidcsoport hidroxilcsoporttal való helyettesítése.



R alkilcsoport, -OR alkoxidcsoport és ROH alkohol.

A jelenlévő víz mennyiségétől függően a hidrolízis során akár az összes -OR csoport -OH csoporttal történő helyettesítése is bekövetkezhet.

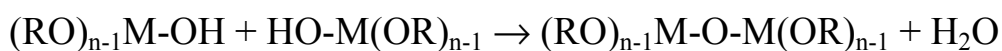


A hidrolízis megállhat akkor is, ha a fém-alkoxid csak részlegesen hidrolizálódott.

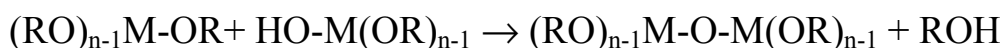


### 2) Kondenzáció

Két részlegesen hidrolizálódott cirkónium prekursor molekula reakciója egymással.



vagy



Ha a kondenzáció során alkoholmolekula szabadul fel, akkor *alkoxoláció* játszódnak le. Ha a felszabadult molekula vízmolekula, akkor *oxolációról* beszélhetünk.

A kondenzációs reakció polimerizációval is folytatódhat.

### 3) A gélek szerkezete

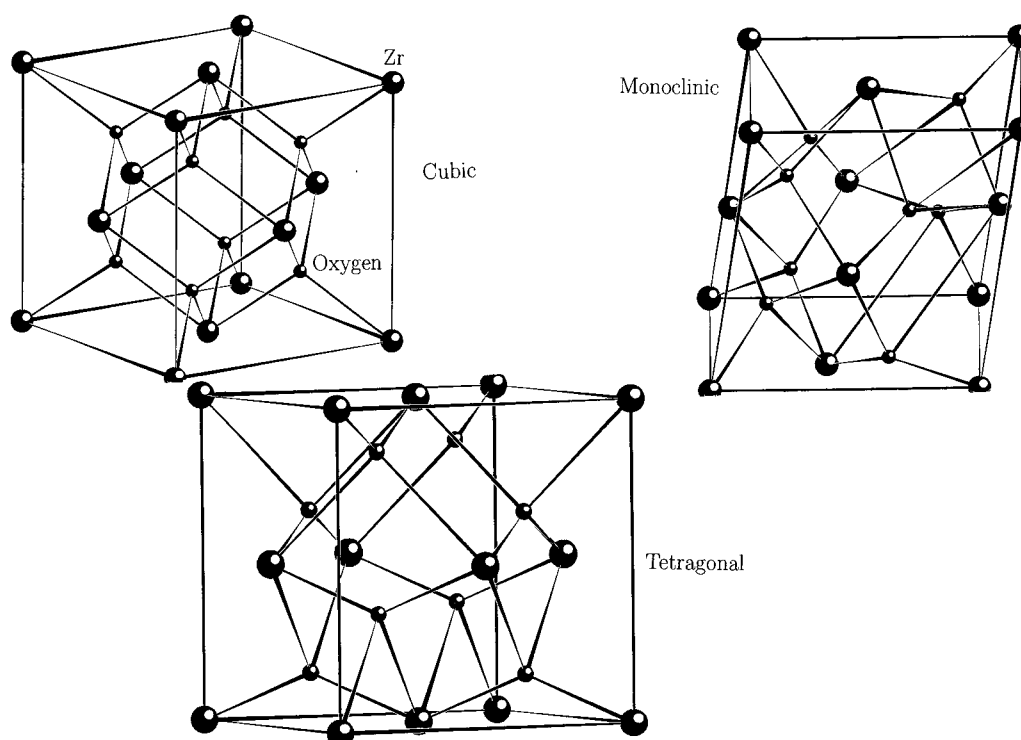
A leggyengébben összekapcsolódott rendszerek, melyeket kis kondenzációs sebesség esetében kapunk, a gélesedési pontban egymásba fonódnak. Az oldószer eltávolítása után a gélek szerkezete erősen összehúzódik. Másrészt a szárítás alkalmával a magas kapilláris nyomás a gél szerkezet további összehúzódását eredményezik.

A jobban összekapcsolódott rendszerekben az összehúzódás erősen korlátozott, a sztérikus effektusoknak és az aggregátumok közti erőknek köszönhetően. Amikor eltávolított az oldószer, csak az aggregátumok húzódnak össze, majd újra elrendeződnek, hogy koordinációjukat növeljék. A szárítás első fázisában megáll az összehúzódás, az

aggregátumok merevségének köszönhetően. Ez szélesebb pórusok képződéséhez vezet, mivel a kapilláris nyomás lecsökken. Az így keletkezett xerogélt globuláris típusú szerkezettel jellemezhetjük. Kétféle porozitást különböztethetünk meg, az egyik az aggregátumokban levő mikroporozitás, a másik az aggregátumok közötti mezoporozitás.

### 2.1.2 A cirkónium-oxid

A cirkónium-oxid a polimerizáció után kapott cirkónium-hidroxid dehidroxilezésével áll elő. A cirkónium-oxidnak, a kalcinálás hőmérsékletének függvényében, háromféle kristályszerkezete alakulhat ki<sup>4</sup>. A monoklin struktúra (baddeleyite ásvány a stabilis formája) 1100°C környékén átalakul négyzetes struktúrává, ez utóbbi pedig 2300°C környékén átalakul köbös szerkezetté.



1. ábra: A ZrO<sub>2</sub> kristályszerkezeti formái\*

A négyzetes struktúra szobahőmérsékleten nem létezik, míg egy metastabil négyzetes forma szobahőmérsékleten létezhet, ha vizes oldatból való kicsapódás révén keletkezett. Ez a kristályforma 450-500°C-ig stabilis. A metastabilis négyzetes forma monoklin struktúrává alakulása érzékeny a szennyeződésekre vagy a járulékos anyagokra. Ezek lehetővé teszik a metastabilis négyzetes forma stabilitását magasabb

\* Masahiro Yamamoto (Dept. of Energy and Hydrocarbon Chem. Kyoto University) közlése alapján



hőmérsékleten (700-900°C)<sup>5</sup>, és a kalcinálás hőmérsékletének növelésével a fajlagos felületet kívánják stabilizálni<sup>6,7</sup>.

A metastabilis négyzetes forma deformálódott CaF<sub>2</sub> típusú, melynek elemi rácsa 4 ZrO<sub>2</sub> molekulából áll<sup>4</sup>. A ZrO<sub>2</sub> monoklin struktúrája is deformálódott ZrO<sub>2</sub> típusú, de ebben az esetben a cirkónium-atom heptakoordinált. A ZrO<sub>2</sub> 2300°C-on kapott köbös változata szintén CaF<sub>2</sub> típusú struktúra, 8-as koordinációban lévő Zr atomokkal.

### 2.1.3 Szulfatált cirkónium-oxid

A szulfatált cirkónium-oxid (ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) klasszikus előállítási módja Hino és munkatársai nevéhez fűződik<sup>8</sup>. Ez kétlépéses előállítási mód, az első lépésben kialakítják a cirkónium-hidroxidot, majd ezt a második lépésben szulfatálják. A cirkónium-hidroxid előállítását az előzőekben már tárgyaltuk, ami a cirkónium-hidroxid szulfatálását illeti, több módszert is használtak.

- Kénsavoldattal történő ioncsere
- Ammónium-szulfát- ,vagy kénsavoldattal való impregnálás
- H<sub>2</sub>S vagy SO<sub>2</sub> gázokkal való kezelés

Az egy lépésben keletkező szulfatált cirkónium-oxidot szol-gél módszerrel lehet előállítani<sup>9,10,11</sup>. A kénforrásként használt kénsavat cirkónium-propoxidban oldják. A szulfatált cirkónium-oxid ennek az oldatnak a hidrolízisével, majd a gél szárításával és kalcinálásával képződik.

A szulfát jelenléte késlelteti a cirkónium-oxid kristályosodását és stabilizálja a fajlagos felületet a hőkezelések alkalmával<sup>12,13,14,15,16,17,18</sup>. Ezt szemléletesen érzékelhetjük a minták DTA felvételein a szulfát bevitele lecsökkenti a kristályosodást jellemző exoterm csúcs intenzitását és a csúcsot eltolja magasabb hőmérsékletek felé. Ez az eltolódás a szintézis paramétereitől függ<sup>15</sup>: a prekursorok típusától, az előállítás módjától, a szulfátforrás természetétől, stb. Eddig ezeknek a paramétereknek a szulfatált cirkónium-oxid savasságára és katalitikus tulajdonságaira való hatása nincs pontosan felderítve.

Az első munka, ami a katalizátor savasságát és katalitikus tulajdonságait tárgyalja, már 1962-ben megjelent<sup>19</sup>, mégis e szilárd savra vonatkozó alaposabb tanulmányok csak 20 évvel később láttak napvilágot<sup>20,21,22,23</sup>.

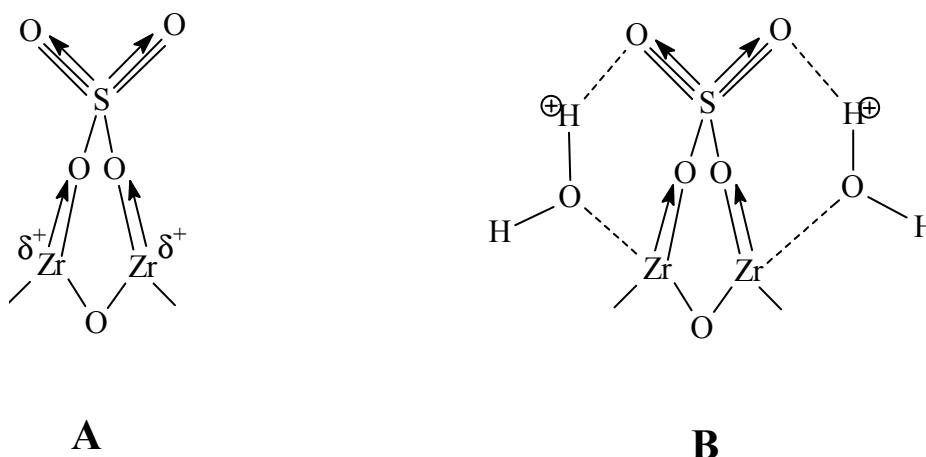
Az első mérések, melyekkel a szulfatált cirkónium-oxid savas helyeit vizsgálták, a festékindikátorokkal végzett sav-bázis titrálások voltak<sup>8,20</sup>, melyek eredményeképpen

ezek az anyagok a „szupersav” elnevezést kapták, mivel a savasságuk nagyobb volt, mint a 100%-os kénsavnak megfelelő ( $H_0 < -11,94$ )<sup>24</sup>.

A „szupersav” elnevezés a kémiai szakirodalomban először 1927-ben, egy Conant és Hall által az Amerikai Kémiai Társaság lapjában közzétett közlemény címében fordult elő<sup>25</sup>. A szerzők a hidrogénion (proton) aktivitását vizsgálták kénsav és perklórsav nemvizes oldataiban. Ecetsavas oldatban azt tapasztalták, hogy mindkét sav képes volt protonálni olyan gyenge bázisokat, mint a ketonok, vagy más karbonilvegyületek. Ezek a sók híg vizes oldatokban természetesen nem képződnek. A szerzők a jelenséget úgy magyarázták, hogy a savak megnövelték az ecetsavban lévő  $CH_3COOH_2^+$  ionok koncentrációját, amely ionok kevésbé szolvatáltak, mint híg vizes oldatokban a  $H_3O^+$ . Az így kapott oldatokat „szupersav oldatoknak” nevezték. 1960-ig senki nem foglalkozott ezzel a jelenséggel, egészen addig, míg Olah stabilis elektronhiányos ionokkal, főként karbokationokkal nemvizes közegben végzett vizsgálatai rájuk nem irányították a figyelmet. Ezt követően Gillespie javasolt egy önkényes, de azóta is a Brönsted-savakra széles körben használt definíciót. E szerint szupersavnak nevezünk minden olyan savas rendszert, amelynek savi erőssége meghaladja a 100 %-os kénsav savasságát, azaz, ha a Hammett-konstans értéke  $H_0 \leq -12$ , akkor az adott rendszert szupersavnak nevezzük.

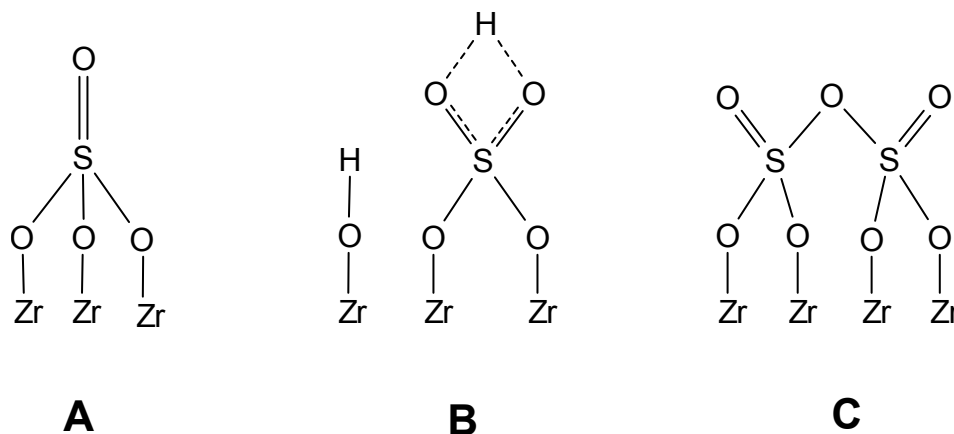
Sajnos a Lewis-savak esetén jelenleg nincs a Hammett-függvényhez hasonló, jól definiált saverősségi skála. Ennek oka az, hogy míg a Brönsted-savak esetén [erős savhoz ( $H_0 \approx -10$ ) adagolunk egy erősebb savat, hogy növeljük az ionizációt:  $HA + HA' \leftrightarrow H_2A^+ + A'^-$ , vagy egy erős Lewis-sav adagolásával toljuk el az autoprotolitikus egyensúlyt:  $2HA + L \leftrightarrow H_2A^+ + LA^-$ ] minden esetben protonátmenetről van szó, és ez megadja az összehasonlítási alapot, addig a Lewis-savaknál nincs ilyen közös, minden reakcióban előforduló részecske. Így a Lewis-savas rendszereknél a saverősségnek nincs igazán jól definiált jelentése.

Tanabe és munkatársai<sup>21</sup> a szulfatált cirkónium-oxid erős savasságát a  $SO_4$ -csoport által a szomszédos cirkóniumatomokra indukált elektronvonzó effektussal magyarázzák (2. ábra). Ilyen savas helyek dominálnak víz hiányában és magas hőmérsékleten történő hőkezelés után. A víz jelenléte ezeket a Lewis-savas helyeket átalakítja Brönsted-savas helyekké és megjelennek a nagyon reaktív protonok.



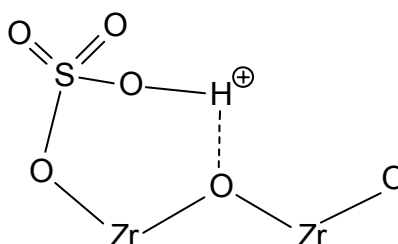
2. ábra: A szulfatált cirkónium-oxid Lewis-típusú (A) és Brønsted-féle (B) aktív helyeinek Tanabe és munkatársai által ajánlott szerkezete

Manapság az induktív effektusnak a jelentőségét kevésbé hangsúlyozzák, viszont ellentmondásos vélemények születnek az aktív helyek lokalizálásáról, illetve a felületi savasság természetéről. Lavalley és munkatársai<sup>26,27,28</sup> Fourier transzformációs infravörös spektroszkópiás mérések alapján más szerkezetet javasoltak, mint Tanabe. Ez a szerkezet csak egy S=O kettős kötés, olyan S atommal, amely a cirkónium felületéhez három S-O-Zr kötéssel kapcsolódik (3.A. ábra). Ez esetben a modell ellentmondásba kerül a katalitikusan aktív szulfatált cirkónium-oxid felületén lévő  $S^{6+}$  oxidációs állapotával<sup>29,30</sup>. Hidratált állapotban a szulfátsoport ionos karakterűvé válik, és a kénatom csak két cirkóniumatomhoz kapcsolódik (3.B. ábra). Morterra és munkatársai<sup>31,32</sup> éppúgy, mint Lavalley és munkatársai alacsony kéntartalmak esetén két különböző izolált szulfátot írtak le. Ezek a cirkóniumkristályon való elhelyezkedésükben különböznek egymástól. A magasabb kéntartalmak esetén diszulfát ( $Zr_4S_2O_7$ ) struktúrát javasolnak (3.C. ábra).



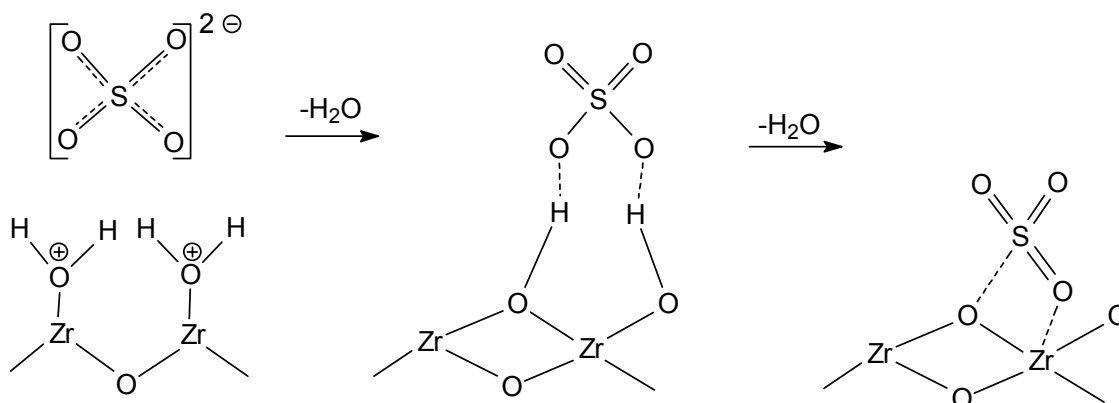
3. ábra: A Lavalley és munkatársai által javasolt szulfát szerkezet: (A) izolált szulfát, (B) hidratált szulfát és (C) diszulfát

A Kustov és munkatársai által javasolt harmadik szerkezeti modell<sup>33</sup> a kezdeti cirkónium-hidroxidon jelenlévő –OH csoportok  $\text{HSO}_4^-$  csoportokkal való cseréjén alapszik (4. ábra). Ugyanezt a struktúrát javasolták Adeeva és munkatársai<sup>34</sup> is. Ebben a szerkezetben a Lewis- és Brönsted-savas helyek egymáshoz szoros közelségben helyezkednek el.



4. ábra: A Kustov és munkatársai által javasolt szulfát szerkezet

Végül Babou és munkatársai<sup>35,36</sup> a szulfatált cirkónium-oxid aktív helyeit úgy tekintik, mint egy cirkónium-oxidra felvitt kénsav molekulát.



5. ábra: A Brönsted- és Lewis-savas helyek szerkezete Babou szerint

Ahhoz, hogy a kapott szulfatált cirkónium-oxid katalitikusan aktív legyen, szulfatáláskor két követelményt kell teljesíteni: a kénnek +6-os oxidációs fokúnak kell lennie<sup>16,28</sup> és a szulfatálást amorf cirkónium-oxidon kell végezni<sup>29,37</sup>. Ez utóbbi követelményt Ward és Ko<sup>38</sup>, éppúgy, mint Morterra és munkatársai<sup>31</sup>, kétségbe vonták, mivel ők előállítottak egy katalitikusan aktív szulfatált cirkónium-oxidot a cirkónium-oxid négyzetes fázisának szulfatálása révén. Ward és Ko a felületi hidroxilcsoportok jelenlétével magyarázták a szulfatálás utáni aktivitást.

A szulfatált cirkónium-oxid jelentős katalitikus aktivitásáért felelős savas helyek típusával kapcsolatban is ellentmondás alakult ki. Egyes szerzők szerint a szulfatált cirkónium-oxid rendkívüli katalitikus tulajdonságaiért mind a Lewis-savas helyek, mint pedig a Brönsted-savas helyek egyidejű jelenléte felelős<sup>39</sup>. Infravörös spektroszkópai

méréseket, illetve különböző típusú molekulák adszorpcióját használták a savas helyek vizsgálatára.

Arata<sup>16</sup> szulfatált cirkónium-oxidra való piridin adszorpcióval bizonyította be, hogy a Lewis- és Brönsted-savas helyek vízadszorpcióval, illetve -deszorpcióval könnyen egymásba alakíthatók. Melegítés hatására a Brönsted-savas helyek eltűnnek és a Lewis-savas helyek dominálnak.

Aratával ellentétben Lavalley és munkatársai<sup>40</sup>, valamint Srinivasan és munkatársai<sup>41</sup> nem látják soha a piridíniumion jellegzetes IR sávját. Szerintük a szulfatálással csak a kezdeti cirkónium-oxidon lévő Lewis-savak erőssége nő. Pinna és munkatársai<sup>42</sup> szerint a Lewis-savasság nélkülözhetetlen a szulfatált cirkónium-oxid n-bután izomerizációjában tanúsított nagy aktivitásához. A katalizátor CO-dal való mérgezése inhibeálja a katalizátort. Amint a CO-ot deszorbeálják, a katalizátor visszanyeri aktivitását.

Morterra és munkatársai<sup>30,31,43</sup> szerint a Brönsted- és a Lewis-savas helyek együtt találhatóak meg a szulfatált cirkónium-oxid felületén. A Lewis-, illetve Brönsted-savas helyek száma függ a felület hidratáltsági fokától, éppúgy, mint a szulfatált cirkónium-oxid aktiválási hőmérsékletétől, mivel a Brönsted-savasság a gyengén hőstabil szulfátból származik. Nascimento és munkatársai<sup>39</sup> szerint a katalizátor aktivitása akkor optimális, ha a Brönsted/Lewis-savas helyek aránya egy körüli érték, vagyis a szulfatált cirkónium-oxid erős savassága a kétféle savas hely egyidejű jelenlétéhez kötődik.

## 2.2 Az agyagásványok

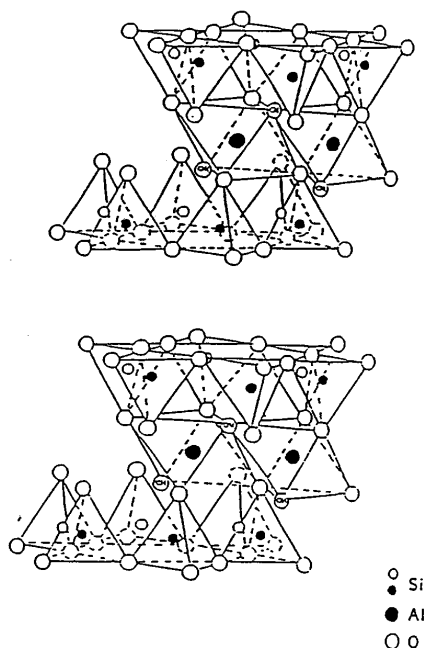
Az agyagásványok az ásványok rendszerének nem szokványosan és jól definiáltan körülhatárolt csoportját alkotják. Rendszerezésük kristálykémiai alapon nyugszik, mely szerint többségük a filloszilikátok különböző csoportjaihoz sorolható, de vannak láncszerkezetű és amorf agyagásványok is. Rendszerük fő kategóriái:

- I. kétdimenziós agyagásványok (filloszilikátok)
  - II. egydimenziós agyagásványok (inoszilikátok)
  - III. amorf agyagásványok
- I. A kétdimenziós agyagásványok fontosabb kristálykémiai jellemzői: a felépítő atomkötegek (rétegek) jellege és száma, továbbá az elektromos töltésviszonyok. E tényezők figyelembevételével további rendszertani fő típusok állapíthatók meg:

1. Az atomkötegek (tetraéderes: T, oktaéderes: O rétegek) csatlakozásából eredő rétegekkomplexumok: a) elektromosan kiegyenlítettek, *elsőrendű vegyületek*, b) elemi cellánként nem egész negatív töltésfelesleggel rendelkeznek: *első- és másodrendű vegyületek* közti átmenetek, c) elemi cellánként határozott negatív töltésfelesleg van, melynek kiegyenlítése inaktív kationnal történik, *másodrendű vegyületek*.
  2. E fő típusokon belül a további osztályozás a rétegekkomplexumot felépítő rétegek számára alapozható. Eszerint a következő típusok ismeretesek: a) az ásványt felépítő rétegekkomplexumok két rétegből állnak (*TO* típusú ásványok), b) a rétegekkomplexumok három rétegből állnak (*TOT* típusúak), c) a rétegekkomplexumok négy rétegből állnak (*TOTO* típusúak).
  3. Különböző rétegekkomplexumok ugyanazon ásványban keverten fordulnak elő: *közberétegezett ásványok*.
- II. Az egydimenziós ásványok láncszerzetűek. Miután az ilyen ásványfajták száma mindössze kettő, kristálykémiai rendszerezésükre nincs szükség.
- III. Az agyagásványok harmadik fő szerkezeti kategóriájába azok a természetes alumínium-hidroszilikátok kerülnek, amelyek kristályos anyagokra jellemző röntgendiagramot nem adnak.

Az agyagásványok csoportjából széles körben használt katalizátorfajta a montmorillonit.

A montmorillonit  $(Al_{2-y}Mg_y)Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$  szerkezetű<sup>44</sup>. Színe változó, lehet fehér, szürkésfehér vagy sárgás színű. Teljesen amorfnak látszó, könnyen szétmorzsolható, vízben duzzadó, de nem képlékeny anyag<sup>45</sup>. Az amorfnak látszó montmorillonit tulajdonképpen kriptokristályos háromréteges szerkezet, ami rétegekzi kationokkal behálózott kétdimenziós makroionokból áll. A rétegek alumínium-szilikát lemezekből állnak, az Al-ionok oktaéderesen beépülnek két tetraéder réteg közé (*TOT* szerkezet)<sup>46,47</sup>, így három rétegből álló rétegekkomplexum keletkezik (6. ábra).

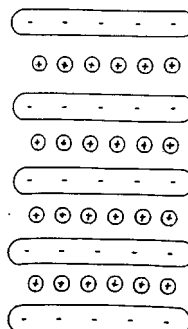


6. ábra: A montmorillonit szerkezete

A rétegek nem szorosan kapcsolódnak, hanem változó mennyiségű víz adszorbeálódhat az ásvány rétegek közötti térben, aminek egyik következménye az agyagásványok legszembeötlőbb, gyakorlati alkalmazásban is felhasznált tulajdonsága, a kristályközi duzzadóképeség. A jelenség abban áll, hogy az agyagásványok a hármas réteggel közötti interlamelláris, réteggel közötti térbe számtalan poláris molekulájú anyagot, vizet és szerves folyadékot képesek a körülményektől függő mértékben és módon felvenni. Ennek következményeként a réteggel komplexumok változó mértékben eltávolodnak egymástól, a rácstávolság megnő, az ásvány duzzad. A duzzadás kétféle erő kölcsönhatása révén jön létre. Az egyik az adszorpciós erő, amellyel az adott molekula a hármas réteg oxigén-síkhálóihoz kapcsolódhat, s így belépve a réteggel komplexumok közé, saját méretétől függően mintegy szétfeszíti azokat. Ennek az erőnek az ellenében hat a Coulomb erő, amely a negatív töltésű szilikátréteg és a réteggel közötti tér cserélhető kationjai között működik, s amely vonzás a rétegek összekapcsolódását biztosítja. Tehát az agyagásványok duzzadóképesége függ a töltéssűrűségtől<sup>48,49</sup>, a kationok minőségétől, az adszorbeált folyadék sajátosságaitól és az ásvány szemcsenagyságától.

Az  $\text{Al}^{3+}$ -nak  $\text{Mg}^{2+}$ -mal és  $\text{Fe}^{2+}$ -sal, a  $\text{Si}^{4+}$ -nak  $\text{Al}^{3+}$ -mal történő izomorf helyettesítése során az agyagásvány állandó negatív töltést nyer, egységenként ez 0,25-0,6. Ez a töltés ellensúlyozható pozitív ionokkal, amelyek az anyag külső felületéhez kapcsolódnak, de a belső rétegeit is betöltik<sup>50</sup>. A természetben leggyakrabban

előforduló közbenső ionok a  $\text{Na}^+$  és a  $\text{Ca}^{2+}$ , bár a kationokat kioldással más ionokra lehet cserélni, mint  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ .



7. ábra: A montmorillonit réteges szerkezete, hidratált rétegek közötti kationokkal

Az agyagásványok másik jellegzetes sajátossága az általában nagy ioncserélő képesség. Ennek az a lényege, hogy a rétegek közötti térben lévő kationok nincsenek szerkezeti rögzített helyzetben, így az ásványt elektrolitoldatba helyezve a külső és belső kationok között az ekvivalencia elvéből következő cserefolyamatok játszódnak le. Így az agyagásványok savas formába is vihetők. A savasság fokozódik alacsony víztartalomnál és különösen nagy töltésekkel rendelkező kationok ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ) jelenlétében. A lemezek közötti kationok  $\text{H}^+$ -ionra cserélhetők a következő módszerekkel:

- magas hőmérsékletű ásványi savas kezelés (K-katalizátorok), ami dehidroxileződés, dezaluminálódás és magas hőmérsékletű kezeléssel áll
- $\text{NH}_4^+$ -ion csere és azt követő hevítés (zeolitoknál gyakran alkalmazott módszer)

Az agyagásványok potenciális Lewis-savas centrumokkal is rendelkeznek<sup>51</sup>. Az  $\text{Al}^{3+}$ -kationok természetes állapotban oktaédres síkokba rendeződnek és a szabadon álló kristálycsúcsokon vízmolekulát kötnek meg. Eltávolítva a vízmolekulákat Lewis-savas centrumok alakulnak ki. A dehidratálódás előidézheti azt is, hogy a rétegek közötti kationok koordinatív telítetlenné válnak.

A montmorillonit természetes képződése a hidrotermális kőzetátalakulás folyamatára vezethető vissza<sup>46</sup>. Előállítását történhet a természetes montmorillonit agyagásvány tisztításával, finomításával és ioncsere alkalmazásával, illetve lehetőség van mesterséges előállításra is. Katalizátorként, katalizátorhordozóként, molekulaszitaként<sup>52,53</sup> és gélképző anyagként, emulgeátorként, derítőanyagként stb. alkalmazzák.



Az agyagásványok katalizálta szerves kémiai reakciók változatossága lenyűgöző<sup>54</sup>. Csábítónak tűnik az agyagásványokat a prebiotikus szintézisek lehetséges mikroreaktorainak tekinteni. Az agyagásványok lehetnek a hordozók és a katalizátorok az első, az élet számára nélkülözhetetlen molekulák, a biomolekulák keletkezésénél.

Az agyagásványok prebiotikus szintézisekben betöltött szerepét először Bernal<sup>55</sup> vetette fel, még az 1940-es évek végén. Számos kísérletben használtak agyagásványokat katalizátorként a biomolekulák, mint például a porfirin előállításában, és a biológiailag jelentős monomerek mindegyikét, azok oligomer láncával, agyagfelületeken már szintetizálták. Ezekben a kísérletekben az agyagásványokat puffereknek, adszorbenseknek, katalizátoroknak és templátoknak használták. Weiss szerint bolygónkon az agyagásványok lehetnek a templátjai az első önreprodukáló rendszereknek. Az alumínium-szilikát felületek szabálytalanságai, mint információhordozók szerepelnek és működnek a lemezek közötti szintézisek során. Másrészt az agyagásványok lehetnek az önreprodukáló biomolekulák prekursorai. Például glicerol oligomereket állítottak elő agyagásványok jelenlétében a természetes időjárási ciklusokat imitáló körülmények között.

Ezekkel az agyagásványokkal, mint szilárd savakkal, számos gyakorlati jelentőségű szerves kémiai reakció is katalizálható, amelyeket általában ásványi savakkal hajtanak végre, így például Friedel-Crafts alkilezési és acilezési reakciók, Diels-Alder reakciók stb.

### **2.3 Az ioncserélt agyagásványok, mint katalizátorok**

Ezeket a katalizátorokat az agyagásványban lévő eredeti kationok más kationokkal történő cseréjével állítják elő. A cserélendő eredeti kation igen gyakran  $H^+$ . A Süd-Chemie cég által forgalmazott K10 márkajelű katalizátor por formában kapható savas ipari katalizátor, melynek alapja egy főtömegében montmorillonitot tartalmazó bajor bentonit. A K10 katalizátort magas hőmérsékletű savas kezeléssel állítják elő, melynek következtében a szabályos TOT szerkezet megváltozik, a lemezek eltöredeznek és eltávolodnak egymástól, mezopórusos rendszer alakul ki. Az eljárások technológiai részleteit ipari titokként kezelik.

Laszlo és Mathy<sup>56</sup> a fémkationok bevitelét a K10 katalizátorba a megfelelő fémklorid ( $FeCl_3$ ,  $CuCl_2$ ,  $CoCl_2$ ,  $ZnCl_2$ ) vizes oldatában, vagy etanolos oldatban ( $ZrCl_4$ ,  $TiCl_4$ ,  $TaCl_5$ ,  $NbCl_5$ ,  $AlCl_3$ ) történő ioncserével valósították meg. A katalizátor szuszpenziót és a fémsó oldatát 24 órán keresztül szobahőmérsékleten keverték, majd a

katalizátort szűrővel elválasztották az oldattól és desztillált vízzel Cl<sup>-</sup>-mentesre mosták, aztán 120°C-on szárítószekrényben szárították.

Sajnos Laszlo és csoportja e katalizátorok jellemzését nem közölte, ők csak az ioncserélt katalizátorok különböző reakciókban való alkalmazásának eredményeit publikálták<sup>57,58,59</sup>.

Cornélis és társai<sup>57</sup> vizsgálták az ioncserélt K10 katalizátort (Fe<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Ti<sup>4+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Zr<sup>4+</sup>) toluol és benzoil-klorid-származékok Friedel-Crafts típusú reakcióiban. A kapott termék többnyire *para*-helyzetű, tehát a reakció szelektív volt, a katalizátorok több alkalommal is felhasználhatók voltak.

A benzol és toluol benzil-alkohollal, benzil-kloriddal, ciklohexénnel történő alkilezési reakcióiban az ioncserélt K10 katalizátorok viszonylag jól működtek<sup>56</sup>. Ezek a szerzők tanulmányozták az aromások különböző alkoholokkal (primer, szekunder és terciér) történő alkilezését is. Ezekben a Friedel-Crafts reakciókban sztöchiometrikus mennyiségű katalizátorokat használtak, az alkilezési reakciók szelektívnek bizonyultak, nem észleltek sem *meta*-izomert, sem pedig polialkileződést. Rámutattak, hogy az ioncserélt katalizátor használata környezetvédelmi szempontból előnyös, mivel annak alkalmazása során csökken a keletkező szennyeződés.

Az ioncserélt K10 katalizátorokat Diels-Alder típusú reakciókban is alkalmazták<sup>57,60,61</sup>.

Cativiela és munkatársai<sup>62</sup> különböző ioncserélt K10 katalizátorokat vizsgáltak Friedel-Crafts típusú alkilezési reakciókban; anizolt alkileztek diénekkal. Az anizol alkilezésénél az erősen Lewis-savas katalizátorok bizonyultak a leghatékonyabbnak. A Brönsted-savasság a diének polimerizációját, valamint az alkilezett termék retro-alkilezését katalizálta. A katalizátorok hőkezelésével csökkenthetjük a Brönsted-savasságot, ezáltal csökken a polimerizáció mértéke és visszaszoríthatjuk a retro-alkilezést is. A reakcióban kapott főtermék a *para*-helyzetben monoalkilezett anizol. A reakció regioszelektivitása egyrészt a diénből kialakuló karbéniumion stabilitásától, másrészt az aktivált karbéniumion hozzáférhetőségétől függ.

A BME Szerves Kémiai Technológia Tanszékén korábban Cseri és munkatársai<sup>63</sup> benzol és toluol benzilezési reakcióiban vizsgálták az ioncserélt K10 katalizátorokat. Benzil-kloridot és benzil-alkoholt használtak alkilezőszerként. A benzil-kloriddal végzett reakciókban a Lewis-savas katalizátorok bizonyultak aktívabbnak, de az összefüggés nem egyértelmű. A változó vegyértékű kationokat tartalmazó katalizátorok esetében a reakció sokkal gyorsabb, mint ahogy azt a savasságtól várhatnánk, feltehetően a reakció a fémionok (Fe, Sn, Cu) részvételével egy oxidációs–redukciós

lépéssel kezdődik. Benzil-alkohol használata esetén a Brønsted-savas katalizátorok bizonyultak aktívabbnak (120°C-on szárított katalizátorok). Ez a reakció klasszikus aromás elektrofil szubsztitúciós mechanizmussal játszódik le: a katalizátor protonálja az alkoholt, aminek következtében víz kilépése mellett megy végbe a reakció. Egyenes arányosság figyelhető meg a reakciósebesség és a katalizátor Brønsted-savassága között.

A különböző ioncserélt montmorillonitokat Chiche és munkatársai<sup>64</sup> toluol és *para*-xilol acilezési reakciókban tesztelték. Acilezőszerként növekvő szénatomszámú karbonsavakat használtak: ecetsavat, propionsavat, vajsavat, kapronsavat, laurinsavat, palmitinsavat, behénsavat. A használt ioncserélt montmorillonitok közül a legaktívabbnak az  $\text{Al}^{3+}$  ioncserélt katalizátor bizonyult. Az acilezési reakció elérhető konverziója a karbonsavak hosszának a függvénye. A reakció ecetsavval nem játszódtott le, propionsav és vajsav használata esetén csekély a konverzió. Kapronsav és az annál hosszabb láncú savak használatakor preparatív szempontból jobb konverziókat és termelést értek el.

A fenti áttekintés alapján érzékelhetjük, hogy az agyagásványok jól használható katalizátorok különböző szerves kémiai reakciókban, kiemelt jelentőségük elsősorban bizonyos finomkémiai reakciók katalizálásában rejlik.

Munkám célja szilárd-sav-katalizátorok előállítása (szulfatált cirkónium-oxid, ioncserélt K10), a katalizátorok jellemzése, majd Friedel-Crafts típusú acilezési reakciókban való tesztelése volt.

A szerves preparatív kémiában mind a mai napig nem gyakori a szilárd savak használata. Problémát okoz a savasság definiálása, hiszen a konvencionális pH skála csak vizes oldatokra, homogén körülmények között jól definiált. Az általunk is használt montmorillonit felületi Hammett-savassága 1,5-től 3-ig változik. Ezt a savasságot tovább lehet fokozni ásványi savas mosással. Ezzel a kezeléssel a természetes interlamelláris kationokat ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) protonokra lehet cserélni (K10) és így a Hammett-savasságot 5,6-8 közötti értékre lehet növelni, tehát a sav erőssége a salétromsav és a koncentrált kénsav között található.

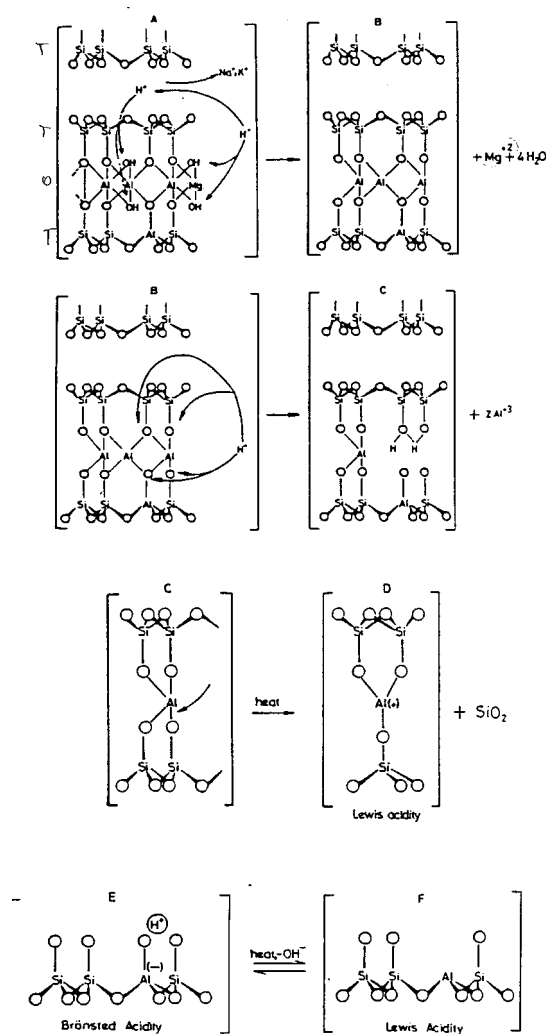
## 2.4 A K10 és az ioncserélt K10 katalizátorok jellemzése

Munkám során kihasználtam a Süd-Chemie által gyártott K10 savas ipari katalizátor előnyös tulajdonságait és az ioncsere módszerét. Az ioncserélt katalizátorok előállításával céltom a K10 savas tulajdonságainak változtatása volt. Az  $\text{M}^{n+}$ -K10

jelzésű katalizátorokban az eredeti kationokat  $\text{Cu}^{2+}$ -,  $\text{Fe}^{3+}$ -,  $\text{Zn}^{2+}$ -, illetve  $\text{Sn}^{2+}$ -kationokkal helyettesíttem.

A K10 por formában kapható savas ipari katalizátor, melynek alapja egy bajor bentonit. A K10 katalizátort magas hőmérsékletű savas kezeléssel állítják elő, melynek következtében a szabályos TOT szerkezet megváltozik, a lemezek eltöredeznek és eltávolodnak egymástól.

Ez a savas támadás (8. ábra) valójában több lépésre bontható: az első lépésben a dehidroxileződés megy végbe, illetve kilépnek a  $\text{Mg}^{2+}$ -kationok, a következő lépés az  $\text{Al}^{3+}$ -kationok kilépése (dezaluminálódás), emiatt a katalizátorban az eredeti Si/Al arány megnövekszik. Ezt a savas támadást hőkezelés követi, melynek hatására Lewis-savas katalizátort kapunk, melyben a lemezes szerkezet töredezetté válik és kialakul egy mezo-, illetve részben makropórusos szerkezet.



8. ábra: A savas kezelés mechanizmusa

A Süd-Chemie technikai információi alapján a K10 katalizátor fontosabb tulajdonságai az alábbiakban foglalhatók össze:

Külső megjelenési formáját tekintve szürkésfehér, vízben duzzadó, finom eloszlású por

Sűrűsége:  $2,4 \text{ kg/dm}^3$

Mikropórusos térfogata:  $0,1 \text{ cm}^3/\text{g}$

Fajlagos felülete:  $200 \pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$

Térfogatsúlya:  $300 \pm 30 \text{ g/dm}^3$

Nedvességtartalma (2 órás  $110^\circ\text{C}$ -os szárítás után): max. 3%

Tömegveszteség  $1000^\circ\text{C}$ -os hevítésnél: max. 7%

10%-os vizes szuszpenzió pH-ja: 3

Szemcseméret: 90%-a  $63 \mu\text{m}$  alatti szemcseméretű (DIN 100)

Kémiai összetétel: 67,6%  $\text{SiO}_2$ , 14,6%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 2,9%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 1,8%  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$

A K10 és ioncserélt származékainak szerkezetvizsgálatával részletesen foglalkoztak Cseri és munkatársai<sup>63,65</sup>.

#### 2.4.1 NMR analízis

A montmorillonit kristályszerkezetéből adódóan a  $^{27}\text{Al}$ -NMR felvételeken egy oktaéderez Al-atomokra jellemző csúcs megjelenése várható. Ellenben a K10 katalizátor  $^{27}\text{Al}$ -NMR felvételein két jellemző csúcs látható: az oktaéderez koordinációjú Al-ionoké ( $\delta=70,7$ ) és a tetraéderez koordinációjúaké ( $\delta=3,6$ ). Az Al tetraéderez koordinációba kerülése a montmorillonit magas hőmérsékletű savas kezelésének a következménye<sup>66</sup>.

Míg a bentonit  $^{29}\text{Si}$  NMR spektrumán egy fajta szilíciumatom található ( $\delta=-90,6$ ), addig a K10 katalizátorban 3 féle szilíciumatom figyelhető meg. A megfelelő kémiai eltolódásokat ( $\delta$ ) irodalmi értékekkel összehasonlítva ez az alábbi módon értelmezhető:

Az első, mely megegyezik a bentonit felvételen láthatóval ( $\delta=-90,7$ ), azokat a Si-atomokat jelzi, amelyek másik három szilíciumatommal és egy alumínium- vagy magnézium-atommal koordinálódnak tetraéderez rétegeken belül. A második csúcs ( $\delta=-101,3$ ) olyan Si-atomra jellemző, amely tetraéderez pozícióban egy szintén tetraéderez pozícióban lévő Al-atommal kapcsolódik, a harmadik ( $\delta=-110,5$ ) pedig a  $\text{SiO}_2$ -kötésben elhelyezkedő Si csúcsa; a  $\text{SiO}_2$  a savas kezelés során keletkezhet.

### 2.4.2 Röntgendiffrakció

A Süd-Chemie-től származó K10 montmorillonit a magas hőmérsékletű savas kezelés miatt röntgenamorf és nagyrészt elvesztette lemezes szerkezetét. A megmaradó kevés eredeti kristályos rész mutatja a kezelés nélküli montmorillonit röntgendiffrakciós képét. A megmaradt eredeti kristályos szerkezetben a lemezek távolsága 6,98 Å, de ez természetesen a vizsgált mintában csak lokálisan érvényesül. A lemezek közötti térben levő alkáli-, alkáliföldfém-ionok átmenetifém-ionokra való cseréjével meg lehet növelni a lemezek közötti távolságot. Ezek a mérési adatok azonban nem teljesen egyértelműen értékelhetők. Ennek oka az agyagásvány minták nem egységes szerkezete, a savas kezelés utáni alacsony kristályosság.

### 2.4.3 Felületmérés

A I. táblázatban foglaltam össze a katalizátorok fajlagos felületét, és átlagos pórusátmérőjét. Megállapítható, hogy a K10 fajlagos felülete jóval nagyobb a bajor bentoniténál, ugyanakkor a mikropórusos felülete (a 10 Å-nél kisebb átmérőjű pórusok összfelülete) lényegesen kisebb. Az ioncserélt K10 katalizátorok (az Sn<sup>2+</sup>-K10 kivételével) a K10-hez hasonlóak ebből a szempontból.

Katalizátor	Fajlagos felület m <sup>2</sup> /g	Átlagos pórusátmérő Å	Mikropórusos felület m <sup>2</sup> /g
Bajor bentonit	88	44	28,6
K10	229	55,6	2,51
Sn <sup>2+</sup> -K10	240	45,7	23,6
Zn <sup>2+</sup> -K10	213	54,9	0,5
Cu <sup>2+</sup> -K10	236	53,7	0
Fe <sup>3+</sup> -K10	239	53,4	10,07

I. táblázat: A katalizátorok fajlagos felülete

### 2.4.4 Felületi savasság meghatározása

Piridinadszorpciót követő infravörös spektroszkópiával a katalizátorok Lewis- és Brönsted-savas helyei megkülönböztethetők. Az adszorpciót követően ugyanis a katalizátorok IR spektrumán az alábbi karakterisztikus sávok jelennek meg:

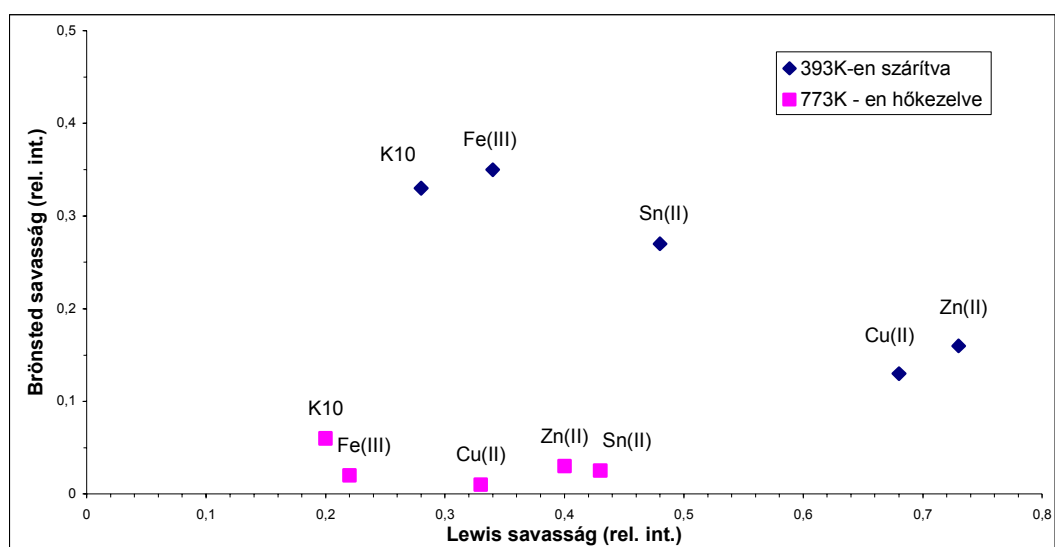
- 1448-1455  $\text{cm}^{-1}$ : olyan gyűrű vázrezgése, mely gyűrű N-atomja a nemkötő elektronpárjával koordinációs kapcsolatba lépett. Ez elektronpár-akceptor, vagyis Lewis-savas helyekre utal.
- 1545  $\text{cm}^{-1}$ : olyan gyűrű vázrezgése, mely gyűrű N-atomja protonálódott. Ez protondonor, vagyis Brönsted-savas helyekre utal.
- 1492  $\text{cm}^{-1}$ : mindkét savas helyre jellemző vázrezgés.

A Brönsted-, illetve Lewis-savasság mennyiségi jellemzéséhez az egyedi karakterisztikus sávok területe az 1800-1920  $\text{cm}^{-1}$  közötti, aluminoszilikát szerkezethez tartozó sáv területéhez viszonyítható.

A különböző ioncserélt katalizátorok savassága változatos, a bevitt kationoktól és a hőkezelés hőmérsékletétől függően.

A vizsgálatok eredményeképpen megállapítható, hogy az ioncsere után a 120°C-on szárított katalizátorok Lewis-savassága általában növekszik a Brönsted-savasság kárára.

Az 500°C-on hevített katalizátorok Brönsted-savassága csaknem teljesen visszaszorul és az ioncserélt katalizátorok gyakorlatilag tiszta Lewis-savasakká válnak, de a Lewis-savasság is csökken.



9. ábra: A 120°C-on szárított és az 500°C-on hőkezelt katalizátorok savas tulajdonságai

A fentiek értelmében az ioncserével és a hőkezeléssel szabályozható, optimalizálható mind a savas helyek száma, mind pedig a savasság természete (Lewis vagy Brönsted).

### 2.4.5 Elemanalízis

Az emissziós spektroszkópiás mérésekkel elvégzett elemanalízis eredményeit a II. táblázatban foglaltam össze:

Katalizátor	Al(%)	Fe(%)	Cserélt ion (%)
Bajor bentonit	10,19	3,81	
K10	7,95	1,97	
Sn <sup>2+</sup> -K10	6,84	1,61	10,1
Zn <sup>2+</sup> -K10	7,5	1,94	1,19
Cu <sup>2+</sup> -K10	7,79	2,04	1,24
Fe <sup>3+</sup> -K10	7,54	2,92	0,95

II. táblázat: Az elemanalízis eredményei

A Zn<sup>2+</sup>, a Cu<sup>2+</sup> és a Fe<sup>3+</sup> esetében az agyagásvány kationcserélő kapacitásából adódóan körülbelül azonos töltésmennyiséget képviselő ion cserélődött. Az Sn<sup>2+</sup> kiugró mértékű ioncseréjét azzal magyarázzák, hogy az ion vizes oldatban könnyen hidrolizál, majd polikationokat képez, melyek nagy mértékben cserélődnek aluminoszilikát rétegeken.

### 2.4.6 A montmorillonit és a K10 katalizátor főbb tulajdonságainak összehasonlítása

A III. táblázatban a legfontosabb fizikai-kémiai tulajdonságokat hasonlítottam össze:

Tulajdonság	Montmorillonit	K10
Szerkezet	réteges, lemezes	nincs kristályos szerkezet, töredezett lemezek
Al helyzete	oktaéderes Al	oktaéderes és tetraéderes Al
Felület	< 50 m <sup>2</sup> /g	230 m <sup>2</sup> /g
Porozitás	nem pórusos, vagy mikropórusos	mezopórusos
Savasság	a Na forma nem savas	a savas kezeléssel bevitt H <sup>+</sup>
	természetes anyag	a montmorillonit savas kezelésével előállított

III. táblázat: A montmorillonit és a K10 főbb fizikai tulajdonságainak összehasonlítása

A táblázatból látható, hogy a K10, ami a montmorillonit savas kezelésével állítható elő, fizikai-kémiai sajátságai jelentősen eltérnek a montmorillonittól. Ezek a



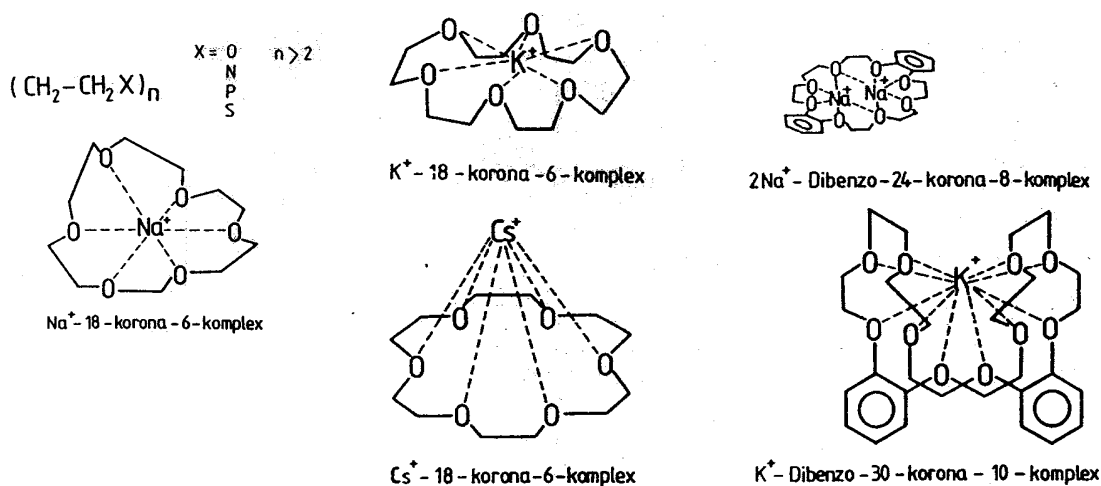
katalitikus szempontból előnyös változások (fajlagos felület és pórusméret növekedése, savasság) könnyen értelmezhetők, ha figyelembe vesszük azt a morfológiai változást, hogy a savas kezelés hatására az oktaéderes szerkezetből az Al és Mg ionok kiszakadnak, a lemezek eltávolodnak egymástól, ezáltal új kristályszerkezetű anyaghoz jutunk.

## 2.5 A koronaéterek

A koronaéter típusú makrociklusos vegyületek az élő szervezet felépítésében, a sejtmembrán alkotórészeként vannak jelen, és jelentős szerepet játszanak a sejtek iontranszportjában.

Felfedezésük a múlt századhoz kötődik, Pedersen 1967 óta foglalkozott velük, és 1987-ben kapott munkája elismeréseként Nobel-díjat<sup>67</sup>. Ő adta ezeknek a gyűrűs vegyületeknek a koronaéter nevet. A molekulák a  $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{X})_n-$  ismétlődő szerkezeti elemből épülnek fel, ahol az X heteroatom lehet oxigén, nitrogén, kén, illetve foszfor. A gyűrű tag száma 5 és 60 között van. A koronaéterek elnevezésében a korona szó elé helyezett szám a makrogyűrű atomszámát, a korona szó után álló szám pedig a gyűrű heteroatomjainak a számát jelöli.

Több kutató és kutatócsoport kezdett el ezek után foglalkozni a koronaéterek előállításával és szintézisével.



10. ábra: Néhány fémion-koronavegyület komplex szerkezete

Az ábrából látható, hogy korona alakja van a 18-korona-6 kálium-komplexének. Nátriumionnal alkotott komplexnél ez az ideális alkat kissé torzul, a céziumion pedig bele sem fér a gyűrűbe, bár komplex itt is képződik.

Ha a koronaéter belső átmérője az ion átmérőjétől jelentősen különbözik, akkor az 1:1 komplex helyett 2:1 vagy 3:2 komplexek is képződhetnek. Nagy stabilitási állandójú komplexek akkor jönnek létre, ha a gyűrű belső átmérője megegyezik az ionátmérővel.

Különösen stabilis komplexek képződnek a háromdimenziós makrociklusokkal, a kriptandokkal vagy kriptánsokkal, mert a láncok által képezett kosárból az oda illő ion nehezen eshet ki, ha egyszer oda bekerült. Ezekkel a makrociklusokkal Lehn francia Nobel-díjas professzor foglalkozott. Az ilyen vegyületek komplexeinek (kriptandjainak) nemcsak a stabilitási állandója, hanem a szelektivitási állandója is igen nagy (a szelektivitási állandó az összehasonlítható ionokkal képezett komplexek egyensúlyi, más néven stabilitási állandóinak a hányadosa).

A koronagyűrűhöz telített vagy aromás gyűrűk, vagy egyéb, a célnak megfelelő nyílt láncú helyettesítők is kapcsolódhatnak, s ezek lehetnek királisak is. Az ilyen vegyületek előállításában és tulajdonságainak a vizsgálatában Lehnen kívül az amerikai Nobel-díjas Cram szerzett érdemeket, kiterjesztve e vegyületek körét és felhasználását.

A szóban forgó vegyületcsalád felhasználása a tudományos kutatásban és a technikában már ma is sokrétű, de állandó növekedést mutat. Mindez komplexképzési képességükre és a koronavegyületek ionszelektivitására vezethető vissza.

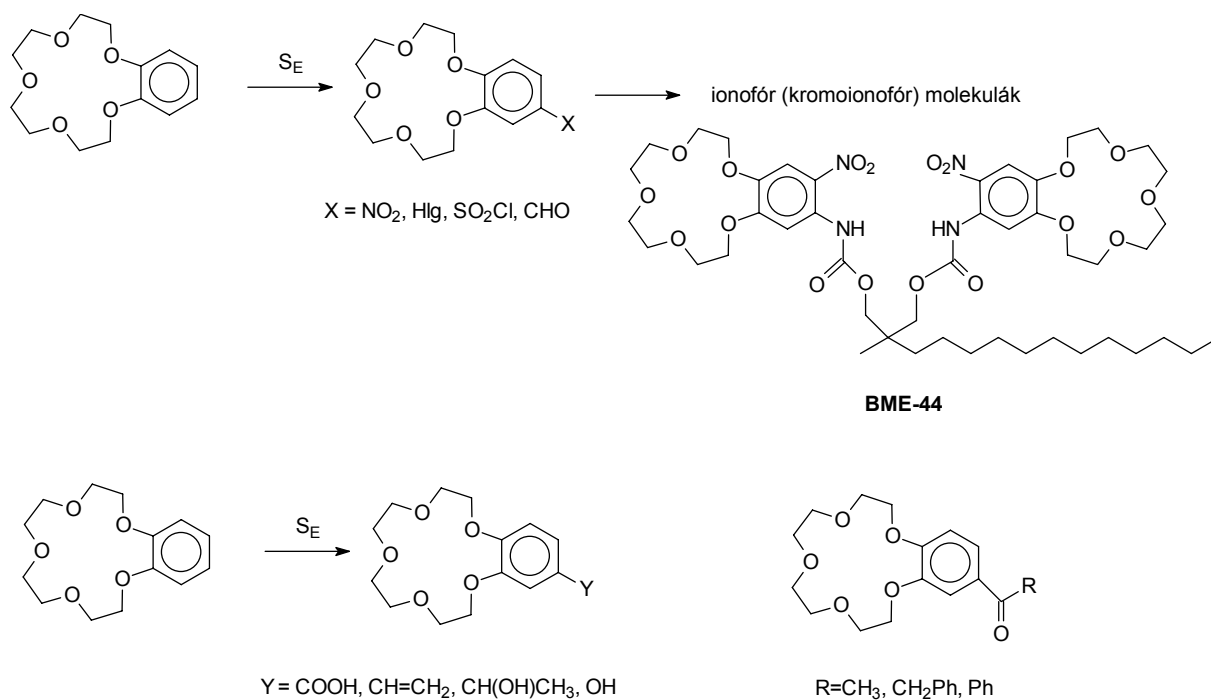
A koronaétereket és származékaikat eddig többek között az analitikában<sup>68</sup> (ionszelektív membránelektrodokban ligandumként), a gyógyszeriparban (farmakofór csoportokkal összekapcsolt koronavegyületek) és a szerves kémiában (fázistranszfer katalizátor, enantiomerek elválasztása) alkalmazták sikeresen. Nagy jelentősége van az erős komplexképző tulajdonságaiknak, aminek köszönhetően radioaktív kationok megkötésére használják őket<sup>69</sup>.

Luttringhaus és Ziegler<sup>70</sup> rezorcinnál, Adams és Whitehill<sup>71</sup> pedig hidrokinonból állított elő gyűrűs poliéter-származékokat.

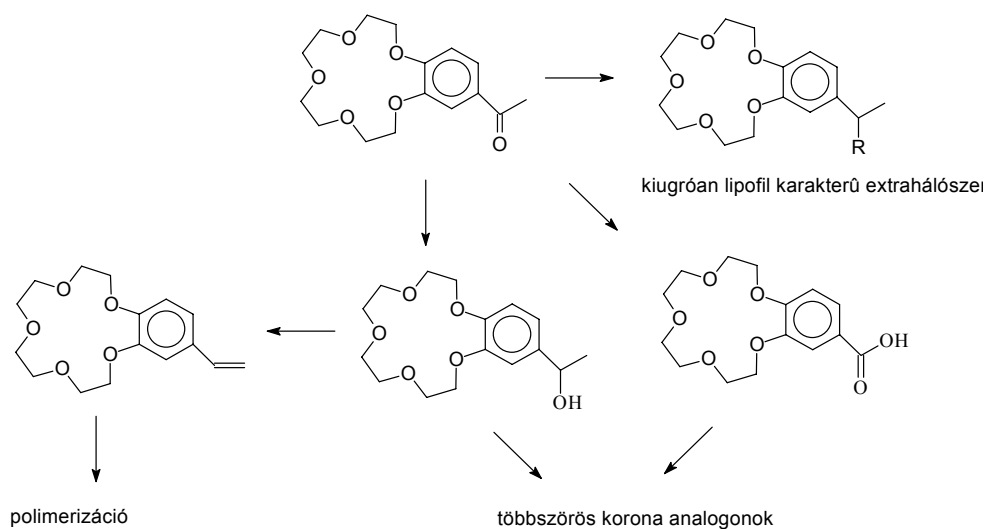
Luttringhaus<sup>72</sup> poliéter-származékokat nyert hidrokinonból, 1,5- és 2,6-dihidroxinaftalinból, 4,4'-dihidroxidifenilből, 4,4'-dihidroxidifenilmetánból és 4,4'-dihidroxidifeniléterből.

Stewart és munkatársai<sup>73</sup> etilén-oxidból, Down és munkatársai<sup>74</sup> pedig propilén-oxidból nyertek gyűrűs tetramereket.

Egy analitikában széles körben használt terméket a BME Szerves Kémiai Technológia Tanszékén dolgoztak ki, ez a K-ionszelektív ionofór a BME-44<sup>75</sup>. A vegyület szintézisének kiindulóanyaga a benzo-15-korona-5 (B15C5), analogonok szintézisének fontos kulcsintermedierje pedig a 4'-acetyl-benzo-15-korona-5 (4'Ac-B15C5), mely számos analóg ionofór kulcsintermedierje is.



11. ábra: A koronaéterek gyakorlati felhasználása



12. ábra: Koronaéter-származékok, mint fontos vegyipari alapanyagok

Koplow és munkatársai<sup>76</sup> 3,4-dihidroxi-acetofenonból és tetraetilén-glikol-, illetve pentaetilén-glikol-dikloridból butanolos közegben nátrium-hidroxid jelenlétében állítottak elő 45%-os hozammal 4'-acetil-benzo-15-korona-5-öt, illetve 32%-os hozammal 4'-acetil-benzo-18-korona-6-ot.

Parish és munkatársai<sup>77</sup> foglalkoztak alkanoil-, aroil- és  $\alpha$ -hidroxi-alkil-benzo-koronaéterek szintézisével. Ők 4'-Ac-B15C5-öt kétféleképpen próbálták előállítani:

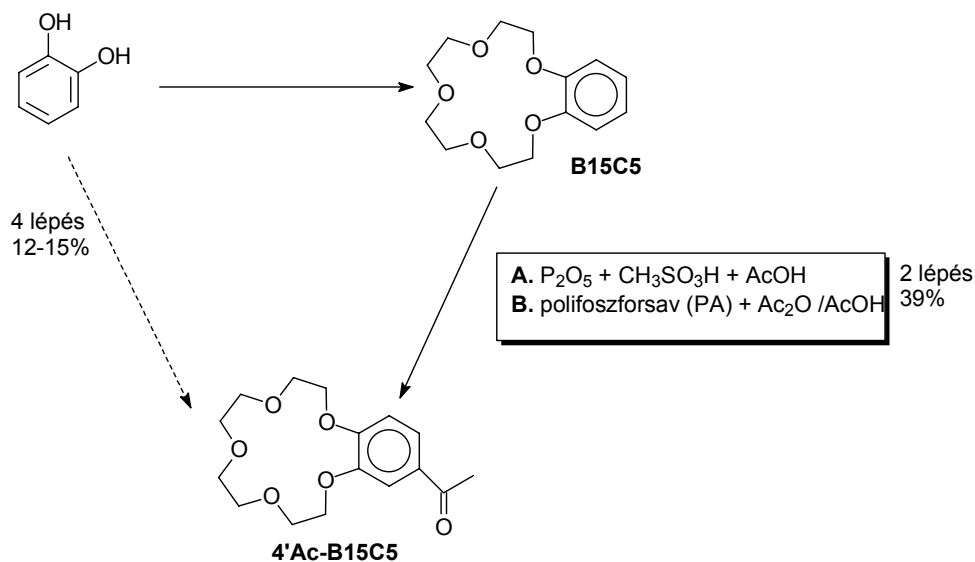
- B15C5-öt és acetilkloridot oldottak diklórmétánban, az oldatot telítették bórt trifluoriddal. Négy óra múlva a bórt trifluorid adagolást megszüntették és az elegyet 12 órán át kevertették. A reakció nem játszódott le, visszanyerték a B15C5-öt.
- B15C5-öt, ecetsavat, polifoszorsavat és metánszulfonsavat 6 órán át reagáltattak szobahőmérsékleten. A reakcióelegy feldolgozása során 63%-os termeléssel izolálták a terméket.

Kano és munkatársai<sup>78</sup> B15C5-öt polifoszorsavval, ecetsavval egy órán keresztül 40-50°C-on reagáltattak. 75%-os hozammal nyerték ki a 4'-Ac-B15C5-öt.

Az eddig ismertetett eljárások közül egyik sem alkalmazta a Friedel-Crafts reakciók klasszikus katalizátorát, az alumínium-kloridot. Japán kutatók, Wada és Matsuda<sup>79</sup> izolálták az alumínium-klorid:koronaéter 2:1, valamint 1:1 összetételű komplexét és azt tapasztalták, hogy a hagyományos Friedel-Crafts reakció útján végzett acilezés nem praktikus, mivel a koronaéter korona része nagyon erős és stabil komplexet képez az alumínium-kloriddal.

Szabó<sup>80</sup> munkájában a klasszikus Friedel-Crafts katalizátorokat használva ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ) acilezte a B15C5-öt és a B18C6-ot.  $\text{ZnCl}_2$  alkalmazása esetén nem járt sikerrel, visszakapta a kiinduló anyagot.  $\text{AlCl}_3$  alkalmazásakor nagy katalizátor fölöslegre volt szükség, az említett koronaéter- $\text{AlCl}_3$  komplex kialakulása miatt. Eredményei összhangban vannak a Wada és munkatársai által leírtakkal.

Pirokatechinből kiindulva két úton nyerhetünk 4'-acetil-benzo-15-korona-5-öt.



13. ábra: 4'-Ac-B15C5 szintézisének lehetőségei



acilezésére. A bemutatott irodalmi adatok szerint a szulfatált cirkónium-oxid, illetve az ioncserélt K10 katalizátorok alkalmasnak látszanak ennek a reakciónak a megvalósítására.

## 2.6 Irodalom a 2. fejezethez

- 
- <sup>1</sup> Clearfield A., Serrete G.P.D. and Khazi-Sayed A.H., *Catal. Today*, 20 (1994) 295
- <sup>2</sup> Yamaguchi T., *Catal. Today*, 20 (1994) 199
- <sup>3</sup> Brinker C.J. and Scherer G.W., *Sol-Gel Science. The physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic Press, Boston, 1990
- <sup>4</sup> Wells A.F., *Structural Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, 1975
- <sup>5</sup> Mercera P.D.L., van Ommen J.G., Doesburg E.B.M., Burggraaf A.J. and Ross J.R.H., *Appl. Catal. A: General*, 71 (1991) 363
- <sup>6</sup> Mercera P.D.L., van Ommen J.G., Doesburg E.B.M., Burggraaf A.J. and Ross J.R.H., *Appl. Catal. A: General*, 57 (1990) 127
- <sup>7</sup> Ward D.A. and Ko E.I., *Chem. Mater.*, 5 (1993) 956
- <sup>8</sup> Hino M., Kobayashi S. and Arata K., *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 6439
- <sup>9</sup> Ward D.A. and Ko E.I., *J. Catal.*, 150 (1994) 18
- <sup>10</sup> Signoreto M., Pinna F., Strukul G., Cerrato G. and Morterra C., *Catal Lett.*, 36 (1996) 129
- <sup>11</sup> Tichit D., Coq B., Armendariz H. and Figueras F., *Catal Lett.*, 38 (1996) 101
- <sup>12</sup> Srinivasan R., Taulbee D. and Davis B.H., *Catal. Lett.*, 9 (1991) 1
- <sup>13</sup> Srinivasan R. and Davis B.H., *Catal. Lett.*, 14 (1992) 165
- <sup>14</sup> Srinivasan R., Hubbard C., Covin O.B. and Davis B.H., *Chem. Mater.*, 5 (1993) 27
- <sup>15</sup> Yamaguchi T., Tanabe K. and Kung Y.C., *Mater. Chem. Phys.*, 16 (1986) 67
- <sup>16</sup> Arata K., *Adv. Catal.*, 37 (1990) 165
- <sup>17</sup> Scurrel M.S., *Appl. Catal.*, 34 (1987) 109
- <sup>18</sup> Corma A., Fornes V., Juan-Rajadell M.I. and Lopez-Nieto J.M., *Appl. Catal. A: General*, 116 (1994) 151
- <sup>19</sup> Holm V.C.F. and Bailey G.C., *US Patent* 3,032,599 (1962)
- <sup>20</sup> Hino M. and Arata K., *J. Chem. Commun.*, (1980) 851
- <sup>21</sup> Tanabe K., Yamaguchi T., Akiyama K., Mitch A., Iwabuchi K. and Isogai K., *Proceedings 8<sup>th</sup> International Congress on Catalysis*, Dechema, Frankfurt am Main, V (1984) 601
- <sup>22</sup> Tanabe K., *Mater. Chem. Phys.*, 13 (1985) 347
- <sup>23</sup> Jin T., Yamaguchi T. and Tanabe K., *J. Phys. Chem.*, 90 (1986) 4794
- <sup>24</sup> Tanabe K., *Solid Acids and Bases*, Kodansha, Tokyo, 1970
- <sup>25</sup> Molnár Á. és Török B., *Szupersavak, karbokationok, szupersavak által katalizált reakciók*, JATEPress, Szeged, 1999
- <sup>26</sup> Bensitel M., Saur O., Lavalley J.C. and Morrow B.A., *Mater. Chem. Phys.*, 19 (1988) 147
- <sup>27</sup> Waqif M., Bachelier J., Saur O. and Lavalley J.C., *J. Mol. Catal.*, 72 (1992) 127
- <sup>28</sup> Saur O., Bensitel M., Saad A.B.M., Lavalley J.C., Tripp C.P. and Morrow B.A., *J. Catal.*, 99 (1986) 104
- <sup>29</sup> Shon J.R. and Kim H.W., *J. Mol. Catal.*, 52 (1989) 361

- 
- <sup>30</sup> Chen F.R., Coudurier G., Joly J.F. and Vedrine J.C., *J. Catal.*, 143 (1993) 616
- <sup>31</sup> Morterra C., Cerrato G. and Bilis V., *Catal. Today*, 17 (1993) 505
- <sup>32</sup> Morterra C., Cerrato G., Pinna F. and Signoretto M., *J. Catal.*, 157 (1995) 109
- <sup>33</sup> Kustov L.M., Kazansky V.B., Figueras F. and Tichit D., *J. Catal.*, 150 (1994) 143
- <sup>34</sup> Adeeva V., de Haan J.W., Jänchen J., Lei G.D., Schünemann V., van de Ven L.J.M., Sachtler W.M.H. and Santen R.A., *J. Catal.*, 151 (1995) 364
- <sup>35</sup> Babou F., Bigot B. and Sautet P., *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) 11501
- <sup>36</sup> Babou F., Coudurier G. and Vedrine J.C., *J. Catal.*, 152 (1995) 341
- <sup>37</sup> Comelli R.A., Vera C.R. and Parera J.M., *J. Catal.*, 151 (1995) 96
- <sup>38</sup> Ward D.A. and Ko E.I., *J. Catal.*, 157 (1995) 321
- <sup>39</sup> Nascimento P., Akrapoulou C., Oszagyan M., Coudurier G., Travers C., Joly J.F. and Vedrine J.C., *Proceedings 10<sup>th</sup> International Congress on Catalysis*, Elsevier, Amsterdam, 1993, 1185
- <sup>40</sup> Bensitel M., Saur O., Lavalley J.C. and Mabilon G., *Mater. Chem. Phys.*, 17 (1987) 349
- <sup>41</sup> Srinivasan R., Keogh R.A. and Davis B.H., *Catal. Lett.*, 36 (1996) 51
- <sup>42</sup> Pinna F., Signoretto M., Strukul G., Cerrato G. and Morterra C., *Catal. Lett.*, 26 (1994) 339
- <sup>43</sup> Morterra C., Cerrato G., Emanuel C. and Bolis V., *J. Catal.*, 142 (1993) 349
- <sup>44</sup> Weaver C.E. and Pollard C.D., *The Chemistry of Clay Minerals*, Elsevier, Amsterdam, 1973
- <sup>45</sup> *Römpp Vegyészeti Lexikon*, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1983
- <sup>46</sup> Barrer R.M., *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*, Academic Press, London, 1978
- <sup>47</sup> Figueras F., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 30 (1988) 457
- <sup>48</sup> Lagaly G. and Weiss A., *Proc. Intern. Clay Conf.*, Mexico, (1978) 157
- <sup>49</sup> Frey E. and Lagaly G., *Proc. Intern. Clay Conf.*, Mexico, (1978) 131
- <sup>50</sup> Nemezc E., *Agyagásványok*, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1973
- <sup>51</sup> Laszlo P. and Cornélis A., *Aldrichimica Acta*, 21 (1988) 97
- <sup>52</sup> Barrer R.M. and McLeod D.M., *Trans. Faraday Soc.*, 51 (1955) 1290
- <sup>53</sup> Shawney B.L., *Nature*, (1960) 261
- <sup>54</sup> Balogh M. and Laszlo P., *Organic Chemistry Using Clays*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 1993
- <sup>55</sup> Bernal J.D., *Proc. Phys. Soc.*, London, 62 (1949) 537
- <sup>56</sup> Laszlo P. and Mathy A., *Helv. Chim. Acta*, 70 (1987) 577
- <sup>57</sup> Cornélis A., Gerstmans A., Laszlo P., Mathy A. and Zieba I., *Catal. Lett.*, 6 (1990) 103
- <sup>58</sup> Laszlo P. and Montaufier M.T., *Tetrahedron Lett.*, 32 (1991) 1561
- <sup>59</sup> Laszlo P. and Moison H., *Chem. Lett.*, (1989) 1031
- <sup>60</sup> Cativiela C., Fraile J.M., Garcia J.I., Mayoral J.A. and Figueras F., *J. Mol. Catal.*, 68 (1991) 31
- <sup>61</sup> Cativiela C., Figueras F., Fraile J.M., Garcia J.I., Gil M., Mayoral J.A., L.C. de Ménorval and Pires E., *Appl. Catal. A: General*, 101 (1993) 253
- <sup>62</sup> Cativiela C., Garcia J.I., Garcia-Maters M., Mayoral J.A., Figueras F., Fraile J.M., Cseri T. and Chiche B., *Appl. Catal. A: General*, 123 (1995) 273
- <sup>63</sup> Cseri T., Békássy S., Figueras F. and Rizner S., *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 98 (1995) 101
- <sup>64</sup> Chiche B., Finiels A., Gauthier C. and Geneste P., *J. Mol. Catal.*, 42 (1987) 229
- <sup>65</sup> Cseri T., Békássy S., Figueras F., Cseke E., L.-C. de Menorval and Dutartre R., *Appl. Catal. A: General*, 132 (1995) 141

- 
- <sup>66</sup> Güler G and Sarier N, *J. Tr. Chemistry*, 15 (1991) 1
- <sup>67</sup> Pedersen C.J., *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 7017
- <sup>68</sup> Lindner E., Tóth K., Jeney J., Horváth M, Pungor E., Bitter I., Ágai B. and Töke L., *Microchim. Acta I.*, (1990) 157
- <sup>69</sup> Beger J. and Meerbote M., *J. Prakt. Chem.*, 327 (1985) 2
- <sup>70</sup> Luttringhaus A. and Ziegler K., *Ann.* 528 (1937) 155
- <sup>71</sup> Adams R. and Whitehill L. N., *J. Am. Chem. Soc.*, 63 (1941) 2073
- <sup>72</sup> Luttringhaus A., *Ann.*, 528 (1937) 181
- <sup>73</sup> Stewart D. G., Waddan D. Y. and Borrowes E. T., British Patent (1937)
- <sup>74</sup> Down J. L., Lewis J., Moore B. and Wilkinson G., *J. Chem. Soc.*, (1959) 3767
- <sup>75</sup> BME-44, FLUKA product No. 60397
- <sup>76</sup> Kopolow S., Esch T. E. H. and Smid J., *Macromolecules*, 6 (1973) 133
- <sup>77</sup> Parish W. W., Stott P. E., McCausland C. V. and Bradshaw J. S., *J. Org. Chem.*, 43 (1978) 4577
- <sup>78</sup> Kano S., Yokomatsu T., Nemoto H. and Shibuya S., *Tetrahedron Lett.*, 26 (1985) 1531
- <sup>79</sup> Wada F. and Matsuda T., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 53 (1980) 421
- <sup>80</sup> Szabó K., *Szakkdolgozat*, Budapesti Műszaki Egyetem, 1990



### 3. Kísérleti rész

#### 3.1 Katalizátorok készítése

##### 3.1.1 Szulfatált cirkónium-oxid katalizátorok készítése

A szulfatált cirkónium-oxid katalizátorok fizikai-kémiai és katalitikus tulajdonságai nagyon érzékenyek az összes előállítási paraméterre, mint például a prekursorok minőségére, a kicsapás körülményeire, a szulfatálás módjára, a kalcinálásra stb.

Hino és munkatársai írták le először<sup>1</sup> a szulfatált cirkónium-oxid klasszikus, kétlépéses előállítási módját, melynek lépései a következők:

1. cirkónium-hidroxid alap előállítása
2. a cirkónium-hidroxid szulfatálása
3. hőkezelés

Az utóbbi években többen foglalkoztak a szulfatált cirkónium-oxid egylépéses előállításával, melyet a szol-gél módszerrel valósítottak meg<sup>2</sup>. Az így előállított szulfatált cirkónium-oxid katalitikus szempontból igen előnyös tulajdonságokkal rendelkezik: nagy fajlagos felület, megnövekedett pórusméret, jó termikus stabilitás.<sup>3,4,5</sup>

##### 3.1.1.1 A szulfatált cirkónium-oxid egylépéses előállítása

A szol-gél módszer hidrolízisen és az alkoxid gélesedésén alapul. A szulfatált cirkónium-oxid gél kialakításához prekursorként cirkónium n-propoxidot [ $Zr(OC_3H_7)_4$ ] és kénsavat (mivel a cirkónium n-propoxid savas közegben való hidrolízise nagy fajlagos felületű szulfatált cirkónium-oxidot eredményez<sup>4</sup>), oldószerként pedig először n-propanolt, majd vizsgálva az oldószerhatást, i-propanolt és ciklohexánt használtam. A  $Zr(OC_3H_7)_4$  alkoholban jól oldódó és igen gyakran alkalmazott prekursor<sup>4,5,6,7</sup>.

A kénsavat két különböző módszerrel vihetjük be a szintézis közegébe:

*A) a  $H_2SO_4$  a vízzel együtt jut be*

Egy 100 cm<sup>3</sup>-es gömblombikban 20 cm<sup>3</sup> (0,045 mól) cirkónium n-propoxidot [ $Zr(OC_3H_7)_4$  Aldrich 70 wt %/n-propanol] összekevertem 26,6 cm<sup>3</sup> (0,35 mól)

n-propanollal (EDS, 99%), majd  $3,2 \text{ cm}^3$  desztillált vízbe  $0,51 \text{ cm}^3$  kénsavat ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  94-96%, EDS) tettem és az elegyet szobahőmérsékleten, csepegtető tölcserből cseppenként hozzáadtam a cirkónium-propoxid n-propanolos oldatához, melyet mindvégig azonos sebességgel mágneses keverővel kevertettem. A cirkónium n-propoxid hidrolízisének és gélesedésének beállta után (kb. 5 perc a savas víz becsepegtetésétől számítva) a gél már nem keverhető, ilyenkor szobahőmérsékleten 1 órát hagytam érni. Egy  $80^\circ\text{C}$  hőmérsékletű olajfürdőben 18 óra alatt elpárologtattam az oldószert. Végül a kapott por alakú katalizátort szárítószekrényben  $120^\circ\text{C}$ -on szárítottam 12 órán keresztül.

***B) a  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a cirkónium-propoxid n-propanolos oldatával jut be***

Ennél a második módszernél a  $0,51 \text{ cm}^3$  kénsavat a cirkónium-propoxid n-propanolos oldatába vittem be, majd ezt a keveréket szobahőmérsékleten 30 percig kevertettem (prehidrolízis). A teljes hidrolízist és gélesedést  $3,2 \text{ cm}^3$  desztillált víznek a keverékhez való csepegtetésével valósítottam meg. A kapott gélét ugyanúgy kezeltem, mint az előző pontban leírt katalizátor esetében.

***3.1.1.2 A szulfatált cirkónium-oxid kétlépéses előállítása***

- a cirkónium-hidroxid gél előállítása

A cirkónium n-propoxid n-propanolos oldatának (10 mol%)  $3,2 \text{ cm}^3$  desztillált vízzel való hidrolízise és kondenzációja útján állítottam elő, követve az egy lépéses előállításhoz használt módszereket ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  használata nélkül), **C**).

- a cirkónium-hidroxid gél szulfatálása

A megszáritott  $\text{Zr}(\text{OH})_4$ -ot  $0,5$  mólos kénsav oldattal szobahőfokon kevertettem 1 órán át ( $15 \text{ cm}^3$  oldat/1g  $120^\circ\text{C}$ -on megszáritott por), majd üvegszűrőn szűrtem és  $120^\circ\text{C}$ -on szárítottam 12 órán keresztül.

***3.1.1.3 A szulfatált cirkónium-oxid katalizátor hőkezelése***

A katalizátorok hevítése lehetővé teszi a szárítás során el nem párolgott, maradék szerves anyagok eltávolítását, és a fémeknek oxidfázisba való jutását. Hőkezelés előtt a katalizátort 12 órán át szárítószekrényben,  $120^\circ\text{C}$ -on szárítottam. A mintát kvarccsőbe tettem, majd a kvarccsövet függőlegesen behelyeztem a kemencébe, a hőkezelés

szárított levegőáramban ( $8 \text{ dm}^3/\text{h}$ ),  $2,5^\circ\text{C}/\text{perc}$  fűtési sebességgel, majd 4 órán keresztül a kívánt hőmérsékleten történt.

A rehidratált katalizátorokat, a megfelelően hőkezelt katalizátorok 14 órán keresztüli szobahőmérsékleten, 50 % nedvességtartalmú tiszta levegőn, zárt, vegyszermentes környezetben való tárolásával állítottam elő.

### *3.1.2 Ioncserélt montmorillonit típusú anyagásvány katalizátorok készítése*

Az agyagásványok közül a bajor bentonit alapú, a Süd-Chemie által magas hőmérsékletű savas kezeléssel előállított K10 katalizátort használtam.

10 g K10 katalizátort  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$  (a cink-kloridot a víztartalmának eltávolítása érdekében megömlesztettem), illetve  $\text{SnCl}_2$ ,  $125 \text{ cm}^3$   $1 \text{ mol}/\text{dm}^3$  koncentrációjú oldatában<sup>8</sup>, szobahőmérsékleten, mágneses keverővel kevertetem 24 órán keresztül. Az ioncsere befejezése után a szuszpenziót üvegszűrőn szűrtem, a szilárd anyagot desztillált vízzel kloridion mentesre mostam. A kapott ioncserélt katalizátort  $120^\circ\text{C}$ -on szárítottam, majd porítottam. A kalcinálást különböző hőmérsékleteken végeztem.

## **3.2 A szulfatált cirkónium-oxid katalizátorok szerkezetvizsgálata**

A különböző módon előállított és hőkezelt katalizátorok tulajdonságainak megismerésére a következő szerkezetvizsgálati módszereket használtam: kémiai analízis, termikus analízis (TG), fajlagos felület, átlagos pórusátmérő meghatározása. A katalizátorok savasságának mérésére reflexiós elven működő infravörös spektroszkópiát (DRIFTS), az összes savas helyek számának meghatározására ammónia termodeszorpciót (TPD- $\text{NH}_3$ ) alkalmaztam.

### *3.2.1 Kémiai analízis*

A szulfatált cirkónium-oxid minták kéntartalmának mérése a franciaországi Service Central d'Analyse du CNRS (Solaize)-ben történt. A katalizátort  $1000^\circ\text{C}$ -ig hevítve elbontották, majd a keletkezett  $\text{SO}_2$  -ot potenciometriás titrálással határozták meg.

A K10 és az ioncserélt K10 minták fémtartalmát emissziós spektroszkópiával határozták meg, Perkin Elmer Plasma 40 típusú készüléken.

### 3.2.2 Termikus analízis

A termogravimetria segítségével különböző jelenségekből származó tömegvesztéseket határozhatunk meg. Ilyen jelenségek a dehidratálódás (a tapadó víz elvesztése), a dehidroxileződés (a szerkezeti vízvesztés) és a bomlás. A módszer előnye, hogy mennyiségi meghatározásokra is alkalmas.

A differenciál-termoanalízis hőfelszabadulással vagy hőelnyeléssel járó folyamatokat tud detektálni, olyanokat is, amelyek nem járnak tömegváltozással, pl. szerkezeti átalakulásokat.

A méréseket egy Setaram TG.DTA 92-12 típusú készüléken végeztem. A mintákat levegőáramban (1,2 dm<sup>3</sup>/h), 5 °C/perc sebességgel 1000 °C-ig fűtöttem fel.

### 3.2.3 Fajlagos felület mérése

A katalizátorok fajlagos felületét a BET (Brunauer – Emmett – Teller) módszerrel határoztam meg. Ez egy inert gáznak (pl. nitrogénnek) a nitrogén cseppfolyósodási hőmérsékletén (77K) történő adszorpcióját követi nyomon<sup>9</sup>. A mérés során először a katalizátor felületét adott térfogatú gázzal ( $V_m$ ) monomolekuláris réteggel borítjuk. Ha az adszorpció folytatódik, e monomolekuláris réteg felett egy második molekuláris réteg fejlődik ki. Az adszorpció izotermát ebben az esetben a következő egyenlet írja le:

$$\frac{p}{V \cdot (p_0 - p)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (1)$$

Az (1) egyenlet  $0.05 \leq \frac{p}{p_0} \leq 0.35$  esetben igaz, az egyenletben  $p$  az egyensúlyi,  $p_0$

a telítési nyomást jelenti,  $V$  a fajlagosan (egységnyi tömegű szilárd anyag által) adszorbeált gáz térfogata  $p$  nyomáson.  $C$  egy specifikus fizikai állandó, amely az adott szilárd – gáz határfelületre jellemző.

Nitrogéngáz alkalmazása esetén  $S_{BET} = 4.35V_m$ .

A mérés előtt a mintákat 250°C-on,  $133,3 \cdot 10^{-6}$  Pa vákuumban, 8 órán át gázmentesítettem.

### 3.2.4 Hőmérsékletprogramozott ammónia termodeszorpció (TPD-NH<sub>3</sub>)

A hőmérsékletprogramozott ammónia termodeszorpcióval a szilárd savak összes savas helyeinek számát és a saverősségét határozhatjuk meg<sup>10</sup>. A mérés elve az ammónia molekuláknak a katalizátor protonjaira való adszorpcióján, majd a

hőmérséklet emelésével a bázis deszorpcióján alapul. Minél erősebben savas egy hely, az ammónia deszorpciójának hőmérséklete annál magasabb, a deszorpciós energia ekvivalens a sav reprotonálódási energiával<sup>11</sup>.

A kalcinált mintát levegőáramban 250°C-on 30 percig hőkezelttem az esetlegesen fizikailag szorbeálódott víz eltávolítása érdekében, majd szobahőfokra hűtöttem. Ezután, He áramban 5°C/perc fűtési sebességgel 80°C-ra fűtöttem fel, majd telítettem NH<sub>3</sub>-val. A gyengén adszorbeálódott ammóniát 80°C-on, 2,5 órán keresztül hagytam eltávozni, majd a hőmérsékletet 5°C/perc sebességgel 550°C-ra emeltem. A deszorbeálódott ammónia mennyiségét vezetőképesség-méréssel határoztam meg. A TPD görbe egyetlen csúcsot mutatott, a savas helyek számát pedig a görbe alatti terület integrálásával határoztam meg.

### 3.2.5 Reflexiós Fourier transzformációs infravörös spektroszkópia (DRIFTS)

A méréseket Nicolet 550 készüléken végeztem, melyhez MCT detektor és egy Spectratech gyártmányú DRIFT cella kapcsolódott. Az alábbi munkamenet szerint dolgoztam:

Mintegy 40 mg por formájú (60-80 mesh) mintát a cellába helyezve 500°C hőmérsékleten, 1 órán keresztül 60 cm<sup>3</sup>/min száraz levegő áramban aktiváltam. Ezután száraz héliumot áramoltattam keresztül a cellán. Egy mérés során 60 spektrumot regisztráltam szobahőmérsékleten.

Ezután 1 µl, zeoliton szárított benzolt juttattam a rendszerbe és adott időközönként regisztráltam a DRIFT spektrumokat.

Végül az előző kísérletet zeoliton szárított deuterált benzollal három percenként megismételttem.

Ez a módszer lehetőséget biztosít arra, hogy egyrészt tanulmányozzam a vizsgált katalizátor felületén lévő hidroxil- és szulfátcsoportokat érintő változásokat a szárítás alatt, másrészt nyomon követhessem a benzol felületi adszorpcióját.

## 3.3 Kémiai reakciók

### 3.3.1 Anizol acilezése

Ezt a modellreakciót visszafolyó hűtővel ellátott gömblombikban 90°C-on az alábbi módon vizsgáltam: 10 cm<sup>3</sup> (9,95 g, 92 mmol) anizol és 1,74 cm<sup>3</sup> (1,876 g, 18,4 mmol) ecetsav-anhidrid elegyét ( $n_{\text{anizol}}/n_{\text{Ac}_2\text{O}} = 5$ ) 90°C-ra melegítettem, majd az egyik

esetben az elegyhez 625°C-on száraz levegőáramban előzetesen aktivált, illetve szobahőmérsékleten rehidratált szulfatált cirkónium-oxidok, a másik esetben 500°C-on levegőáramban aktivált  $\beta$ -zeolit katalizátor 300-300 mg-ját adtam. Megfelelő időközönként mintát vettem és a mintákat gázkromatográffal analizáltam. A méréshez Carbowax 1500 kapilláris kolonnát használtam. Detektorként lángionizációs (FI) detektor szolgált.

### 3.3.2 Koronaéter acilezése

A reakciót a különböző irányú vizsgálatoknak megfelelően kétféleképpen hajtottam végre:

A)

Kisméretű (25 cm<sup>3</sup>), hűtővel ellátott háromnyakú üveglombikba 15 cm<sup>3</sup> 1,2-diklór-etánt, 0,54 g (2 mmol) B15C5 koronaétert, 0,75 cm<sup>3</sup> acetyl-kloridot ( $n_{\text{AcCl}}/n_{\text{B15C5}} = 5$ ) és 0,3-1 g katalizátort juttattam.

A reakció oldószere az 1,2-diklór-etán volt, ebben ugyanis mind a koronaéter, mind a termék acilezett koronaéter, mind pedig az acilezőszer, az acetyl-klorid, jól oldódik. A beméréseket célszerűen mindig az 1,2-diklór-etánnal kezdtem, hozzáadtam a katalizátort és a B15C5 koronát, majd elindítottam az elegy keverését. Ezután hozzáadtam a szükséges mennyiségű acetyl-kloridot.

A reakcióelegyet az 1,2-diklór-etán forráspontján (83°C) mintegy 3-4 óráig refluxáltattam. Mivel a reakció jóval az acetyl-klorid forrpontja (51°C) fölött zajlott, az acetyl-klorid egy része a gőztérben tartózkodott a reakció időtartama alatt. Ezért célszerű kisméretű lombikot használni, hogy minél kisebb legyen a gőztér. A kellő reakcióhőmérsékletet olajfürdővel, a keverést pedig mágneses keverővel biztosítottam.

A reakció előrehaladását folyamatosan követtem oly módon, hogy fecskendővel rendszeres időközönként 0,1 cm<sup>3</sup> mintát vettem, melyet mintegy 15-szörös hígítás után HPLC-vel analizáltam.

B)

Háromnyakú üveglombikban 0,54 g (2 mmol) B15C5 koronaéter, 1 cm<sup>3</sup> ecetsav-anhidrid ( $n_{\text{Ac}_2\text{O}}/n_{\text{B15C5}} = 5$ ) és 1 g montmorillonit alapú katalizátor elegyét esetenként 15 cm<sup>3</sup> 1,2-diklór-etán oldószerral kiegészítve az oldószér forrpontján (83°C az 1,2-diklór-etánra, illetve 139 C az ecetsavanhidridre) refluxáltattam. Szulfatált cirkónium-oxid katalizátoroknál e mennyiség felével dolgoztam. A reakciót az A) ponthoz hasonlóan követtem nyomon.

### 3.3.3 A HPLC készülék és a kromatográfiás körülmények

A berendezés részei:

WATERS 510 pumpa

LABOR-MIM OE 320 injektor 20 mikroliteres bemérőhurokkal

LABOR-MIM OE 308 változtatható hullámhosszú UV detektor, 254 nm hullámhosszra beállítva

RADELKIS OH-827 regisztráló

WATERS 740 integrátor

BST oszlop:

hossza: 25 cm

átmérője: 4 mm

töltete: 10 mikrométeres, fordított fázisú, oktadecil kötött fázis (C18), SI-100-S hordozón

Eluens: A) metanol : víz = 50-50 (v/v)

B) metanol : víz = 60-40 (v/v)

áramlási sebesség: 0,9 cm<sup>3</sup>/perc

### 3.3.4 A 4'-acetyl-benzo-15-korona-5 termék preparatív kinyerése

A katalizátor kiszűrése után az oldószert vákuumban eltávolítottam, majd a bepárlási maradékról, az acetyl-klorid nyomok eltávolítására, 3 x 15 cm<sup>3</sup> 1,2-diklór-etánt vákuumban ledesztilláltam. A maradék sötét, sűrű olajból forró n-heptánnal extraháltam a terméket. Lehűtés után a 4'-acetyl-benzo-15-korona-5 kristályokat leszűrtem.

## 3.4 Irodalom a 3. fejezethez

<sup>1</sup> Hino M., Kobayashi S. and Arata K., *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 6439

<sup>2</sup> Tichit D., Coq B., Armendariz H., Figueras F., *Catal. Lett.*, 38 (1996) 101

<sup>3</sup> Pajonk G.M., *Appl. Catal.*, 72 (1991) 217

<sup>4</sup> Ward D.A. and Ko E.I., *Chem. Mater.*, 5 (1993) 956

<sup>5</sup> Ward D.A. and Ko E.I., *J. Catal.*, 150 (1994) 18

<sup>6</sup> Signoretto M., Pinna F., Strukul G., Cerrato G., and Morterra C., *Catal. Lett.*, 36 (1996) 129

<sup>7</sup> Brinker C.J. and Scherer G.W., *Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of the Sol-Gel processing*, Academic Press, Boston, 1990

<sup>8</sup> Rhodes C.N., Franks M., Parkers G.M.B. and Brown D.R., *J. Chem. Soc. Commun.*, (1991) 804

<sup>9</sup> Brunauer S., Emmett P.H. and Teller E., *J. Amer. Chem. Soc.*, 60 (1938) 309

<sup>10</sup> Hedge S., Kumar R., Bhat R. and Ratnasamy P., *Zeolites*, 198 (1989) 2319

<sup>11</sup> Hashimoto K., Masuda T. and Mori T., *Proc. 7<sup>th</sup> Int. Zeolite Conf.* (1986) 503

## 4. Kísérleti eredmények és következtetések

A szulfatált cirkónium-oxid benzo-koronaéter acilezésben való alkalmazhatóságának felderítéséhez különböző módokon állítottam elő ilyen katalizátorokat, vizsgáltam a szerkezetüket és a savasságukat, igyekeztem kapcsolatot keresni e jellemzők és a katalitikus aktivitás között.

Hasonló összefüggések keresése volt a céлом az irodalomból ismert szerkezetű ioncserélt K10 katalizátorok esetében is.

### 4.1. A szulfatált cirkónium-oxid szol-gél módszerrel történő előállítása

#### 4.1.1 A gél forma kialakítása

A cirkónium-propoxid hidrolízisének és kondenzációjának eredménye egy Zr-O-Zr kötésekkel kialakuló háló, a cirkónium atomhoz kapcsolódó hidroxilcsoportokkal<sup>1</sup>. A H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a reakcióközegben való jelenlétével HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> vagy SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> csoportokat juttat be a cirkónium-oxid gél hálójába<sup>2,3</sup>. A háló összetétele és szerkezete erősen függ a szintézis körülményeitől. A paraméterek közül az egyik legfontosabb a reakcióban használt hidrolízisarány, vagyis a H<sub>2</sub>O móljainak száma a használt cirkónium-alkoxid móljainak számához viszonyítva. Ugyanakkor fontos tényezők az oldószer típusa, az alkoxid koncentrációja, illetve a reakció hőmérséklete is<sup>1,4,5</sup>.

Munkám során vizsgáltam, hogyan befolyásolja a szulfatált cirkónium-oxid katalizátor tulajdonságait a hidrolízisarány, az oldószer minősége és az előállítás módja.

Céлом egy gél szerkezetű katalizátor előállítása volt. Az első fejezetben leírt „A” előállítási módszert követve először is állandó H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> koncentráció mellett, ami 5 m% S-t jelentett a ZrO<sub>2</sub>-hoz viszonyítva, vizsgáltam a hidrolízisarány változtatásának hatását. Mindegyik esetben a használt cirkónium-propoxid / oldószer (ami kezdetben *n*-

propanol volt) mólarány  $\frac{n_{Zr(OC_3H_7)_4}}{n_{C_3H_7OH}}=10$  volt. Kísérleteim során azt tapasztaltam, hogy

ha a hidrolízisarány  $h=\frac{n_{H_2O}}{n_{Zr(OC_3H_7)_4}} < 4$ , akkor nem tudok előállítani gél állagú

katalizátort. Ha a hidrolízisarány 1 vagy 2 volt, akkor egy alig sűrű szuszpenziót



kaptam, amely az oldószer eltávolítása, illetve a 120°C-on történő szárítás után egy finom eloszlású sárgás port [ha  $h = 1$ ], illetve fehér port [ha  $h = 2$ ] eredményezett.

Ha a hidrolízisarány 3, illetve 4 volt, akkor a reakcióban szilárd gélforma keletkezett. A reagensek mágneses keverő segítségével történő keverését a reakció lejátszódása után (hidrolízis és kondenzáció) megakadályozza a keletkezett gél állagú termék, főleg  $h=4$  esetében, amely opálos színű, kemény gél eredményezett.

Ahogy a  $h$  növekszik, a szulfát egyre jobban beépül a kialakuló cirkónium-oxid gél hálójába<sup>6,7,8</sup>.

Az V. táblázatban foglaltam össze a különböző hidrolízisarányú, 625°C-on kalcinált szulfátált cirkónium-oxidok egyes tulajdonságait.

<b>h</b>	<b>S (%)</b>	<b>Fajlagos felület (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Hozam (%)</b>
1	1,35	62	1
2	2,37	41	3
3	2,1	78	8
4	2,01	80	30

V. táblázat: Különböző hidrolízisarányú, 625°C-on kalcinált szulfátált cirkónium-oxidok kéntartalma, BET felülete és anizol acilezésében mutatott aktivitása

Tehát ha a hidrolízisarány 4, akkor kapjuk a legnagyobb fajlagos felületű szulfátált cirkónium-oxidot. Mint a táblázatból is látható, a katalitikus aktivitás (anizol acilezése ecetsavanhidriddel) nagymértékben növekszik a hidrolízisarány növekedésével. Megfigyelhető, hogy nincs túl nagy különbség az egyes katalizátorok kéntartalma között, viszont annál szembetűnőbb az aktivitások közti különbség. Tehát a katalizátorok katalitikus aktivitása nem hozható összefüggésbe sem a kéntartalommal sem pedig a fajlagos felülettel. Azt mondhatjuk, hogy a szulfát és a cirkónium-oxid kölcsönhatásának milyensége határozza meg a katalitikus aktivitást, amely tehát az előállítás függvénye.

#### 4.1.2 A szulfátbevitel módjának, illetve az oldószer minőségének hatása a szulfátált cirkónium-oxid gél tulajdonságaira

A szulfátált cirkónium-oxid savas tulajdonságait egyes kutatók a kén felületi komplex- képzésével magyarázzák, S=O kovalens kötés kialakulásával<sup>9,10,11,12</sup>, mely



A 120°C-on szárított katalizátorok az előállításuk függvényében más-más megjelenésűek. Az egy lépéses esetben, amikor a H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-at a cirkónium-propoxidban oldottam, a keletkező gél sárgás granulátumot képez. Amikor a H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-at a hidrolízishez szükséges vízben oldottam és így juttattam a cirkónium-propoxidhoz, illetve a két lépésben előállított szulfatált cirkónium-oxid esetében szárítás után fehér porszerű anyagot kaptam.

Azt tapasztaltam, hogy különböző oldószert használva, ugyanazt az eljárást egész pontosan követve különböző jellegű gélt kaptam. Míg a *n*-propanol, illetve az *i*-propanol alkalmazása esetében a hidrolízis és kondenzáció után kapott gél opálos volt, addig a ciklohexán alkalmazása a hidrolízis és kondenzáció után tiszta, átlátszó, valódi kemény gélt eredményezett.

A katalizátorok tulajdonságainak vizsgálatára S-tartalom meghatározást, fajlagos felület és porozitás méréseket, termikus méréseket (TG, DTG, DTA), a savasság meghatározására pedig ammónia termodeszorpciót (TPD-NH<sub>3</sub>), illetve infravörös spektroszkópiás (DRIFTS) méréseket végeztem.

#### 4.1.2.1 A katalizátorok fajlagos felülete és kéntartalma

A különböző módon előállított szulfatált cirkónium-oxid főbb jellemzőit a VI. táblázatban foglaltam össze.

Minta	A SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> bevitel módja	% S	% S	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)
		bevitt	megkötött	
ZR-2	A cirkónium-oxid utólagos szulfatálása		7,37	150
ZR-5	A H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a hidrolízishez szükséges vízben oldva	5	3,7	165
ZR-7	A H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a cirkónium-propoxidban oldva	5	4,09	217

VI. táblázat: Különböző módon előállított szulfatált cirkónium-oxid főbb jellemzői, 120°C-os szárítás után

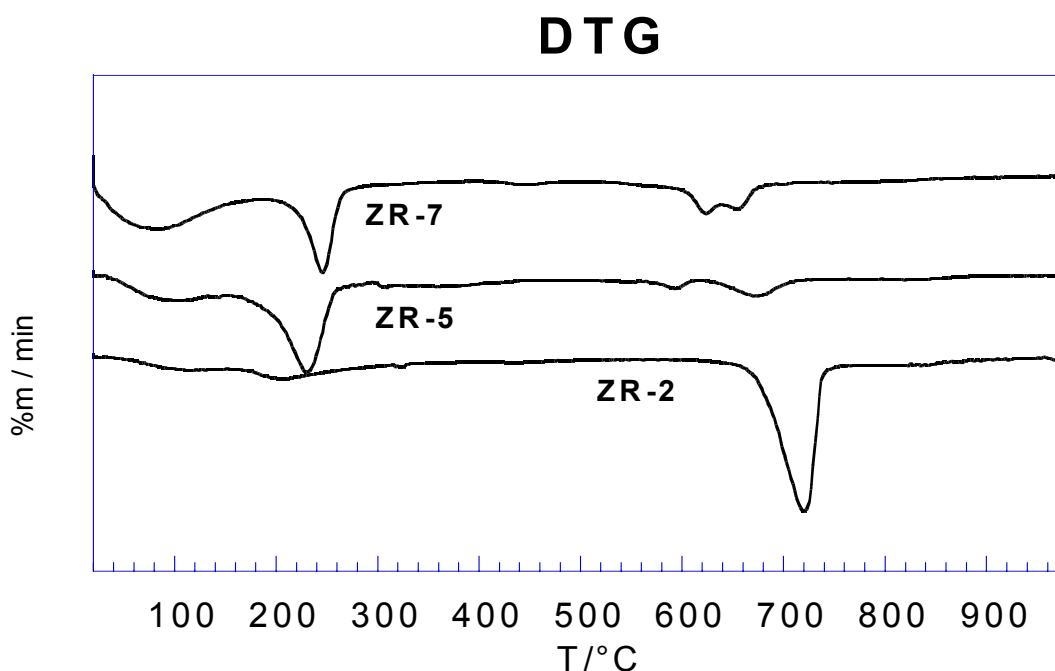
Megfigyelhető, hogy a ZR-5 és ZR-7 jelű minták, melyeket egy lépéses úton állítottam elő, közel azonos mennyiségű kén tartalmaznak 120°C-os szárítás után. A két lépésben előállított ZR-2 esetében az utólagos szulfatálás nagyobb mennyiségű kén megkötődését eredményezte. Ez valószínűleg egyrészt a kezelésre használt kénsav vizes oldatának nagy koncentrációjával (1N) magyarázható, másrészt a mintán lévő nagy mennyiségű –OH csoport jelenlétével.

Azt is megfigyelhetjük, hogy a ZR-2 és ZR-5 jelű minták fajlagos felülete hasonló. A  $H_2SO_4$  cirkónium-propoxidban való oldása a BET felület növekedését eredményezte (ZR-7).

#### 4.1.2.2 A minták termikus analízise

Mivel a katalizátorok igazán csak kalcinálás után lesznek aktív szilárdsva-katalizátorok, ismernünk kell a hő hatására bekövetkező változásokat.

A termikus analízis DTG-görbéit a 15. ábrán láthatjuk.



15. ábra: A ZR-2, ZR-5 és ZR-7 120°C-on szárított katalizátorok DTG-görbéi

Mint látható, a ZR-5 és ZR-7 jelű minták DTG-görbéi hasonló menetűek.

Az ábrán látható mindhárom mintában hő hatására két jellemző tartományban lép fel tömegvesztés. Az első tömegvesztés, ami nyilvánvalóan a szintézis során beépülő víz elvesztése, 300°C-ig következik be, a második tömegvesztés 550-750°C között lép fel: ez a szulfát bomlása. A szulfát bomlásából adódó csúcsok más-más jellegűek a különböző előállítási módoktól függően. Egyetlen csúcs figyelhető meg a ZR-2 esetében, két-két csúcs a ZR-5 és ZR-7 esetében.

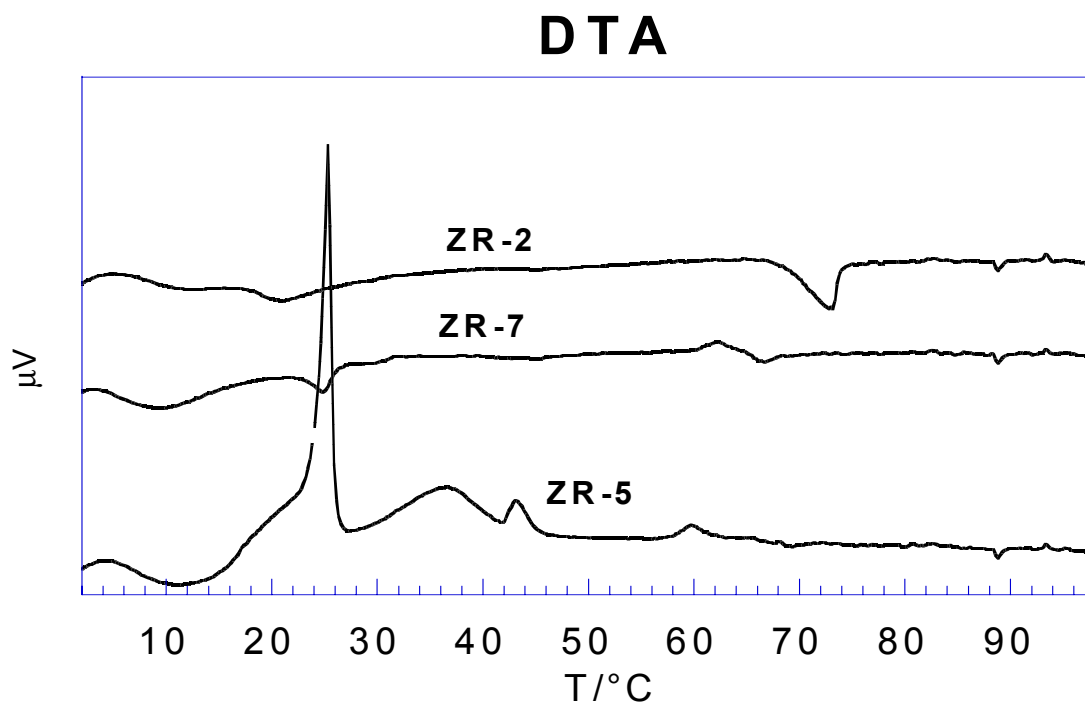
Arra a következtetésre juthatunk, hogy az egy lépésben előállított szulfátalt cirkónium-oxidok kétféle szulfátsoportot tartalmaznak. Érdekes, hogy a két lépésben előállított ZR-2 ezek szerint egy fajta szulfátsoportot tartalmaz; erre a különbségre racionális kémiai magyarázat nem adható\*.

\* Erre a problémára később megnyugtató választ adtak a mintákon elvégzett DRIFT felvételek

Az összes minta termikus analízisének eredményeit elemezve, a DTG-görbék alapján elmondhatjuk, hogy hő hatására mindegyik mintában kivétel nélkül ez a két fajta tömegvesztés lép fel. A szulfát bomlásából származó két-két csúcs kivétel nélkül megtalálható mindegyik egy lépésben előállított katalizátorban. Más szóval: az összes egy lépésben előállított szulfatált cirkónium-oxid katalizátor két, különböző kémiai környezetben lévő szulfátcsoportot tartalmaz. Ennek igazolására találtunk bizonyítékot a katalizátorok savasságának tanulmányozásakor is, melyet a későbbiekben mutatok be.

A ZR-2 mintában látható markáns csúcs is igazolja a megkötődött nagyobb mennyiségű kenet. Megfigyelhető, hogy az utólagos szulfatálással két lépésben előállított szulfatált cirkóniában a szulfát nagyobb stabilitású, mint az egy lépésben előállított katalizátorokban.

A tömegvesztés az 1000°C-ig hevített katalizátorokban 29,1 % a ZR-2, 30,0 % a ZR-5, illetve 37,9 % a ZR-7 esetében.

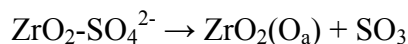


16. ábra: A ZR-2, ZR-5 és ZR-7 120°C-on szárított katalizátorok DTA-görbéi

A minták DTA-felvételein a 300°C-ig bekövetkező vízvesztésből adódó csúcsok közül a ZR-2 esetében észlelhető a legkisebb csúcs. Ez a bomlás, mely a dehidratálódásból ered, minden esetben endoterm, kivéve a ZR-5-öt, melynek görbájén egy igen erős exoterm csúcsot figyelhetünk meg, mely az előállítás során bekövetkező nem teljes hidrolízisből származó szerves anyagtól ered. Ugyanez az exoterm csúcs figyelhető meg oldószerrel függetlenül a ZR-5iP, illetve a ZR-5CH jelű mintákban is.

A szulfátcsoport endoterm bomlását illetően Srinivasan és munkatársai<sup>15</sup>, követve a tömegspektrometriás méréseket, melyekben 64-es (SO<sub>2</sub>) és 48-as (SO) tömegszám jelentkezett, a következő sémát javasolják:

Ha  $T > 500^{\circ}\text{C}$



Nagyon magas hőmérsékletek esetében



ahol O<sub>a</sub> az adszorbeált oxigén.

Mivel katalizátoraim csak megfelelő hőmérsékleten való kalcinálás után lesznek aktívak, az eddigi tapasztalatok és az irodalomban leírtak alapján 625, illetve 650°C-on hőkezeltém azokat.

#### 4.1.2.3 A katalizátorminták szerkezeti tulajdonságai

A VII. táblázatban összefoglalva láthatók a három oldószer alkalmazásával, különböző módon előállított szulfatált cirkónium-oxidok BET felületére, illetve kéntartalmára vonatkozó adatok 120°C-on történő szárítás, illetve 625°C-on való kalcinálás után.

Minta	%S		Fajlagos felület (m <sup>2</sup> /g)	
	hőkezelés után		hőkezelés után	
	120°C	625°C	120°C	625°C
ZR-2	7,37	0,96*	150	70*
ZR-5	3,7	2,01	165	80
ZR-5CH	3,33	2,09	213	103
ZR-5iP	3,28	2,1	198	102
ZR-7	4,09	2,08	217	122
ZR-7CH	3,56	1,84	347	131
ZR-7iP	3,49	1,85	308	131

VII. táblázat: A különböző szulfatált cirkónium-oxidok főbb jellemzői

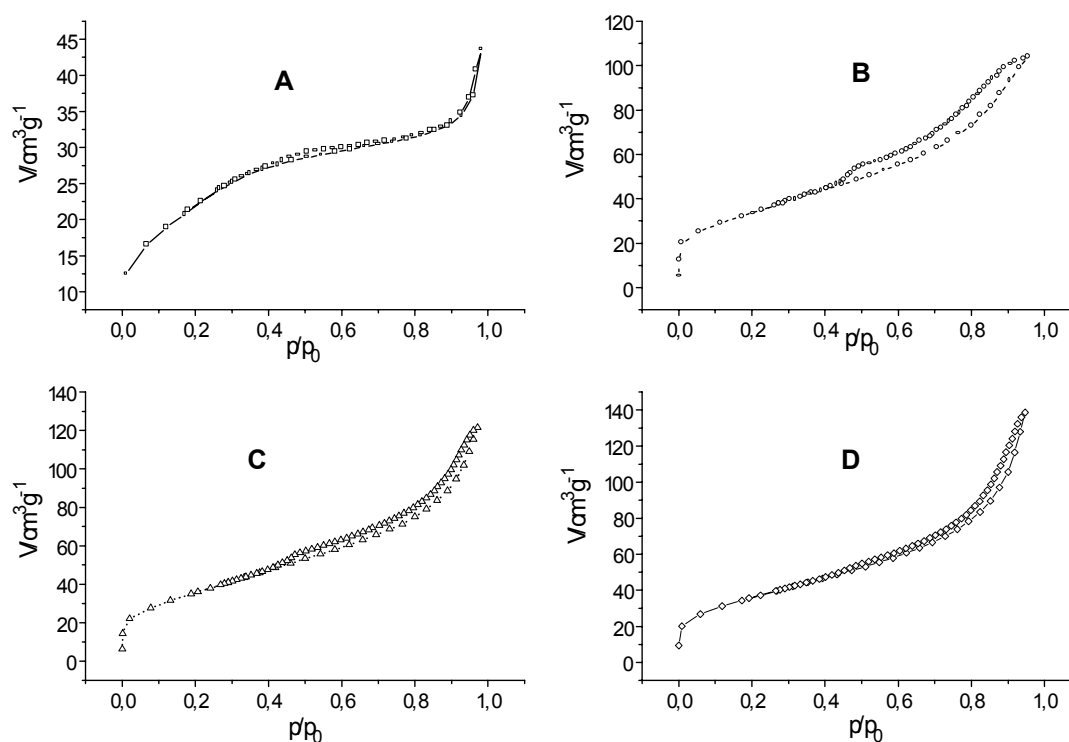
Az egy lépésben előállított szulfatált cirkónium-oxid 625°C-on való kalcinálás után a szulfatáláskor bevitt kén mennyiségének 40%-át, a 120°C-on szárított minták

\* T=650 °C-on hőkezelve

kéntartalmának pedig 50%-át tartalmazza. Ezekkel ellentétben a két lépésben előállított minta a 120°C-on szárított ZR-2 kéntartalmának csak a 13%-át tartalmazza.

Oldószerként ciklohexánt, illetve *i*-propanolt alkalmazva fajlagos felület növekedése figyelhető meg a *n*-propanol alkalmazásához képest. 625°C-os kalcinálás után a ZR-7CH és a ZR-7iP BET-felülete a legnagyobb, 131 m<sup>2</sup>/g. A katalizátorok aktiválása mindegyik esetben mintegy 50-60%-os fajlagos felület csökkenést eredményezett.

A póruseloszlást tanulmányozva megállapítható, hogy a ZR-7CH jelű mintában található a legnagyobb pórusméret, heterogén póruseloszlást mutatva.



17. ábra: A szulfatált cirkónium-oxidok nitrogén adszorpciós–deszorpciós izotermái és a pórusméret eloszlás: (a) 650°C-on kalcinált ZR-2, (b) 625°C-on kalcinált ZR-5, (c) 625°C-on kalcinált ZR-7 és d) 625°C-on kalcinált ZR-7CH estében.

A ZR-2 és ZR-5 jelű minták esetében látható, hogy az adszorpciós-deszorpciós izotermák II-es típusúak, a ZR-7, illetve ZR-7CH esetében pedig IV-es típusúak, a Brunauer-Emmett-Teller besorolás szerint<sup>16</sup>. Tehát a ZR-2 és ZR-5 homogén póruseloszlást mutat, míg a ZR-7 és ZR-7CH póruseloszlása heterogénebb.

Az egy lépésben előállított ZR-7 és ZR-7CH mintáknak, eltérő póruseloszlása azzal magyarázható, hogy amikor a kénsav a cirkónium-propoxidban van oldva, létezik egy nagy savkoncentráció-gradiens az alkoxid-oldat és a becsepegtetett vízcseppek

közötti felületen. Ennek a jelenségnek meghatározó szerepe lehet a végső szulfatált cirkónium-oxid mezopórusos szerkezetének kialakulásában<sup>1</sup>. Tehát a kénsav nem csak kénforrás, hanem közrejátszik a hidrolízis és a polikondenzáció mechanizmusában is.

#### 4.1.2.4 A katalizátorok sav-bázis tulajdonságainak elemzése

Egy adszorbeált bázis hőmérsékletprogramozott deszorpciója manapság gyakran használt módszer a felületen lévő savas helyek jellemzésére<sup>17,18,19,20</sup>.

A szulfatált cirkónium-oxid savasságának tanulmányozásához mi kétféle módszert alkalmaztunk, az egyik az ammónia termodeszorpciója (TPD-NH<sub>3</sub>), a másik módszer pedig a reflexiós elven működő infravörös spektroszkópia (DRIFTS). Ezek a technikák a savasság meghatározására általában egy bázikus karakterű molekulát használnak, mint például az ammónia, benzol stb. A gyenge bázisok, mint a CO vagy a benzol, az erősen savas centrumokkal<sup>21</sup>, míg az erős bázisok, pl. acetonitril, ammónia vagy piridin, a gyengén savas helyekkel is reagálnak.

Az irodalomban ellentmondásos vélemények alakultak ki a szulfatált cirkónium-oxid savasságának magyarázatával kapcsolatban.

Reimer és munkatársai<sup>22</sup> a szulfatált cirkónium-oxidot Raman és infravörös spektroszkópiával, valamint NMR-rel tanulmányozták. Szupersavas protonként azonosították a 3640 cm<sup>-1</sup>-nél észlelt IR sávot és az 5,85 ppm-nél talált NMR rezgési csúcsot. Az 1,6 és 3,86 ppm-nél talált NMR csúcsok pedig hidroxilcsoportokhoz tartoznak, egyetértésben Mastikhin és munkatársai munkájával<sup>23</sup>. Adeeva és munkatársai<sup>24</sup> a szulfatált cirkónium-oxid savasságát egy 6 ppm körüli NMR csúcshoz köthették, mely egy 3630 cm<sup>-1</sup>-nél lévő IR csúcshoz felel meg. A savasság erejét ezen csúcsoknak a CCl<sub>3</sub>CN adszorpciójával előidézett elmozdulása mutatja, mely viszonylag kicsi, megegyezik a CsHY zeolitével.

Corma és munkatársai<sup>25</sup> ammónia termodeszorpciós vizsgálatokkal egy 540°C-nál lévő deszorpciós csúcs jelenlétével szupersavas helyekre következtettek. Katalizátoraik aktivitása n-bután izomerizációjában ennek a csúcshoz a területével volt egyenesen arányos. Sikabwe és társai<sup>26</sup> munkája során az ammónia termodeszorpció deszorpciós csúcsainak tömegspektrómetriával történő elemzésekor kételyek merültek fel ezen deszorpciós csúcs természetével kapcsolatban. Szerintük ez a szulfát bomlásnak felel meg, amely adszorbensek jelenlétében alacsonyabb hőmérsékleten zajlik le.



#### 4.1.2.4.1 Hőmérsékletprogramozott ammónia termodeszorpció (TPD-NH<sub>3</sub>)

A VIII. táblázatban láthatjuk az ammónia termodeszorpció mérések eredményeit, vizsgálva a különböző módon előállított, 625°C-on kalcinált szulfatált cirkónium-oxid katalizátorokat.

A TPD-görbe egyetlen csúcsot mutatott, a savas helyek számát pedig a görbe alatti terület integrálásával határoztuk meg.

Minta	Deszorpció maximális hőmérséklete (°C)	Savas helyek száma (meq/g)
ZR-7iP	160	0,55
ZR-7	150	0,57
ZR-7CH	120	0,36
ZR-5	240	0,38
ZR-5CH	155	0,30
ZR-2	290	0,28

VIII. táblázat: Az ammónia termodeszorpció mérésekkel meghatározott felületi savas helyek száma

Amint a VIII. táblázat adataiból látható, igen eltérő eredményeket kaptunk. A különböző módon előállított szulfatált cirkónium-oxidok elég eltérő deszorpció hőmérséklet-maximumot mutatnak, illetve a felületi savas helyeiknek a száma is különböző.

A deszorpció hőmérséklet-maximumokból arra következtethetünk, hogy ezekben a szulfatált cirkóniákban inkább közepes erősségű savas helyek vannak. Általában a magasabb hőmérsékletű deszorpció maximumhoz kevesebb savas hely tartozik. A felületi savas helyek száma a ZR-7iP és a ZR-7 jelű katalizátorokban a legnagyobb.

Ha megvizsgáljuk a kalcinálás hőmérsékletének a hatását is, megállapíthatjuk, hogy a felületi savas helyek számának tekintetében nagy különbség van a ZR-7iP katalizátor esetében, amikor is az 575°C-on kalcinált katalizátor szinte kétszer annyi felületi savas helyet tartalmaz, mint a 625°C-on kalcinált. A ZR-7iP katalizátor savassága változik legtöbbször a hőkezelés hőmérsékletével.

Minta	Deszorpció maximális hőmérséklete (°C)	Savas helyek száma (meq/g)
ZR-7iP - 625°C	160	0.55
ZR-7iP - 575°C	130	0.96
ZR-7CH - 625°C	120	0.36
ZR-7CH - 575°C	140	0.38
ZR-5 - 625°C	240	0.38
ZR-5 - 575°C	200	0.37

IX. táblázat: A felületi savas helyek számának és a deszorpció maximális hőmérsékletének változása a kalcinálás hőmérsékletével

A ZR-5 és ZR-7CH jelű minták különböző hőfokon történő hőkezelése nem eredményez különösebb eltérést a felületi savas helyek számában.

#### 4.1.2.4.2 Infravörös spektroszkópia (DRIFTS)

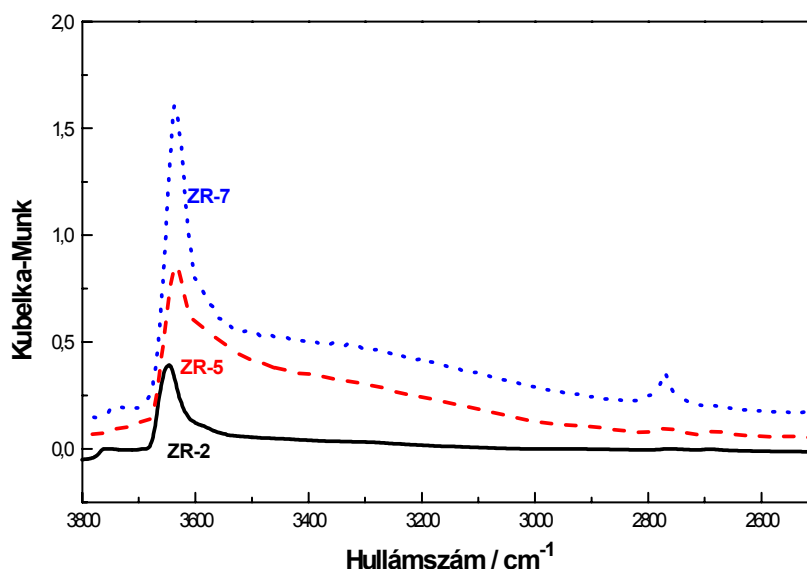
Az infravörös spektroszkópia számos fajtája közül a Fourier transzformációs, reflexiós elven működő infravörös spektroszkópia (*DRIFTS*) a legmegfelelőbb a szilárd sav katalizátorok tanulmányozására.

Ez a módszer nem kíván meg semmilyen formába öntést, pasztillázást, illetve a minták közvetlenül a mérőcellában aktiválhatók és kontaktusba hozhatók próbamolekulákkal.

*A hidroxilcsoportok rezgésének tanulmányozása infravörös spektroszkópiás (DRIFTS) vizsgálatokkal*

A hidroxilcsoportok vibrációját tartalmazó spektrumok a 18. ábrán láthatók. A hidroxilcsoportok rezgésének a 3800-2500  $\text{cm}^{-1}$  hullámszámtartomány felel meg.

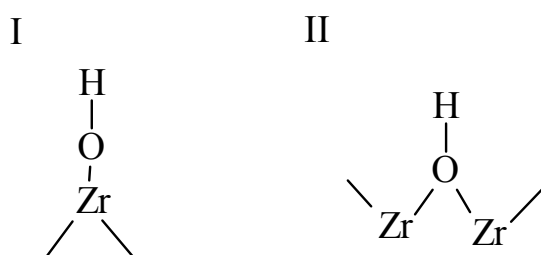
A szulfatált cirkónium-oxid mintákban általában két típusú hidroxilcsoportot fedezhetünk fel, az egyiknek egy keskeny sáv felel meg, melynek maximuma 3640  $\text{cm}^{-1}$  környékén található, a másiknak egy elnyúlt, laposabb sáv, 3300  $\text{cm}^{-1}$  környékén. Egy alacsony intenzitású sávot figyelhetünk meg 3740  $\text{cm}^{-1}$ , illetve 3585  $\text{cm}^{-1}$  körül, ez utóbbi mintegy vállként jelenik meg az éles sáv mellett.



18. ábra: A különböző módszerekkel előállított, majd hőkezelt szulfatált cirkónium-oxid katalizátorok IR spektruma a hidroxilcsoportok rezgési tartományában

Az egy lépésben (ZR-5 és ZR-7), illetve a két lépésben (ZR-2) előállított szulfatált cirkónium-oxid minták spektruma között lényeges különbséget figyelhetünk meg. Az utóbbi minta spektrumán teljesen hiányzik a  $3300\text{ cm}^{-1}$  körüli széles, lapos sáv.

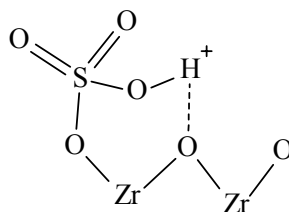
Kustov és munkatársai<sup>27</sup> a  $3300\text{ cm}^{-1}$  körül található széles sávot a szulfátcsoportokkal kapcsolódó hidroxilcsoportokhoz rendelték, míg a többi sávot az izolált terminális ( $3740$  és  $3640\text{ cm}^{-1}$ ), illetve a híd típusú ( $3585\text{ cm}^{-1}$ ) hidroxilcsoportoknak tulajdonították (19. ábra).



19. ábra: Terminális (I) és híd(II) típusú hidroxilcsoportok

A  $3300\text{ cm}^{-1}$  körül rezgő hidroxilcsoport, hidrogénhídkötésekkel kapcsolódik a cirkónium-oxid hálójához, s mivel ez a sáv nem detektálható a két lépésben előállított (ZR-2) szulfatált cirkónium-oxid katalizátor mintában, amely az anizol acilezési modellreakcióban is a legkisebb katalitikus aktivitást mutatta (18. ábra), arra következtethetünk, hogy ez a  $3300\text{ cm}^{-1}$  hullámszámnál található sáv az erősen savas protonok kialakulásához kapcsolódik. Ez a megfigyelés összhangban áll Kustov és társai<sup>27</sup> e tárgyban végzett kutatásaival, mely szerint ezek a hidroxilcsoportok az igen

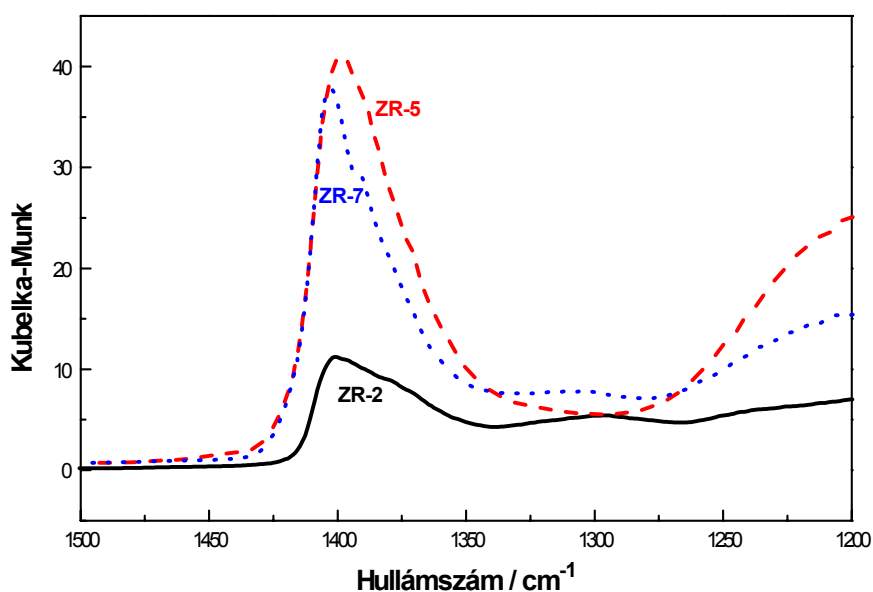
erős savas helyekhez rendelhetők. Valószínűsítették, hogy ez a termikusan is igen stabil hidroxilcsoport kovalensen kapcsolódik a szulfátcsoporthoz, a cirkónium-oxid hálójában lévő oxigénnel hidrogénkötést hozva létre (20. ábra).



20. ábra: A szulfatált cirkónium-oxid aktív helyét ábrázoló struktúra

*A szulfátcsoportok rezgésének tanulmányozása infravörös spektroszkópiás (DRIFTS) vizsgálatokkal*

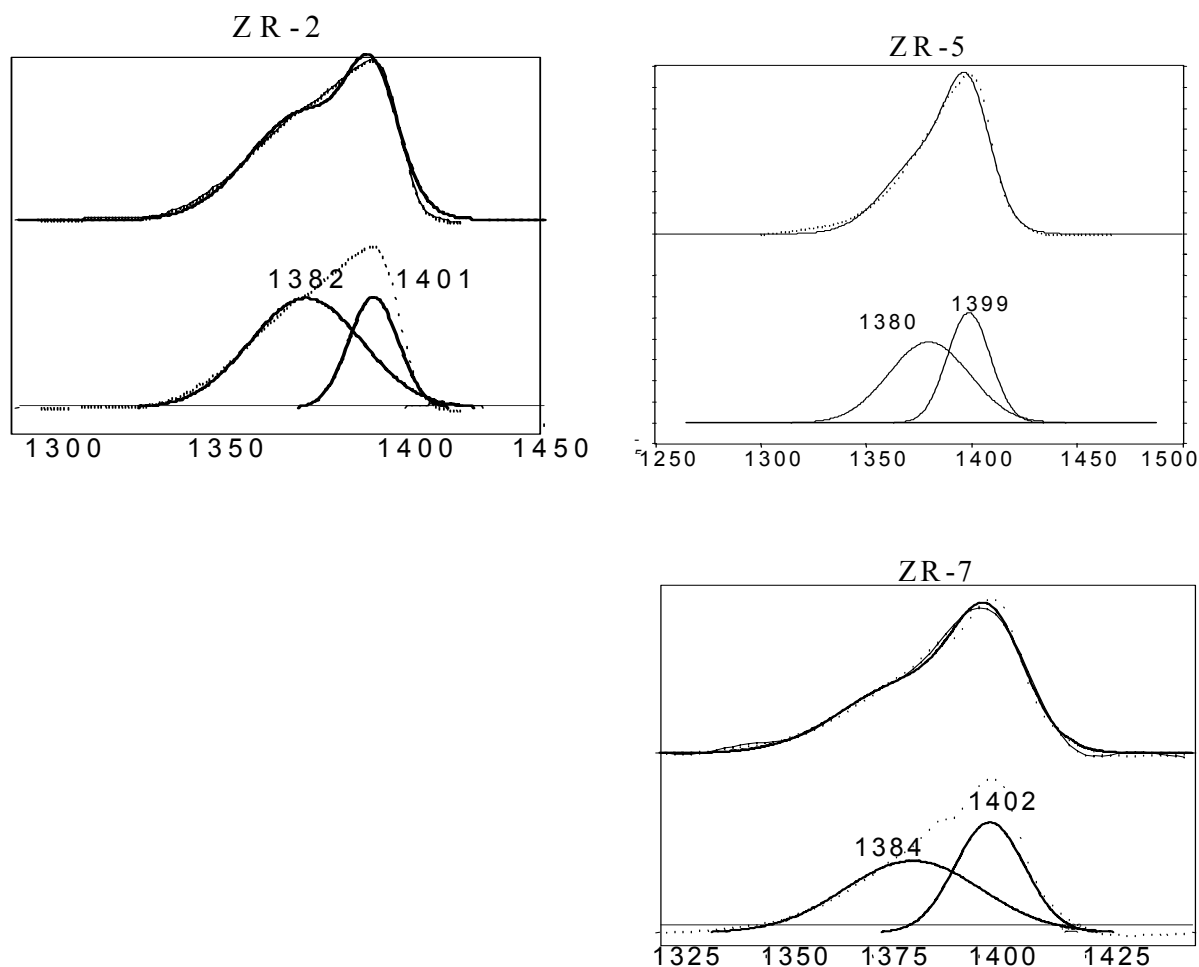
A szulfátcsoportok rezgését tartalmazó spektrumok a 21. ábrán láthatók. A szulfátcsoportok vibrációjának az  $1500\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$  hullámszámtartomány felel meg.



21. ábra: A különböző módszerekkel előállított, majd hőkezelt szulfatált cirkónium-oxid katalizátorok IR spektruma a szulfátcsoportok rezgési tartományában

Mint látható, a három minta spektruma hasonló aszimmetrikus sávokat mutat, melyből arra következtethetünk, hogy ez a sáv több összetevőből áll.

A „PeakFit of Jandel Scientific” dekonvolúciós programot alkalmazva, a sávfelbontás után két sávot találtunk, az egyik  $1400\text{ cm}^{-1}$  hullámszám körül helyezkedik el, a másikkal pedig  $1380\text{ cm}^{-1}$  körüli maximuma van (22. ábra).



22. ábra: A ZR-2, ZR-5 és ZR-7 jelű szulfatált cirkónium-oxid minták IR spektrumainak felbontása

A vibrációs sávok relatív intenzitása és a különböző módon előállított szulfatált cirkónium-oxid minták savassága szoros összefüggésben van egymással. Például a ZR-5 és ZR-7 jelű, egy lépésben, szol-gél módszerrel előállított katalizátorok 1399-1402  $\text{cm}^{-1}$  maximummal rendelkező csúcsa sokkal intenzívebb, mint az 1380-1384  $\text{cm}^{-1}$  körüli csúcs.

A két csúcs relatív intenzitása függ a katalizátor előállítási körülményeitől, az erősen savas helyek az 1400  $\text{cm}^{-1}$  körül található sávval hozhatók kapcsolatba.

Kísérleteinkből arra következtethetünk, hogy mintáink felületéhez kétféle proton rendelhető, amelyek különböző szulfátcsoportokkal hozhatók kapcsolatba.

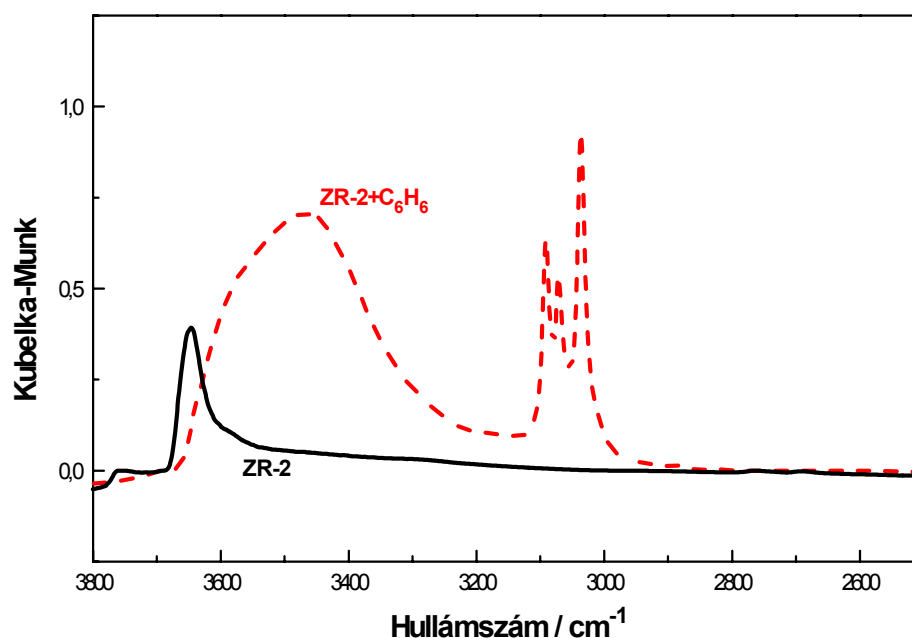
#### *Benzol ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) és deuterobenzol ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) adszorpció tanulmányozása*

Az ammónia elegendően erős bázis ahhoz, hogy a katalizátor felületén lévő összes savas helyen adszorbeálódjon. Ahhoz, hogy a legerősebb savas helyeket

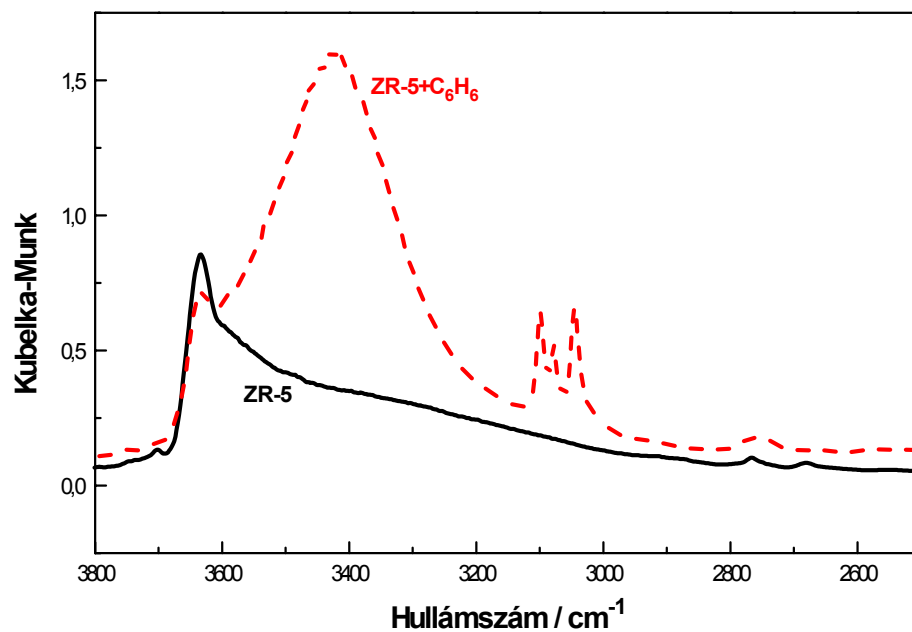
jellemezhesük, egy gyenge bázis: a benzol adszorpcióját tanulmányoztuk. Kísérleteinket szobahőmérsékleten végeztük.

A ZR-2, ZR-5, ZR-7 minták benzol adszorpció előtti és utáni infravörös spektrumai a 23., 24. és 25. ábrán láthatók. Az irodalomban<sup>27</sup> leírtakkal összhangban megfigyelhetjük, hogy a benzol adszorpciója után az izolált hidroxil-sávok ( $3646\text{ cm}^{-1}$  ZR-2,  $3634\text{ cm}^{-1}$  ZR-5,  $3637\text{ cm}^{-1}$  ZR-7) vibrációs frekvenciája az alacsonyabb hullámszámok felé mozdul el ( $3467\text{ cm}^{-1}$  ZR-2,  $3424\text{ cm}^{-1}$  ZR-5,  $3400\text{ cm}^{-1}$  ZR-7), a hidroxilcsoportok és a benzol között kialakuló kapcsolat miatt.

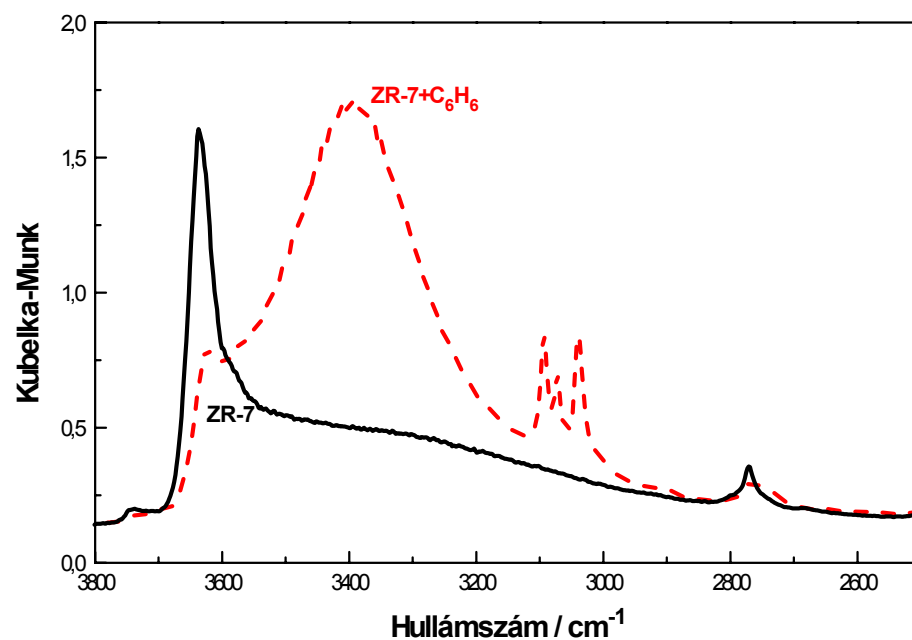
A benzol deszorpciója után az izolált hidroxil-sávok visszaállnak az eredeti állapotukba.



23. ábra: A ZR-2 jelű minta spektrumai benzol adszorpció előtt (fekete vonal) és után (piros szaggatott vonal)



24. ábra: A ZR-5 jelű minta spektruma benzol adszorpció előtt (fekete vonal) és után (piros szaggatott vonal)



25. ábra: A ZR-7 jelű minta spektruma benzol adszorpció előtt (fekete vonal) és után (piros szaggatott vonal)

Ezt az eltolódást egy hidrogénhídkötés kialakulásával magyarázhatjuk, és a mértéke lehetőséget biztosít a felületi savas helyek erősségének mennyiségi jellemzésére. Az eltolt sávok sokkal szélesebbek, mint az eredeti sávok.

Az ábrán látható spektrumokon megfigyelhetjük, hogy a benzol adszorpció után az aromás C-H rezgések régiójában ( $3093\text{-}3038\text{ cm}^{-1}$ ) megjelenik egy három éles sávot tartalmazó sáv.

A különböző katalizátorok esetében kapott hullámszám-eltolódás értékeket a X. táblázatban tüntettük fel.

Az egy lépéses, szol-gél módszerrel előállított szulfatált cirkónium-oxidok esetében sokkal nagyobb hidroxil-eltolódást ( $\Delta\nu = 210\text{-}237\text{ cm}^{-1}$ ) figyelhetünk meg, mint a két lépésben előállított, utólag szulfatált katalizátornál ( $\Delta\nu = 179\text{ cm}^{-1}$ ).

Az eltolódási értékek alapján megállapíthatjuk, hogy az egy lépésben előállított szulfatált cirkónium-oxid protonjainak sáverőssége nagyobb, mint a szilanolcsoportoké, ugyanakkor a szol-gél módszerrel előállított szulfatált cirkónium-oxidok erőssége megfelel a HX zeolit sáverősségének és kisebb, mint a HY és H-ZSM-5 zeolitoké.

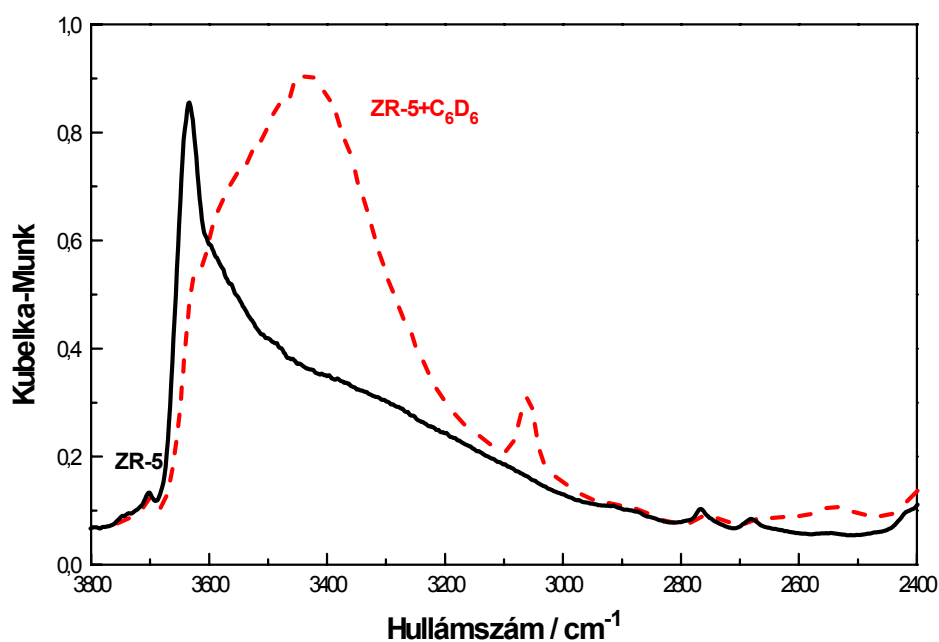
Minta	Eltolódás értéke $\Delta\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}$
SiOH a SiO <sub>2</sub> -ban <sup>28</sup>	120-140
Si(OH)Al a HX zeolitban <sup>28</sup>	240-260
Si(OH)Al a HY zeolitban <sup>28</sup>	280-320
Si(OH)Al a H-ZSM-5 zeolitban <sup>28</sup>	350
ZR-2	179
ZR-7iP	219
ZR-7	237
ZR-7CH	218
ZR-5	210
ZR-5CH	227

X. táblázat: A hidroxilcsoportok frekvenciájának eltolódási értékei a benzol adszorpció után kapott spektrumok alapján számolva

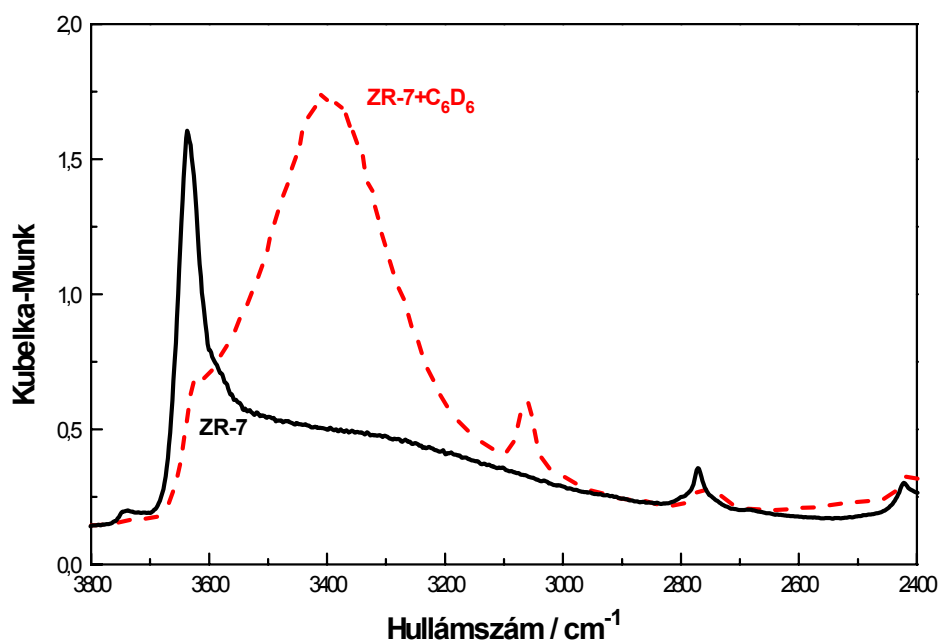


Kísérleteink alapján azt is megállapíthatjuk, hogy ezt a saverősség vizsgálati módszert nem alkalmazhatjuk a  $3300\text{ cm}^{-1}$  hullámszámnál található széles sávok hidroxilcsoportjainak tanulmányozására, mivel úgy tűnik, hogy a benzol és a hidroxilcsoport között kialakuló hidrogénhídkötés még jobban elnyújtja, kiszélesíti ezt a sávot, olyannyira, hogy az eltoltsáv nem detektálható, elvesz az alapzajban. Hogy mégis megbecsüljük ezeknek a helyeknek a saverősségét, a deuterobenzol ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) adszorpciója nyomán bekövetkező változásokat tanulmányoztuk, szobahőmérsékleten, amikor is H-D izotópcseré történt.

A 26. és 27. ábrákon láthatjuk a ZR-5 és a ZR-7 jelű minták kiinduló, illetve  $1\mu\text{l}$   $\text{C}_6\text{D}_6$  adszorbeáltatása után készült DRIFTS spektrumait. A deuterobenzol adszorpciója után az izolált hidroxilcsoportok sávjának eltolódása ugyanolyan jellegű, mint a benzol adszorpció után.



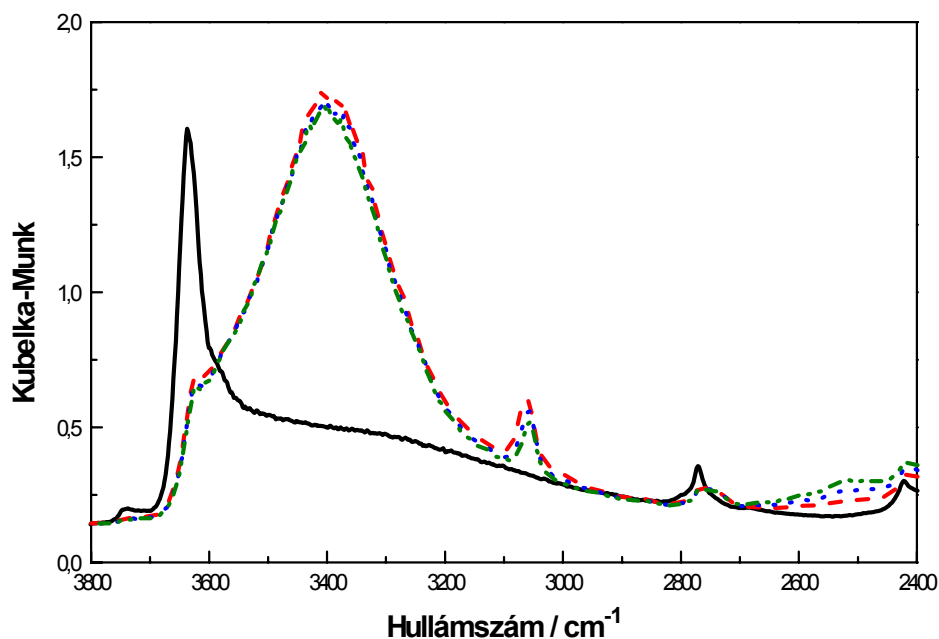
26. ábra: A ZR-5 jelű minta kiinduló (fekete vonal), illetve  $\text{C}_6\text{D}_6$  adszorbeáltatása után készült (piros szaggatott vonal) DRIFTS spektruma



27. ábra: A ZR-7 jelű minta kiinduló (fekete vonal), illetve C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> adszorbeáltatása után készült (piros szaggatott vonal) DRIFTS spektruma

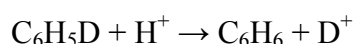
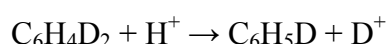
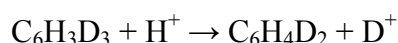
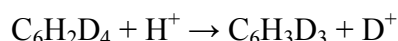
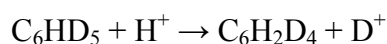
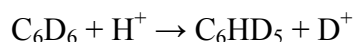
Az egy lépésben, szol-gél módszerrel előállított katalizátor esetében megfigyelhetjük, hogy két intenzív csúcs jelenik meg, az egyik 2550 cm<sup>-1</sup> körüli maximumnál, amely megfelel az –OD csoportoknak, melyek a szulfatált cirkónium-oxid hidroxilcsoportja és a deuterobenzol molekula közötti H-D izotópcseré révén jöttek létre, a másik 3060 cm<sup>-1</sup> hullámszám körül, amely megfelel az aromás C-H rezgéseknek.

A 28. ábrán látható, hogy a H-D izotópcseré mértéke nő az injektált deuterobenzol mennyiségének növekedésével.



28. ábra: A ZR-7 jelű szulfatált cirkónium-oxid katalizátor kiinduló (a), illetve három egymást követő, 1-1  $\mu\text{l}$  vízmentes  $\text{C}_6\text{D}_6$  injektálása után készült DRIFTS spektruma

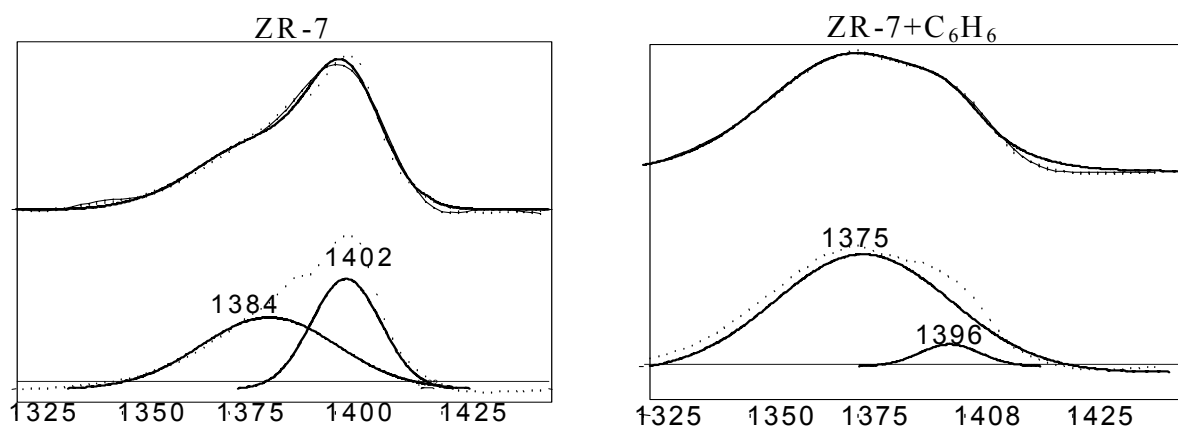
A H-D izotópcserét a következő konzekutív mechanizmussal szemléltethetjük:



Ezen benzol és deuterobenzol adszorpciós vizsgálatok után megbecsülhetjük a szulfatált cirkónium-oxidok különböző típusú hidroxilcsoportjainak sáverősségét. Az első, amelyik  $3640 \text{ cm}^{-1}$  hullámszám körül helyezkedik el, egyszerűen hidrogénhídkötéseket alkot az adszorbeált benzollal, egy bizonyos hullámszám eltolódást hozva létre, ami  $237 \text{ cm}^{-1}$  a ZR-7 esetében, közel azonos a HX zeolitnak megfelelő közepes sáverősséggel.  $3300 \text{ cm}^{-1}$  hullámszám körül találhatunk egy másik típusú hidroxilcsoportot is, melynek hidrogénje képes H-D izotópcserére; ezek a hidroxilcsoportok jóval erősebb savassággal rendelkeznek.

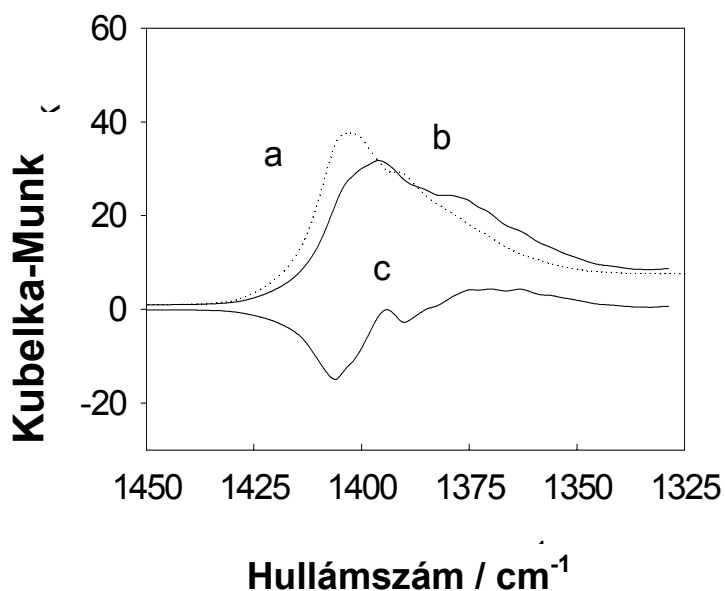
Az S=O sáv benzol adszorpció hatására bekövetkező eltolódása a kötésrend változására utal, mely a szulfátcsoport töltésével kapcsolatos. Ezt a töltést befolyásolhatja például egy Lewis-bázis, mint az ammónia vagy a benzol, elektrondonor hatása, mely az alacsonyabb hullámszámok felé tolja el a csúcs

maximumát. Az S=O kovalens kötést tartalmazó szulfátok ugyanis elektronakceptorok, melyek így a cirkónium-oxid felületén savas helyeket alakítanak ki elektron vonzásával, vagy bázisokkal történő reakció során.



29. ábra: A ZR-7 és a  $C_6H_6$ -tal kezelt ZR-7 jelű szulfátált cirkónium-oxid minták IR spektrumainak felbontása

A 29. ábrán bemutatott dekonvolúciós görbéken láthatjuk, hogy a benzol adszorpció hatására az  $1400\text{ cm}^{-1}$  hullámszámnál található csúcs fokozatosan csökken. Ennek szemléltetésére a 30. ábrán a kezeletlen katalizátor spektrumát kivontam a benzol jelenlétében felvett spektrumból.



30. ábra: A benzollal kezelt és a kezeletlen katalizátor spektrumának kivonása (a - kezeletlen katalizátor spektrum, b - benzol jelenlétében felvett spektrum)

Mint látható, a két spektrum kivonása után az  $1400\text{ cm}^{-1}$  hullámszámnál tapasztalható csúcs eltűnik. Mivel a benzol gyenge bázis, így erős savakkal reagál,

megállapíthatjuk, hogy az erősen savas helyek az  $1400\text{ cm}^{-1}$ -es tartományban található sávhoz rendelhetők.

Kézenfekvőnek tűnik a fentebb jellemzett különböző szulfát-specieseket a kétféle protonnal megfeleltetni. Különböző szerzőkkel<sup>2,28</sup> összhangban megállapíthatjuk, hogy az erősen savas helyek a diszulfát speciesnek megfelelő  $1400\text{ cm}^{-1}$ -es sávhoz, a gyengén savas helyek a monoszulfát  $1380\text{ cm}^{-1}$ -es sávjához rendelhetők.

Összefoglalásul elmondhatjuk, hogy szol-gél módszerrel sikerült egy lépésben előállítani egy olyan szulfatált cirkónium-oxid katalizátort, melyben a szulfát beágyazódását már a cirkónium-oxid gél kialakulásának pillanatában megoldottuk. A  $\text{H}_2\text{O}/\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  hidrolízis mólarány a szulfatált cirkónium-oxid gél természetének meghatározó tényezője.

A  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bevitel módja (szulfátforrás) a cirkónium-propoxid hidrolízise és a kondenzációjakor nagyban befolyásolja a kialakuló szulfatált cirkónium-oxid katalizátor tulajdonságait. Amikor a  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a hidrolizáló vízzel együtt kerül a cirkónium-propoxid oldathoz, akkor a keletkező katalizátor homogén póruseloszlást mutat és  $625^\circ\text{C}$ -os kalcinálás utáni fajlagos felülete  $165\text{ m}^2/\text{g}$ , míg ha a  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -at közvetlenül adjuk a cirkónium-propoxid alkoholos oldatához, a keletkező katalizátor heterogén póruseloszlású lesz,  $625^\circ\text{C}$ -os kalcinálás utáni fajlagos felülete pedig  $217\text{ m}^2/\text{g}$ .

A szulfatált cirkónium-oxid katalizátor hőkezelése elengedhetetlen feltétele az aktív katalizátor kialakulásának. Mint az az anizol acilezési modellreakcióból kitűnik, a két lépésben előállított szulfatált cirkónium-oxid katalizátor kevésbé aktív, mint akármelyik egy lépésben előállított szulfatált cirkónium-oxid.

A reflexiós elven működő infravörös spektroszkópiai vizsgálatokból kitűnik, hogy a széles csúcsként,  $3300\text{ cm}^{-1}$  hullámszámnál megjelenő hidroxilcsoportoknak, melyek hidrogénhídkötést alakítanak ki a cirkónium-oxid felületi oxigénjeivel, meghatározó szerepük lehet a katalizátorok aktivitása szempontjából. Ezek a hidroxilok jelen vannak az egy lépésben előállított katalizátorok IR spektrumaiban, viszont egyáltalán nem detektálhatók a két lépésben, utólagosan szulfatált cirkónium-oxid katalizátorok esetében.

A benzol kölcsönhatása a katalizátorokkal igazolja a kétféle savas hidroxilcsoport jelenlétét: az egyik közepes erősségű, amely hidrogénhídkötést alkot a benzollal, a másik sokkal erősebb savas jellegű, amely képes szobahőmérsékleten H-D izotópcserére. Ez utóbbi a  $3300\text{ cm}^{-1}$  hullámszámnál található az IR spektrumokon.

Megállapíthatjuk továbbá, hogy az ammónia termodeszorpciós mérések és a benzol adszorpciós módszer különböző eredményre vezetnek. Ez a különbség onnan

ered, hogy míg a benzol gyenge bázis, és specifikusan az erős –OH csoporttal reagál, addig az ammónia erős bázis, mely az összes savas helyet közömbösíti. Tehát míg az ammónia termodeszorpciós mérések alapján a savas helyek számára következtethetünk, addig a benzol adszorpciós mérések a saverősségről adnak információt.

## **4.2. Friedel-Crafts típusú acilezési reakciók szilárd-sav-katalizátorok alkalmazásával**

További kutatásaim célja az eddig ismertetett különböző szilárd-sav-katalizátorok (szulfatált cirkónium-oxid, ioncserélt K10) reakciókban való felhasználása, mégpedig Friedel-Crafts típusú acilezési reakciókban, azon belül anizol, illetve benzo-koronaéter acilezési reakcióiban.

Mivel az erős szilárd savnak tekintett szulfatált cirkónium-oxid aktívan katalizálja egyes paraffinok<sup>14,21,29,30,31,32,33</sup>, vagy a naftalin<sup>34</sup> alacsony hőmérsékleten lejátszódó izomerizációját, illetve bizonyos aromás acilezési reakciókat<sup>35,36,37,38</sup>, kézenfekvő az alkalmazása proton-szubsztitúciós reakciókra.

A K10 és az ioncserélt K10 katalizátorok aktívak a Friedel-Crafts típusú alkilezési<sup>39,40,41,42</sup>, a Diels-Alder reakciókban<sup>43,44</sup>, illetve az acilezési reakciókban<sup>45</sup>.

### *4.2.1 Anizol acilezése*

A különböző módon előállított szulfatált cirkónium-oxid katalizátorokat egyszerű modellreakcióban teszteltem: anizolt acileztem ecetsavanhidriddel. Spagnol és munkatársai<sup>46</sup> ezen ipari jelentőségű Friedel-Crafts típusú acilezési reakcióban katalizátorként H-ZSM5, H-mordenit, H $\beta$ , HY, illetve ioncserélt agyagásvány katalizátorokat használtak. Kimutatták, hogy a reakció nagyon jó szelektivitással megvalósítható, a legjobb aktivitásúnak a H $\beta$  és HY zeolit katalizátorok bizonyultak, a maximális hozam 69-70% volt, 6 óra alatt.

Céлом egy olyan szilárd sav katalizátor előállítása volt, amelynek katalitikus aktivitása megközelíti vagy akár meg is haladja az iparban szívesen használt és valóban nagy aktivitású  $\beta$ -zeolit katalizátor aktivitását.

A reakciókban az általam készített szulfatált cirkónium-oxid katalizátorok egy részét vizsgáltam, illetve aktivitásukat összehasonlítottam a  $\beta$ -zeolit aktivitásával.

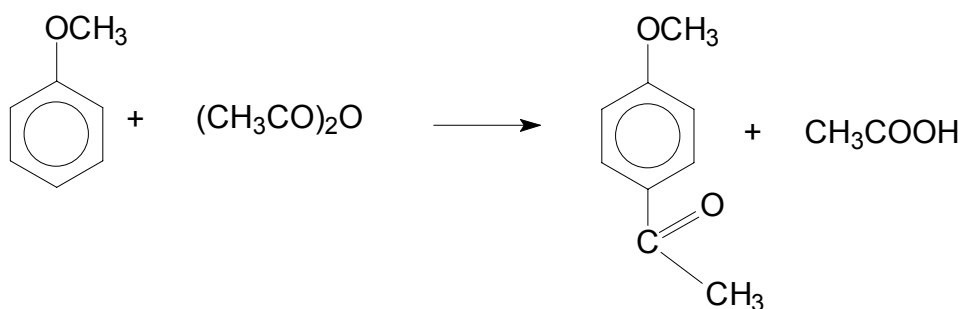
Az általam használt  $\beta$ -zeolit jellemzői:

Kémiai összetétel: 3,63 % Al; 42,7 % Si, tehát a Si/Al = 11,3

Fajlagos felülete: 650 m<sup>2</sup>/g

Mikropórusok térfogata: 0,227ml/g

Mikropórusok felülete: 445 m<sup>2</sup>/g



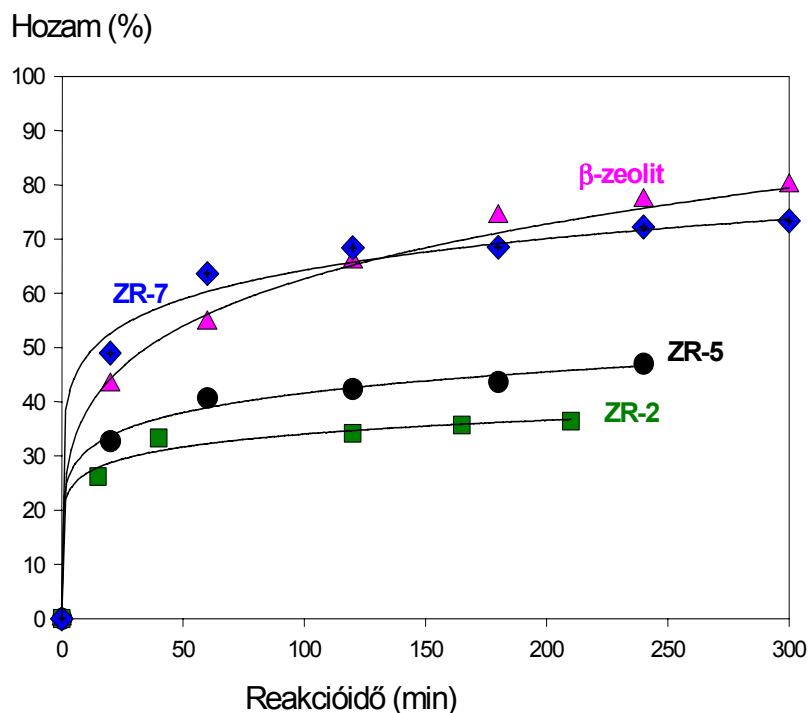
Katalizátor	Hozam (%)	Idő (perc)
ZR-7	47 (55)	60 (240)
ZR-5	28 (30)	60 (210)
ZR-2	20 (25)	60 (210)
ZR-7 rehidratált	62 (72)	60 (240)
ZR-5 rehidratált	41	60
ZR-2 rehidratált	32 (35)	60 (210)

XI. táblázat: Az anizol acilezési reakciójának hozamai különböző katalizátorok esetén

Mint ahogy a fenti eredmények is tükrözik, az anizol acilezése ecetsavanhidriddel rendkívül jó hozammal (72%) megvalósítható szulfatált cirkónium-oxid alkalmazásával.

Acilezőszerként ecetsavanhidridet használva, a szulfatált cirkónium-oxid katalitikus aktivitása nagymértékben függ a katalizátorok rehidratációs fokától. A rehidratált katalizátorok jóval aktívabbak ezen acilezési reakcióban. Ez egyértelműen igazolja, hogy a reakció végbemeneteléhez megfelelően savas protonokra van szükség.

A reakció szelektivitása az adott körülmények között >99%, tehát gyakorlatilag csak a *para*-szubsztituált termék keletkezik.



31. ábra: A különböző módszerrel előállított és 3 órán át rehidratált szulfatált cirkónium-oxid, illetve a  $\beta$ -zeolit katalizátorok aktivitásának összehasonlítása

Sikerült tehát előállítani egy olyan szulfatált cirkónium-oxid katalizátort, melynek katalitikus aktivitása közel azonos a  $\beta$ -zeolit katalizátoréval (hozam = 75%).

A szulfatált cirkónium-oxid előállításának körülményei erősen befolyásolja a katalitikus aktivitást. Az egylépéses szol-gél módszerrel előállított katalizátor, amelynél a  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -at a cirkónium-propoxid n-propanolos oldatához adjuk [ZR-7], bizonyult a legaktívabbnak, utána következett a szintén egy lépésben előállított katalizátor [ZR-5], amikor a  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -at a vízzel együtt visszük be, majd a legkevésbé aktív a kétlépéses úton előállított ZR-2 katalizátor volt.

E módszer előnyei a hagyományos Friedel-Crafts acilezéssel szemben a következők: a dezaktiválódott katalizátort könnyű elválasztani, illetve regenerálni, nagy a produktivitás a hagyományos módszerrel szemben (pl.  $\text{AlCl}_3$ ), a terméket könnyű izolálni és a reakció nagy szelektivitású (>99%).

Ecetsavanhidriddel, szulfatált cirkónium-oxid katalizátor jelenlétében történő acilezési reakciót más aromás vegyületeken is megpróbáltam elvégezni. Megkísértem a benzolt, a toluolt és az izobutil-benzolt különböző hőmérsékleteken autoklávban (90°C, 120°C, 150°C, illetve 200°C-on) acilezni; az elegy kromatográfiás analizisével nem sikerült terméket kimutatni. Ezen acilezési reakciók sikertelensége azzal magyarázható, hogy az anizol sokkal aktívabb vegyület, mint a benzol, a toluol és az izobutil-benzol, mivel az anizolban az aromás gyűrűhöz egy  $\text{CH}_3\text{O}$ -csoport kapcsolódik,



ami aktiválja az aromás gyűrűt, így ez a fent említett úton acilezhető, míg a többi aromás nem.

#### 4.2.2 Koronaéter acilezése

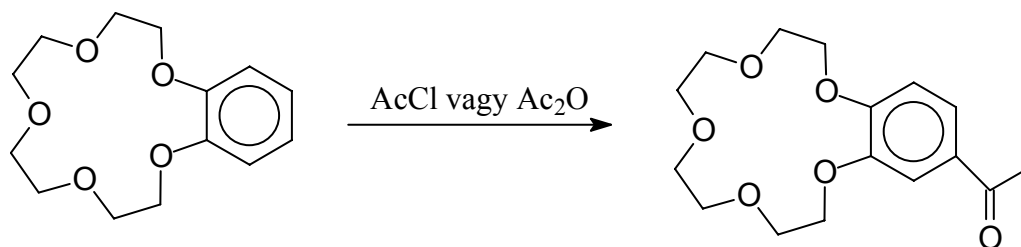
A Friedel-Crafts reakciók klasszikus katalizátorát, az  $\text{AlCl}_3$ -ot japán kutatók, Wada és Matsuda<sup>47</sup>, valamint Szabó<sup>48</sup> használták a B15C5 és a B18C6 acilezéséhez. A szokásos 1-2 mol/mol katalizátorarányával nem ment végbe a reakció, mert a Lewis-sav stabil komplexet képezett a koronaéter korona részével. A reakció elfogadható kivitelezéséhez nagy katalizátorfőlétségre (370-450%) volt szükség, mivel erős koronaéter- $\text{AlCl}_3$  komplex alakult ki. A reakció során keletkező sav erősen korrozív és környezetszennyező, a reakció után meg kell semmisíteni.

A BME Szerves Kémiai Technológia Tanszékén az acetil-koronaéterek előállítására új módszert dolgoztunk ki. A többi módszerrel ellentétben nem homogén, hanem heterogén rendszerben játszattam le ezt a Friedel-Crafts típusú reakciót.

A szubsztrát mérete miatt a használt katalizátornak kellően nagy pórusúnak kell lennie.

A szilárd savak közül a K10 és az ioncserélt K10 katalizátorok aktívnak bizonyultak különböző aromás vegyületek alkilezési (benzilezési) reakcióiban<sup>42</sup>, így kezdetben ezeket a már ismert szilárdsav-katalizátorokat, majd az általam különböző módon előállított szulfatált cirkónium-oxid katalizátorokat vizsgáltam a heterogén acilezési reakcióban.

Munkám során a benzo-15-korona-5 (B15C5) koronaéter heterogén katalitikus acilezésével foglalkoztam. A reakciókban acilezőszerként acetil-kloridot, illetve ecetsavanhidridet használtam.



Céлом egyrészt a katalizátor minőségének változtatásával a reakció optimalizálása, a lehető legnagyobb termelés elérése volt, másrészt összefüggések keresése a katalizátorok szerkezete és aktivitása, illetve savassága és aktivitása között.

#### 4.2.2.1 Koronaéter acilezése ecetsavanhidriddel - Szulfatált cirkónium-oxid katalizátorok alkalmazása

Egy jó hozammal megvalósítható acetilezési reakció reakciókörülményeit kezdetben K10 és  $\text{Me}^{\text{n}+}$ -K10 katalizátorok alkalmazásával határoztam meg, ezt részletesen a 4.2.2.2 és a 4.2.2.3. alfejezetek tartalmazzák.

Az anizol acilezésében mutatott jó eredményei nyomán vizsgáltam a szulfatált cirkónium-oxid katalizátorok hatékonyságát a koronaéter ecetsavanhidriddel történő acilezési reakcióiban, reakcióparaméterként az előzően kidolgozott és a 4.2.2.3. alfejezetben ismertetett legjobb paramétereket használtam.

Kétféle módon készült szulfatált cirkónium-oxid katalizátorok aktivitását hasonlítottam össze; az egy lépéses szol-gél módszerrel, különböző oldószerekben előállított ZR-5, ZR-7, ZR-7iP és ZR-7CH katalizátorokat, valamint a két lépésben előállított, kénsavval impregnált ZR-2 katalizátort.

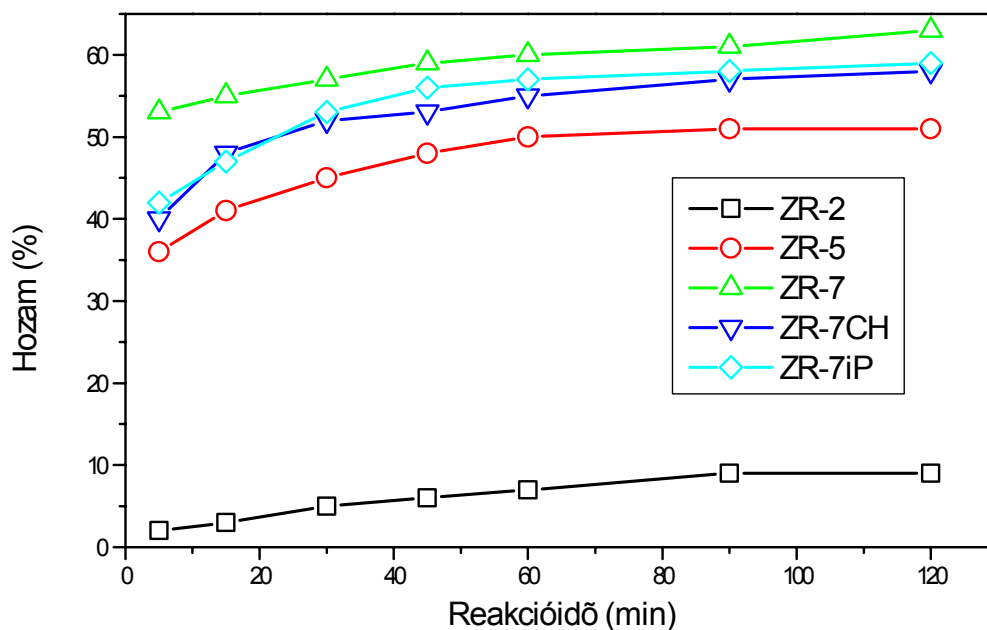
A szulfatált cirkónium-oxidok egyaránt mutatnak Lewis- és Brönsted-savasságot<sup>49,50,51</sup>, így az ecetsavanhidrid acilező ágens alkalmazása esetén lehetnek jó katalizátorok.

Figyelembe véve a K10 katalizátor használata során tapasztalt eredményeket, a reakciót oldószermentes közegben vizsgáltam\*. A reakciósorozatot csak ecetsavanhidriddel,  $n_{\text{Ac}_2\text{O}}/n_{\text{B}_{15}\text{C}_5}=10$  mólarány alkalmazásával, 0,1-0,5 g szulfatált cirkónium-oxid katalizátorral, 139°C-on végeztem.

A különbözőképpen készült szulfatált cirkónium-oxid katalizátorokkal végrehajtott acilezési reakciók eredményeit a 32. ábrán foglaltam össze.

---

\* Környezetvédelmi okokból az oldószermentes szintézis amúgy is elvárás a vegyipar részéről



32. ábra: Különböző szulfatált cirkónium-oxid katalizátorok hatékonysága

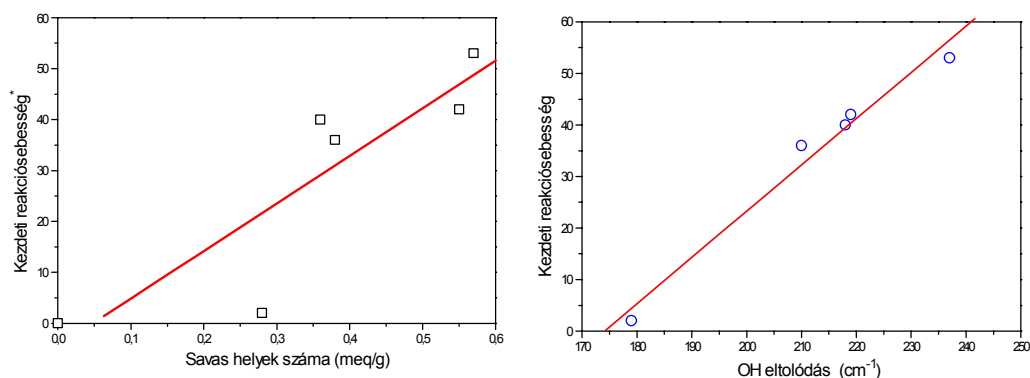
A reakció gyors, de a legjobb katalizátorokkal is kb. 70%-os hozamnál megáll. Feltűnő a kétlépéses módszerrel készített ZR-2 katalizátor alacsony aktivitása.

Minta	Deszorpció max. hőmérséklete (°C)	Savas helyek száma (meq/g)	OH eltolódás (cm <sup>-1</sup> )
ZR-7iP	160	0,55	219
ZR-7	150	0,57	237
ZR-7CH	120	0,36	218
ZR-5	240	0,38	210
ZR-2	290	0,28	179

XII. táblázat: A különböző szulfatált cirkónium-oxidkatalizátorok savas tulajdonságai

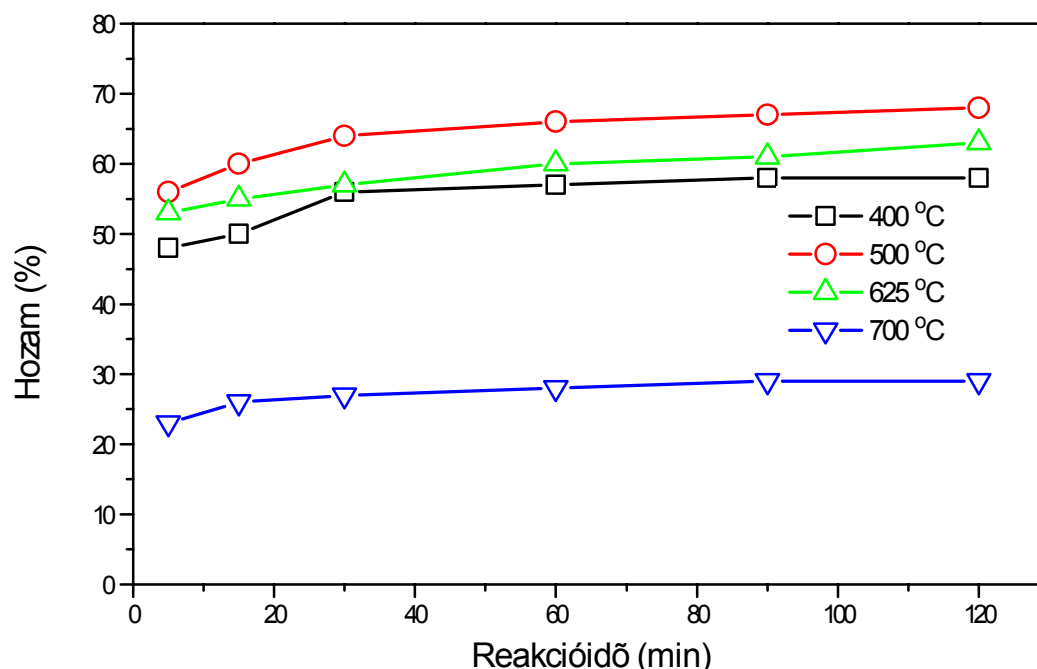
Figyelembe véve a katalizátoroknak a XII. táblázatban bemutatott savas tulajdonságait, azt látjuk, hogy az aktivitásuk, ami a kezdeti reakciósebességgel, vagyis az 5. percben mért hozammal fejezhető ki, arányos a TPD-NH<sub>3</sub> módszerrel mért savas helyek számával (33. ábra), a termodeszorpciós csúcshőmérséklettel jellemezhető összes saverősségtől függetlenül.

Jobb korreláció tapasztalható az aktivitás és a katalizátorok gyengébben savas hidroxilfajtajának IR-eltolódással jellemezhető saverőssége között.



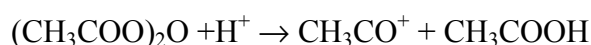
33. ábra: A szulfatált cirkónium-oxid katalizátor savas helyeinek száma (bal oldali ábra), illetve az IR eltolódással jellemezhető saverősség (jobb oldali ábra) és a kezdeti reakciósebesség kapcsolata

Ezek a hidroxilcsoportok Brönsted-savas helyeket képviselnek. A 34. ábrán látható, hogy a 4'Ac-B15C5 termelés maximumon keresztül változik a katalizátor hőkezelésének hőmérsékletével – ez a változás megfelel a Brönsted-savas helyek természetének, ezek száma magasabb hőmérsékleten csökken.



34. ábra: A szulfatált cirkónium-oxid (ZR-7) hőkezelésének hatása a katalizátor aktivitására

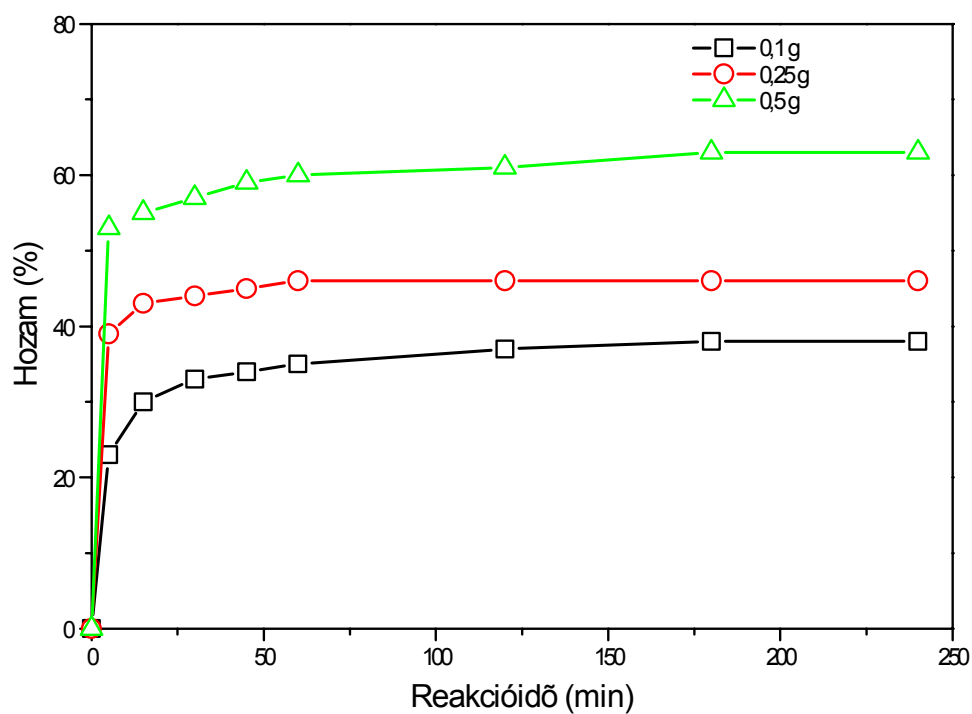
Így joggal állíthatjuk, mint azt a K10 és ioncserélt K10 esetében bizonyítottam, hogy az ecetsavanhidriddel végzett acilezés ebben az esetben is  $H^+$ -katalizált és az acetilkation az alábbi reakció szerint képződik:



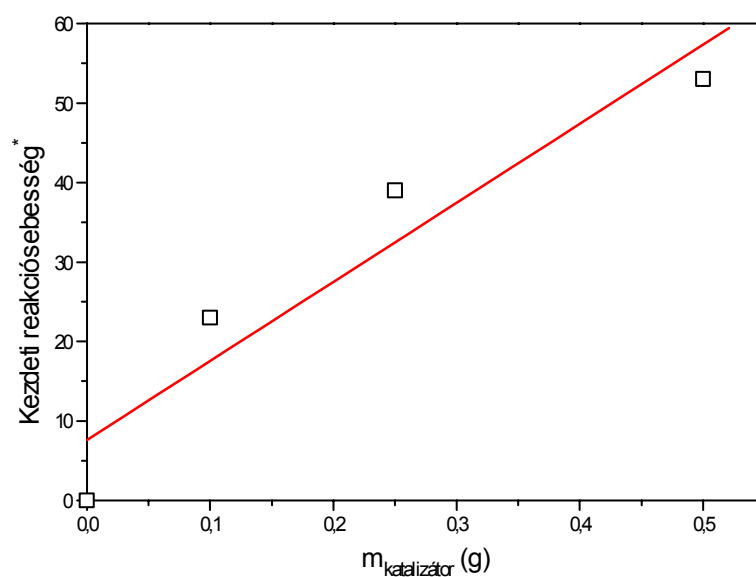
A formálisan ArH-val jelölt koronaéterek acilezése ezek után az alábbi sémával írható le:



A katalizátor mennyiségének a hatását a 35. és a 36. ábrákon mutatom be ZR-7 katalizátor esetében.



35. ábra: Szulfatált cirkónium-oxid (ZR-7) katalizátor mennyiségének hatása a koronaéter acilezési reakciójának hozamára



36. ábra: Szulfatált cirkónium-oxid katalizátor mennyiségének hatása a kezdeti reakciósebességre

A kezdeti reakciósebesség (melyet az 5. perc után mért hozammal jellemezhetünk) arányos a katalizátor tömegével, a reakció sebességét tehát nem az anyagtranszport (diffúzió, adszorpció) határozza meg. A reakció befejeztével kapott hozam szintén emelkedik a katalizátor mennyiségével, de a mennyiségtől függő telítési görbék alakulnak ki, úgy tűnik tehát, hogy a végtermékek inhibeálják a reakciót. A termékek inhibíciós hatása acilezési reakciókban számos szerző által megfigyelt jelenség<sup>52,53,54,55</sup>. A katalizátor mennyiségének növelésével a felületi borítottság csökken, így az inhibíciós hatás is kisebb lesz.

Összefoglalva megállapíthatjuk, hogy kis változásokat eszközölve a katalizátor előállítási körülményein mind a savas helyek száma, mind azok erőssége nagyban változik. A katalizátorok infravörös spektroszkópiás analízise alapján ez a felületen található különböző szulfát-speciesek heterogén eloszlásából ered, melyek a benzol-adszorpció mérések alapján megkülönböztethetők. A szol-gél módszer oldószerének hatását a kialakult katalizátor aktivitására úgy értelmezhetjük, hogy a különböző kinetikájú göcképződés különböző számú hibahely kialakulásához vezet. A felületi heterogenitásnak mindazonáltal csekély szerepe van a koronaéterek acilezési reakciójában, amely reakció csupán gyengén savas közeget kíván.

#### 4.2.2.2 Koronaéter acilezése acetil-kloriddal

A B15C5 első sikeres heterogén katalitikus acilezését meglehetősen híg oldatban valósították meg, ami gyakorlati felhasználásra még alkalmatlan volt<sup>56</sup>. Így 0,18 g B15C5 volt 100 cm<sup>3</sup> reakcióelegyben, oldószerként 1,2-diklór-etánt használtak. A reagensek, acetil-klorid (AcCl) illetve B15C5 molaránya 20 volt. A reakciókat 83°C-on, az 1,2-diklór-etán forráspontján végezték, katalizátorként pedig 250 °C-on hőkezelt Cu<sup>2+</sup>-K10 katalizátort használtak.

Ezek ismeretében feladatom a gyakorlatias reakciókörülmények meghatározása volt, mely több lépésben történt.

Első lépésben a koncentráció növelése volt a célom, a katalizátormennyiség, illetve a reagens molarányok változatlanok maradtak.

B15C5 koncentráció g/100cm <sup>3</sup>	Mólarány mol/mol		4'Ac-B15C5 %	Melléktermék %
	Cu <sup>2+</sup> /B15C5	AcCl/B15C5		
0,18	0,2	20	42(3h)	nyomokban
3,6	0,2	20	66(1h)	11
3,6	0,1	5	60(2h)	10
9	0,1	5	64(1,5h)	8

XIII. táblázat: A reakciókörülmények feltárása Cu<sup>2+</sup>-K10 katalizálta acilezésben

Következő lépésben a B15C5 koncentrációt állandónak tartottam, (ez már iparban szokásos szint folyadékfázisú reakciókban) és csökkentettem a katalizátor/B15C5 arányt, illetve a húszszoros acetil-klorid felesleget. Ezen változtatások után a reakció végén kapott hozam gyakorlatilag változatlan maradt.

Mint az az összefoglaló táblázatból is látszik, a híg oldatban csak éppen nyomokban volt melléktermék, a nagyobb koncentrációjú oldatban viszont 10% körüli melléktermék (6-8 komponens) keletkezett. A melléktermékek mennyiségének csökkentése érdekében a reakciót elvégeztem alacsonyabb hőmérsékleten is, így 60°C-on, de a keletkezett melléktermékek mennyisége nem változott.

Tanulmányoztam a K10 és a különböző átmeneti fém (réz, vas, cink, ón) kationnal cserélt K10 katalizátorok aktivitását ezen Friedel-Crafts típusú heterogén katalitikus acilezési reakcióban.

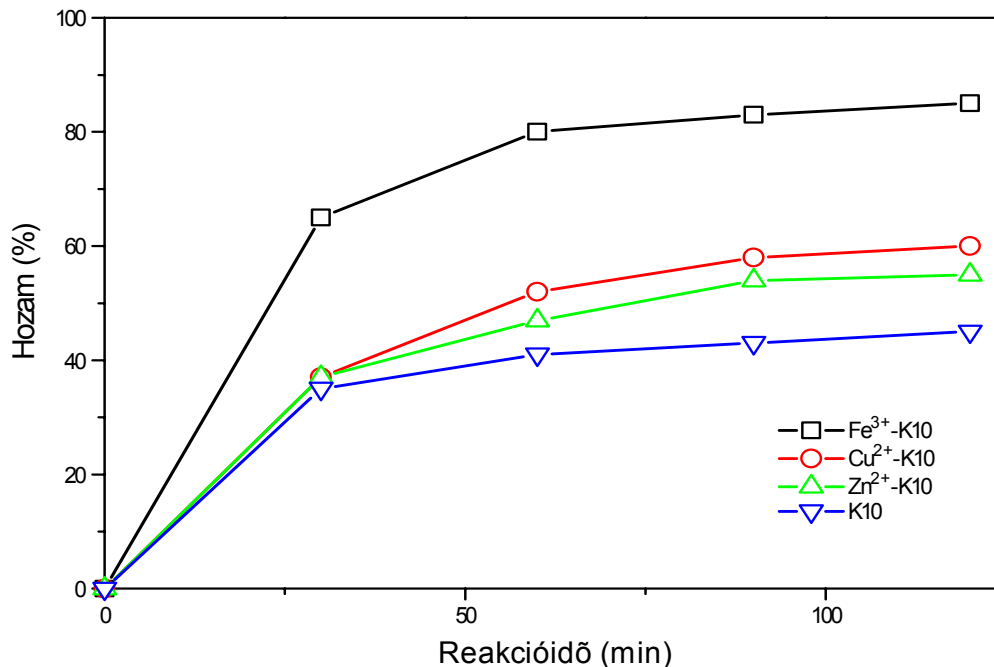
A Cu<sup>2+</sup>-K10 katalizátor mellett készítettem és vizsgáltam a Zn<sup>2+</sup>-K10-et, mivel a ZnCl<sub>2</sub> számos speciális Friedel-Crafts reakció igen hatékony katalizátora (pl. aktivált aromás vegyületek, fenolok acilezése).

A Fe<sup>3+</sup>-K10-et szintén vizsgáltam, mivel a Fe<sup>3+</sup>-K10 kiugróan aktív katalizátornak bizonyult a toluol benzil-kloriddal végrehajtott alkilezési reakciója során, ahol ugyancsak C–Cl kötés aktiválása volt a feladat.

A továbbiakban a Cu<sup>2+</sup>-K10 katalizátorral meghatározott legjobb reakciókörülményeket alkalmaztam: 3,6 g B15C5/100cm<sup>3</sup>, 0,1 mol Me<sup>n+</sup>/mol B15C5, 5 mol AcCl/mol B15C5.

Mivel a reakciókat 83°C-on, az 1,2-diklór-etán forráspontján végeztem, az acetil-klorid forráspontja pedig 51°C, az ötszörös feleslegben alkalmazott acetil-klorid körülbelül 30 %-a a gőztérben van.

A különböző kationokkal cserélt, 250°C-on hőkezelt K10 katalizátorok aktivitását vizsgálva megállapítható, hogy a bevitt ionok minőségének is nagy befolyása van a katalitikus aktivitásra.



37. ábra: A K10 és a különböző ioncserélt K10 katalizátorok aktivitása

A különbség minden esetben jelentős, az ioncserélt katalizátorok katalitikus aktivitása jóval nagyobb, mint a K10 katalizátoré. Tehát a különböző fémionok bevitele a K10-be nagy szerepet játszik a katalitikus aktivitás növekedésében.

A Cu<sup>2+</sup>-K10 és a Zn<sup>2+</sup>-K10 katalizátorok gyakorlatilag azonos aktivitásúak, a Cu<sup>2+</sup>-K10 katalizálta reakció hozama 60%, míg a Zn<sup>2+</sup>-K10 katalizált reakcióé 55%. Másrészt a Fe<sup>3+</sup>-K10 katalizátor a legelőnyösebb az ioncserélt katalizátorok közül. Kísérleteim azt mutatták, hogy megduplázva a Fe<sup>3+</sup>-K10 katalizátor mennyiségét a reakció nagyon gyorsá válik és gyakorlatilag 30 perc alatt lefut.

Katalizátor	4'Ac-B15C5 %		Melléktermék %	Lewis-savasság
	30 perc	120 perc		
Cu <sup>2+</sup> -K10	37	60	10	0,68
Zn <sup>2+</sup> -K10	37	55	10	0,73
Fe <sup>3+</sup> -K10	65	85	14	0,34
K10	35	45	8	0,28
Sn <sup>2+</sup> -K10	87	91	8	0,43

XIV. táblázat: A különböző ioncserélt katalizátorok összehasonlítása



A XIV. táblázat a K10 és az ioncserélt K10 katalizátorok Lewis-savasságának összehasonlítását tartalmazza.

Ezen agyagásvány-katalizátorok Lewis- és Brønsted-savasságát piridin adszorpciós módszerrel tanulmányozták<sup>42</sup>, és kimutatták, hogy míg a 120°C-on szárított K10 jellemzően Brønsted-savasságú, addig az 500°C-on hőkezelt K10 alapvetően Lewis-savként viselkedik. A két hőmérséklet között átmenetet tapasztaltak. Brown és Rhodes nemrég bebizonyították<sup>57</sup>, hogy a Brønsted-savasság maximumát a 150°C-on hőkezelt minta mutatja, míg a leginkább Lewis karakterű katalizátorok a 250°C-300°C hőmérsékleti tartományban hőkezelt katalizátorok, melyek a hőmérséklet további emelésére savasságukat nem változtatják tovább. Ezek alapján a 250°C-on kezelt katalizátoraink tulajdonságainak magyarázatára jogosan használhatjuk fel a 500°C-on hőkezelt katalizátorokon korábban végzett mérések eredményeit.

Az ioncserével növekszik a Lewis-savasság. Az eredmények azt tükrözik, hogy az aktivitások nem egyenesen arányosak a Lewis-savassággal. A  $\text{Fe}^{3+}$ -K10 katalizátor bizonyult a reakcióban a legaktívabbnak, viszont mint az a XIV. táblázatban látható, a másik két ioncserélt katalizátor sokkal nagyobb Lewis-savasságú.

Mindezek mellett a Lewis-savasság szerepet játszik a katalizátor működésében, mivel a katalizátorok hőkezeltése előnyösnek mutatkozott, így például a  $\text{Fe}^{3+}$ -K10 esetében, míg a légszáraz katalizátor hozama csak 55 % volt, a 250°C-on hőkezelt  $\text{Fe}^{3+}$ -K10 által katalizált reakcióé a 85 %-ot is elérte (a preparatív termelés 55 % volt).

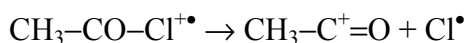
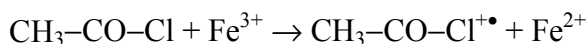
A  $\text{Fe}^{3+}$ -K10 katalizátor igen nagy aktivitást mutat ezen acetyl-kloriddal való acilezési reakcióban, hasonlóan az aromások benzil-kloriddal történő alkilezési reakcióiban<sup>42</sup> tapasztaltakkal. Ezen alkilezés során nem tapasztaltak összefüggést a katalizátorok aktivitása és a Brønsted-, illetve Lewis-savasságuk között, viszont a reakciósebesség feltűnően nagy volt a változó vegyértékű kationok, elsősorban a  $\text{Fe}^{3+}$ , majd a  $\text{Cu}^{2+}$ , illetve  $\text{Sn}^{2+}$  esetében.

A K10 is tartalmaz 1,97 % vasat az oktaéderez rétegekben, melyek nehezen hozzáférhetőek a reagensek számára. Az ioncsere után, az ioncserével bevitt  $\text{Fe}^{3+}$  mennyisége kisebb, 0,95 %, ez a felületen található, így sokkal jobban hozzáférhető.

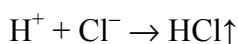
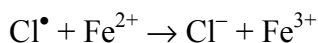
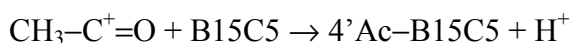
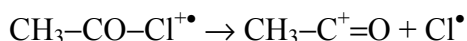
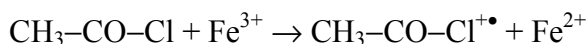
A kérdésre, hogy hogyan magyarázhatjuk a  $\text{Fe}^{3+}$  e speciális aktivitását, az lehet a válasz, hogy ezen alkilezési (benzil-kloriddal), illetve acilezési (acetyl-kloriddal) reakciók részben redoxi reakciók, melyek gyökös indító lépéssel játszódnak le<sup>42</sup>.

Ezen típusú szilárd-sav-katalizátorok alkalmazásával redoxi mechanizmus útján karbokationokat állíthatunk elő anélkül, hogy erős savakat használnánk.

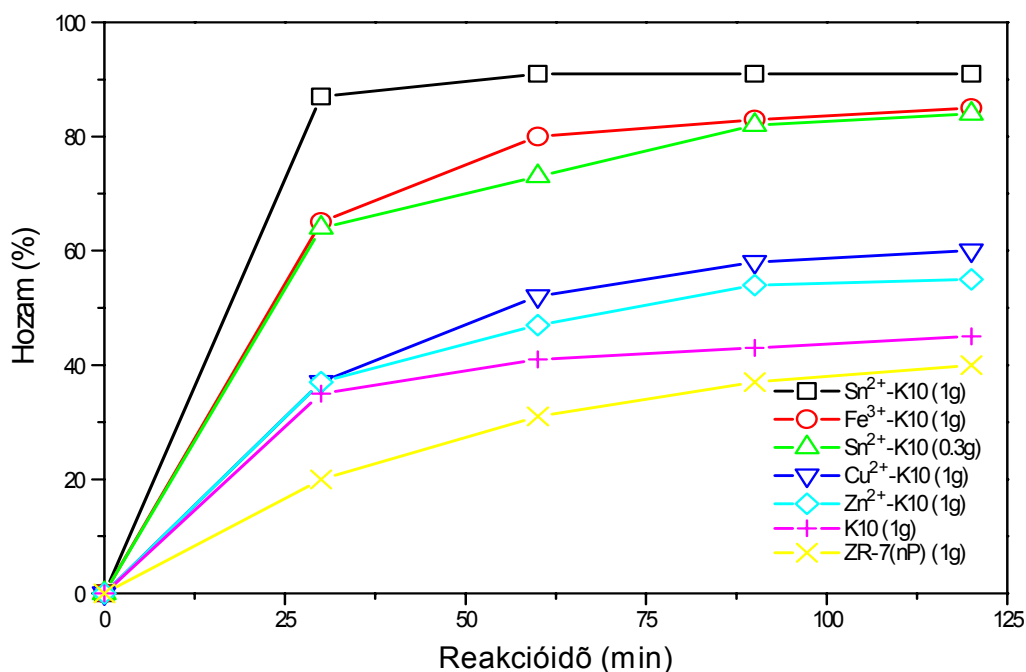
A  $\text{CH}_3\text{-CO-Cl} + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{-CO}^+ + \text{HCl}$  reakció az alábbi reakciókkal helyettesíthető:



A vizsgált Friedel-Crafts típusú acilezési reakció mechanizmusa a következő egyenletekkel írható le.



A további kísérletek során arra törekedtem, hogy tovább javítsam e heterogén katalitikus acilezési reakció hozamát (a  $\text{Cu}^{2+}$ -K10, illetve  $\text{Fe}^{3+}$ -K10 katalizátorokkal tapasztalt optimális körülményeket alkalmaztam), kísérleteimben más katalizátorokat is vizsgáltam, mint például az ón-ioncserélt K10 ( $\text{Sn}^{2+}$ -K10), illetve a szulfatált cirkónium-oxid (ZR-7) katalizátorok.



38. ábra: Különböző ioncserélt K10 katalizátorok és a szulfatált cirkónium-oxid aktivitásának összehasonlítása

Az ioncserélt K10 katalizátorok aktivitásának függése a cserélt kation minőségétől a 38. ábráról olvasható le.

Az  $\text{Sn}^{2+}$ -K10 katalizátor kiemelkedő aktivitást mutat, mivel alkalmazásakor a reakció gyakorlatilag 30 perc után már teljesen lejár szódik, még akkor is, ha egyharmadára (0,3 g) csökkentjük a felhasznált katalizátor mennyiségét.

Szembetűnő, hogy a  $625^\circ\text{C}$ -on kalcinált szulfatált cirkónium-oxid katalizátor az erős Lewis-savassága ellenére igen kis aktivitású ebben az acilezési reakcióban.

A szulfatált cirkónium-oxid savas tulajdonságait jellemző korábbi munkák<sup>49,58</sup> rávilágítottak, hogy ez a katalizátor  $500^\circ\text{C}$ -on kalcinálva erősen Lewis-savas jellegű, de ahhoz, hogy összehasonlíthassuk az agyagásványokkal, ismernünk kell a savas helyek számát. Ezt ammónia adszorpciós módszerrel határoztam meg. A savas helyek mennyisége  $250^\circ\text{C}$ -on hőkezelt  $\text{Fe}^{3+}$ -K10 katalizátor esetében  $0,22 \text{ mmol/g}^{57}$ , míg ugyanez a szám szulfatált cirkónium-oxid esetében  $0,38 \text{ mmol/g}$ . Kiemelhetjük, hogy a  $\text{Fe}^{3+}$ -K10 jóval nagyobb aktivitása ellenére kevesebb savas helyet tartalmaz.

Felmerült a kérdés, hogy a reakciók sebességét nem a diffúzió határozza-e meg? Ennek megválaszolására a következő számítást végeztem.

A reakcióelegyben a kiindulási koncentráció  $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$  és a  $v$  sebességi állandó becsült értéke (az első mérési pontból meghatározva) legfeljebb  $6 \cdot 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ g}^{-1}$  katalizátor. Mivel a katalizátort  $R = 0,01 \text{ cm}$  körüli sugarú por formában alkalmazzuk, és az oldatban a diffúziós koefficiens  $D_{\text{eff}} 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  körül van<sup>59</sup>, a Thiele modulus  $\Theta = vR^2 / (C_0 D_{\text{eff}})$  esetünkben  $0,06$ , ami jóval  $0,1$  alatti érték, tehát a diffúzió nem játszik szerepet még az  $\text{Sn}^{2+}$ -K10 katalizátor használata esetében sem.

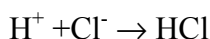
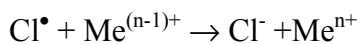
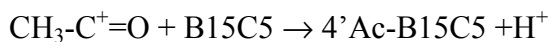
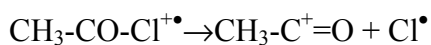
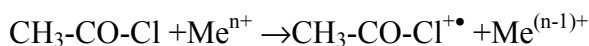
A Lewis-savasság sorrendje  $\text{Sn} \approx \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Fe}$ , míg az aktivitási sorrend  $\text{Sn} > \text{Fe} > \text{Cu} \approx \text{Zn}$  (XIV. táblázat). A Fe és a Zn relatív helyzete megváltozott. Ráadásul ha a  $\text{Sn}^{2+}$ -K10-et  $250^\circ\text{C}$ -on hőkezeljük, részlegesen  $\text{Sn}^{4+}$ -K10 katalizátorrá alakul, így feltételezhetjük, hogy a redukálhatóságra való hajlamnak szerepe van a katalízis mechanizmusában.

Mind a K10, mint a  $\text{Zn}^{2+}$ -K10 tartalmaznak oktaéderes rétegben kötött  $\text{Fe}^{3+}$ -t, mely közismerten elindíthat redoxi folyamatokat. Ezzel szemben a tisztán vasmentes Lewis-formájú szulfatált cirkónium-oxid gyenge katalizátor.

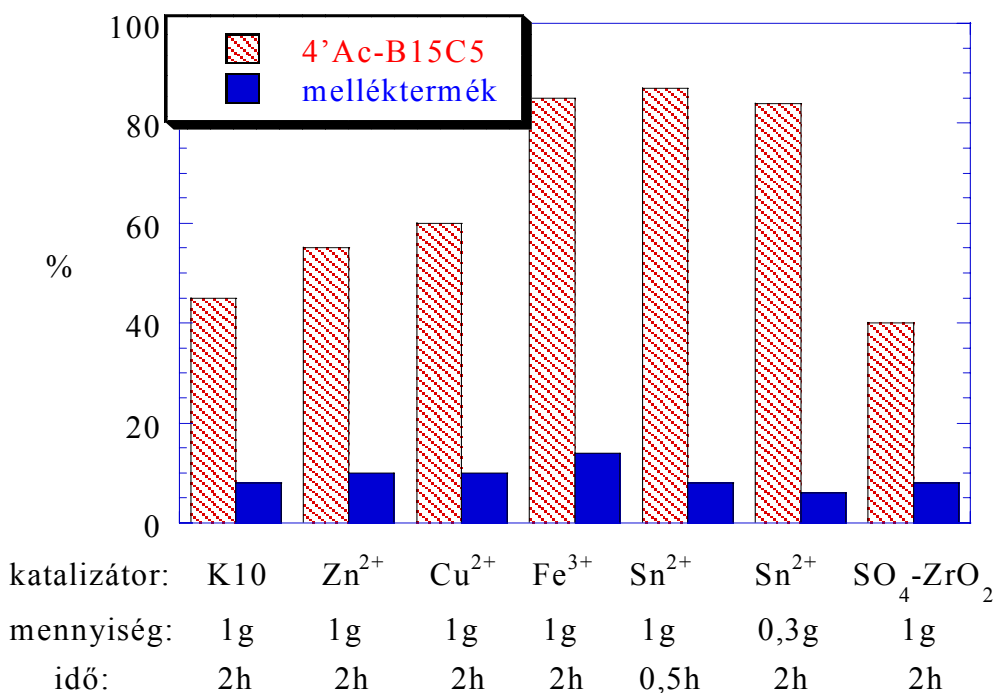
Ezek a tények arra engednek következtetni, hogy a karbokationok képződése olyan alternatív úton halad, amely a redoxi reakcióval kezdődő alkilezési mechanizmushoz hasonló<sup>42</sup>.

Ezek a reakciók egy gyökös indító lépéssel játszódnak le.

Ezt általánosan az alábbi reakciósorral írhatjuk le:



A vizsgált acilezési reakciók fő-, illetve melléktermékeinek mennyiségét a következő ábra szemlélteti.



39. ábra: Különböző katalizátorok szelektivitásának összehasonlítása

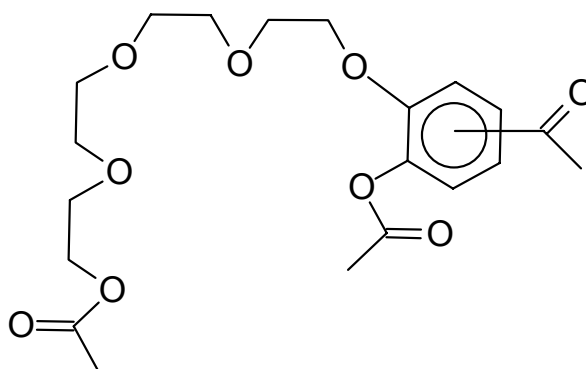
Megállapíthatjuk, hogy a szelektivitás a cserélt kationok minőségének függvényében változik. A Fe<sup>3+</sup>-K10 katalizátorral végrehajtott reakcióban keletkezik a legtöbb melléktermék. Az Sn<sup>2+</sup>-K10 katalizátor ilyen szempontból is a legjobb, e katalizátor alkalmazása esetén keletkezik a legkevesebb melléktermék.

Tehát az Sn<sup>2+</sup>-K10 katalizátor mind aktivitás, mind pedig szelektivitás tekintetében a legjobb helyet foglalja el a vizsgált katalizátorok között.

Az acilezési reakció minden esetben igen gyorsan eléri a végső konverziót. Az is tapasztalható, hogy a melléktermékek mennyisége a reakció előrehaladtával

folyamatosan növekszik. Ez legszembetűnőbben a  $\text{Fe}^{3+}$ -K10 katalizátor esetében figyelhető meg, amikor a reakció előrehaladtával a főtermék 4'Ac-B15C5 mennyiségének csökkenését is észlelhetjük. Ez a tendencia a melléktermékek konszekutív úton való keletkezésére utal. Ezt a tényt támasztja alá az a megfigyelés is, hogy acilezőszer (AcCl) hiányában a  $\text{Fe}^{3+}$ -K10 katalizátoron sem a B15C5, sem a 4'Ac-B15C5 termék nem alakul át. Ezzel szemben a termék 4'Ac-B15C5 reakciója az acilezőszerrel ugyanezen katalizátor jelenlétében viszonylag gyorsan a legnagyobb arányban képződő melléktermékhez vezet.

A reakcióelegyet tömegspektrométerrel kapcsolt nagyhatékonyságú folyadékkromatográffal vizsgálva ennél a legnagyobb mellékterméknél egy jellegzetes  $M^+ = 430$  molekulaion-csúcsot figyelhetünk meg. Az  $\text{NH}_4^+$  ionizáló részecske molekulatömegének levonása után  $M = 412$ , amiből a 4'Ac-B15C5 molakulatömegét (310) kivonva a  $\Delta = 102$  értéket kapjuk. Ebből a 40. ábrán feltüntetett triacetyl-származék melléktermékre következtethetünk.



40. ábra: A legfontosabb melléktermék szerkezete

Ennek a terméknek a képződése pl. a koronaéter HCl katalizálta, aril-alkil-éter típusú hasadását<sup>60</sup> követő kettős acileződés révén történhet. Ez azt bizonyítja, hogy a melléktermék képződésének elsődleges útja a primer főtermék további acileződése. Ezt alátámasztja az a tény is, hogy a reakció végén a B15C5 + AcCl ( $\text{Fe}^{3+}$ -K10) és a 4'Ac-B15C5 + AcCl ( $\text{Fe}^{3+}$ -K10) reakcióelegyek HPLC kromatogramja nagy retenciós időknél pontosan ugyanolyan.

Megállapíthatjuk tehát, hogy a melléktermékek képződése a primer főtermékből konszekutív lépéseken keresztül történik, acetil-klorid (HCl) jelenlétében.

#### *A katalizátorok újrafelhasználása*

A kationcserélt K10 katalizátor Friedel-Crafts reakcióban történő alkalmazásának egyik legnagyobb előnye a használt katalizátor újrahasznosítási lehetősége.

A használt katalizátor részleges regenerálása megvalósítható a reakcióelegyből való szűréssel, 1,2-diklór-etánnal való mosással, majd szárítással.

Erre vonatkozó kísérletek eredményeit a XV. táblázatban foglaltam össze.

	4°Ac-B15C5(%)		Melléktermék(%)
	0.5h	2h	
1. reakció	65	87	14
2. reakció	58	66	11
3. reakció	42	57	10

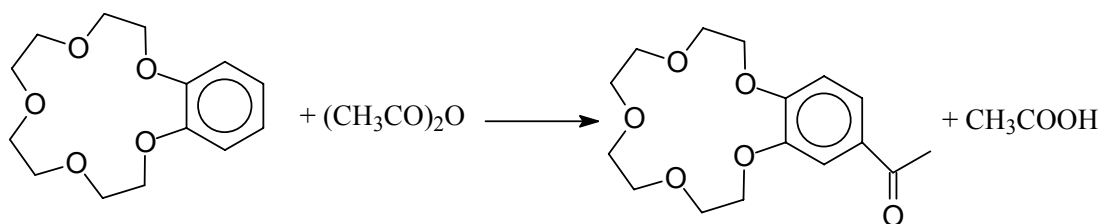
XV. táblázat: A  $Fe^{3+}$ -K10 katalizátorok újrafelhasználása

Az eredményekből arra következtethetünk, hogy kis mennyiségű eredeti katalizátor hozzáadásával akár az eredeti katalizátor hatékonyságát is elérhetjük.

Összefoglalva megállapíthatjuk, hogy benzo-koronaéter alacsony hőmérsékleten könnyen és jó termeléssel acilezhető acetil-kloriddal, ioncserélt K10 katalizátorok alkalmazásával. A legjobb katalizátornak az Sn-ioncserélt K10 bizonyult, és eredményeink alapján feltételezhetjük, hogy a mechanizmus analóg a toluol redox indítású alkilezési mechanizmusával.

#### 4.2.2.3 Koronaéter acilezése ecetsavanhidriddel - K10 és kationcserélt K10 katalizátorok alkalmazása

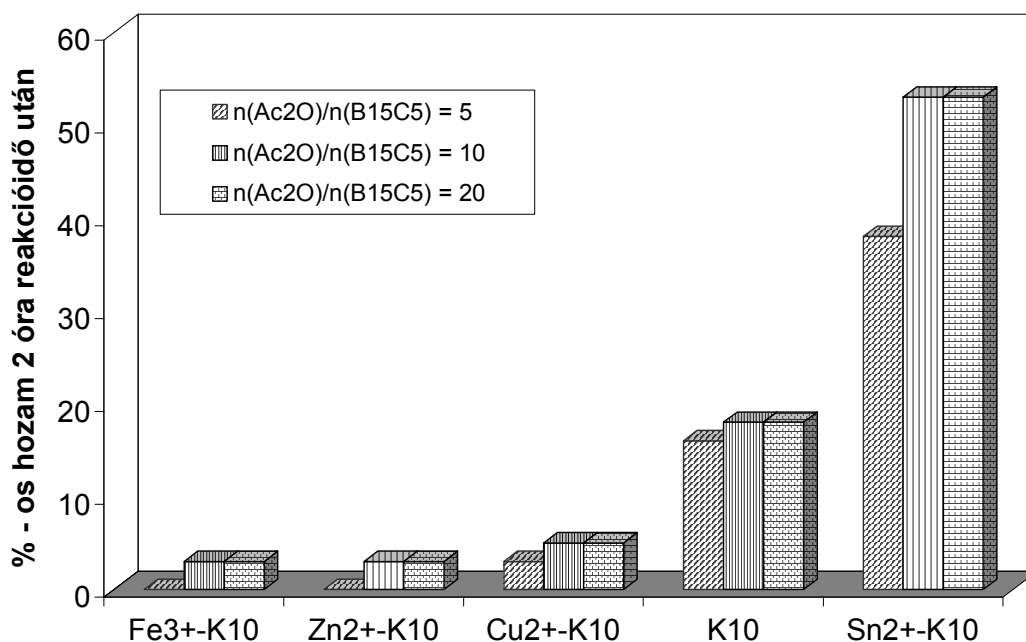
Az előzőkben bemutatott acilezési reakciókban acetil-klorid reagenst használva jó eredményt értem el koronaéterek Friedel-Crafts típusú acilezésében, mindazonáltal a módszernek megvan az a hátránya, hogy HCl melléktermék is keletkezik. A korrozív és környezetre ártalmas HCl kiküszöbölése végett az acetil-klorid reagenst ecetsavanhidriddel helyettesítettem. Látni fogjuk, hogy ez utóbbi jóval hatékonyabb acilezőszer.



A célszerű reakciókörülmények meghatározásához előkísérleteket végeztem.

A 41. ábrán a 4'-Ac-B15C5 hozamát ábrázoltam különböző katalizátorok esetében, változó reagens (ecetsavanhidrid) : B15C5 molarány mellett. Ebben a sorozatban az elegyet 15 cm<sup>3</sup> diklór-etánban refluxáltattam 83 °C-on. Az ábráról leolvasható, hogy  $n_{\text{Ac}_2\text{O}}/n_{\text{B15C5}}=5$  mellett (0,54 g B15C5, 1 cm<sup>3</sup> ecetsavanhidrid, 1 g katalizátor) alacsony a konverzió (Fe<sup>3+</sup>-K10 és Zn<sup>2+</sup>-K10 katalizátor esetén átalakulást nem tapasztaltam).

Az acilezőszer relatív mennyiségének  $n_{\text{Ac}_2\text{O}}/n_{\text{B15C5}}=10$  értékre növelésével elértem a maximális konverziót, az acilezőszer feleslegének további növelésével ( $n_{\text{Ac}_2\text{O}}/n_{\text{B15C5}}=20$ ) már javulást nem tapasztaltam.

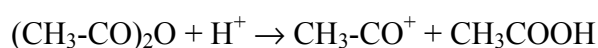


41. ábra: B15C5 acilezési reakciójának hozamai ecetsavanhidriddel különböző kationcserélt K10 katalizátorok alkalmazása mellett

Az oldószer, illetve a koncentráció hatásának tanulmányozása céljából az 1,2-diklór-etán mennyiségét fokozatosan csökkentve azt találtam, hogy a hozam nő. Például az Sn<sup>2+</sup>-K10 katalizátor esetére,  $n_{\text{Ac}_2\text{O}}/n_{\text{B15C5}}=10$  mellett (0,54 g B15C5, 2 cm<sup>3</sup> ecetsavanhidrid és 1 g katalizátor, 83°C-on) 15, 6 illetve 0 cm<sup>3</sup> 1,2-diklór-etán oldószerben 120 perc reakcióidő után rendre 53%, 56%, 74%-os hozamot kaptam.

A fentiek alapján az optimális molarány a  $n_{\text{Ac}_2\text{O}}/n_{\text{B15C5}}=10$ , és a reakció jobb termelést eredményez, ha az oldószert elhagyva tiszta ecetsavanhidridben végezzük. Ez azzal az előnnyel is jár, hogy egykomponensű folyadékfázisban dolgozhatunk és hogy a hőmérsékletet forrpontra (139°C) lehet növelni a reakció gyorsítására.

A reakció menetéről megállapíthatjuk, hogy ecetsavanhidrid acilezőszer alkalmazása esetén első lépésben az anhidrid protonálódik, majd kettéhasad:



Nyilvánvaló, hogy a katalizátor aktivitása függ a savasságától.

Mivel az ioncserélt K10 katalizátorok Brönsted-savassága a felület hidroxilezettségének mértékétől függ, melyet a katalizátor hőkezelésével tudok befolyásolni, vizsgáltam a hőkezelés hatását az egyes katalizátorokra, különböző hőmérsékleten hőkezelt K10 és ioncserélt K10 katalizátorok aktivitását hasonlítottam össze.

Ezt a reakciósorozatot oldószer nélkül, csak ecetsavanhidriddel,  $n_{Ac_2O}/n_{B15C5}=10$  molarány alkalmazásával (0,54 g B15C5, 2 cm<sup>3</sup> ecetsavanhidrid és 1 g katalizátor, 139°C-on) végeztem.

A XVI. táblázatban mutatom be a különböző hőmérsékleten hőkezelt katalizátorokkal végrehajtott reakciók eredményeit.

			Reakcióidő	
			0,5h	2h
K10	hőkezelés	120°C	70	74
		250°C	63	65
		500°C	32	37
Fe <sup>3+</sup> -K10	hőkezelés	120°C	36	47
		250°C	26	32
		500°C	20	27
Sn <sup>2+</sup> -K10	hőkezelés	120°C	78	79
		250°C	70	74
		500°C	35	39
Cu <sup>2+</sup> -K10	hőkezelés	120°C	59	70
		250°C	53	61
		500°C	22	26
Zn <sup>2+</sup> -K10	hőkezelés	120°C	16	40
		250°C	10	30
		500°C	6	18

XVI. táblázat: A különböző hőmérsékleten hőkezelt katalizátorok aktivitásának összehasonlítása (139 °C,  $n_{Ac_2O}/n_{B15C5} = 10$ )

Mint az várható volt, a magasabb hőmérsékleten hőkezelt katalizátorokkal gyengébb eredményeket kaptam, vagyis a Brönsted-savasság csökkenésével a katalizátorok kevésbé aktívak.

A legjobb hozamot az Sn<sup>2+</sup>-K10 katalizátor alkalmazásával értem el. A 120°C-on szárított katalizátor 78%-os termelést eredményezett már fél óra reakcióidő elteltével is. Egy méretnövelt reakcióban 57%-os preparatív termeléssel tudtam előállítani 4'Ac-B15C5-t.

A Sn<sup>2+</sup>-K10 bizonyult a leghatékonyabb katalizátornak acetil-klorid acilezőszer alkalmazásakor is, a katalizátorok aktivitási sorrendje azonban különbözik:



ecetsavanhidrid esetén a sorrend  $\text{Sn} > \text{K10} > \text{Cu} > \text{Fe} > \text{Zn}$ , acetil-kloridnál pedig  $\text{Sn} > \text{Fe} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{K10}$  volt.

A savanhidrid reagens alkalmazásának legnagyobb előnye, hogy a reakció során csak nyomokban keletkezik melléktermék. Ebben az esetben nem találtam a savklorid használatakor keletkező triacetilezett származékot.

A szulfatált cirkónium-oxid (ZR-7) katalizátor ecetsavanhidriddel jól megközelítette a legjobb  $\text{Sn}^{2+}$ -K10 teljesítményét. Mivel anhidrides reakció során sem a ZR-7, sem pedig az  $\text{Sn}^{2+}$ -K10 nem ad a K10-nél sokkal jobb eredményeket, levonhatjuk azt a következtetést, hogy preparatív célokra nem szükséges szulfatált cirkónium-oxidot, sem pedig Sn-ioncserélt katalizátort alkalmazni.

#### *A katalizátorok újrafelhasználása*

Mint már említettem, a szilárd-sav-katalizátorok Friedel-Crafts reakcióban történő alkalmazásának egyik legnagyobb előnye, hogy a használt katalizátor a reakció befejeztével könnyen eltávolítható a reakcióelegyből egyszerű mechanikai szűréssel, és újrafelhasználható. A 120°C-on szárított K10 részleges regenerálása megoldható metanos mosással és 120°C-os szárítással. Erre vonatkozó kísérleteim eredményeit a XVII. táblázatban foglaltam össze.

	4'Ac-B15C5(%)	
	0,5h	3h
1. reakció	70	76
2. reakció	26	56
3. reakció	24	41

XVII. táblázat: Az ecetsavanhidriddel végrehajtott acilezés során újrafelhasznált K10 katalizátor aktivitása

Mint látható, három órás reakcióidővel a hozam a K10 esetében 76% a friss katalizátorral, 56% az első és 41% a második regenerálás után.

Megállapíthatjuk tehát, hogy a használt katalizátor mosását és szárítását követően, kis mennyiségű eredeti katalizátor hozzáadásával az eredeti katalizátor hatását is elérhetem.

### 4.3 Irodalom a 4. fejezethez

- 
- <sup>1</sup> Brinker C. J. and Scherer G. W., *Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of the Sol-Gel Processing*, Academic Press, Boston, 1990
- <sup>2</sup> Ward D. A. and Ko E. I., *J. Catal.*, 150 (1994) 18
- <sup>3</sup> Ward D. A. and Ko E. I., *J. Catal.*, 157 (1995) 321
- <sup>4</sup> Pajonk G. M., *Appl. Catal. A: General*, 72 (1991) 217
- <sup>5</sup> Ward D. A. and Ko E. I., *Chem. Mater.*, 5 (1993) 956
- <sup>6</sup> Yamaguchi T., Tanabe K. and Kung Y. C., *Mat. Chem. Phys.*, 16 (1986) 67
- <sup>7</sup> Scurrel M. S., *Appl. Catal. A: General*, 34 (1987) 109
- <sup>8</sup> Arata K., *Adv. Catal.*, 37 (1990) 165
- <sup>9</sup> Morterra C., Cerrato G., Pinna F. and Signoreto M., *J. Catal.*, 157 (1995) 109
- <sup>10</sup> Jin T., Yamaguchi T. and Tanabe K., *J. Phys. Chem.*, 90 (1986) 4794
- <sup>11</sup> Bensitel M., Saur O., Lavalley J.C. and Mabilon G., *Mater. Chem. Phys.*, 17 (1987) 249
- <sup>12</sup> Bensitel M., Saur O., Lavalley J.C. and Morrow B.A., *Mater. Chem. Phys.*, 19 (1988) 147
- <sup>13</sup> Shon J.R. and Kim H.W., *J. Mol. Catal.*, 52 (1989) 361
- <sup>14</sup> Chen F.R., Coudurier G., Joly J.F. and Vedrine J.C., *J. Catal.*, 143 (1993) 616
- <sup>15</sup> Srinivasan R., Keogh R. A., Milburn D. R. and Davis B. H., *J. Catal.*, 153 (1995) 123
- <sup>16</sup> Bond G.C., *Heterogén katalízis*, Müszaki Könyvkiadó, Budapest, 1990
- <sup>17</sup> Lónyi F., Valyon J., Engelhardt J. and Mizukami F., *J. Catal.*, 160 (1996) 279
- <sup>18</sup> Dima E. and Rees L.V.C., *Zeolites*, 10 (1990) 8
- <sup>19</sup> Choudhary V.R., Srinivasan K.R. and Singh A.P., *Zeolites*, 10 (1990) 16
- <sup>20</sup> Deeba M. and Hall W.K., *J. Catal.*, 60 (1979) 417
- <sup>21</sup> Topsøe N.-Y., Pedersen K. and Derouane E.G., *J. Catal.*, 70 (1981) 41
- <sup>22</sup> Reimer T., Spielbauer D., Hunger M., Mekhemer G.A.H. and Knözinger H., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1994) 1181
- <sup>23</sup> Mastikhin V.M., Mudrakovsky I.L. and Nosov A.V., *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, 23 (1991) 259
- <sup>24</sup> Adeeva V., de Haan J.W., Jänchen J., Lei G.D., Schünemann V., van de Ven L.J.M., Sachtler W.M.H. and Santen R.A., *J. Catal.*, 151 (1995) 364
- <sup>25</sup> Corma A., Fornes V., Juan-Rajadell M.I. and Lopez Nieto J.M., *Appl. Catal. A: General*, 116 (1994) 151
- <sup>26</sup> Sikabwe E.C., Coelho M.A., Resasco D.E. and White R.L., *Catal. Lett.*, 34 (1995) 23
- <sup>27</sup> L. M. Kustov, V. B. Kazansky, F. Figueras and D. Tichit, *J. Catal.*, 150 (1994) 143
- <sup>28</sup> Tichit D., Coq B., Armendariz H. and Figueras F., *Catal Lett.*, 38 (1996) 101
- <sup>29</sup> Holm V.C.F. and Bailey, *US Patent*, 3,032,599 (1962)
- <sup>30</sup> Arata K., *Adv. Catal.*, 37 (1990) 165
- <sup>31</sup> Hino M., Kobayashi S. and Arata K., *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 6439
- <sup>32</sup> Yamaguchi T. and Tanabe K., *J. Phys. Chem.*, 90 (1986) 4794
- <sup>33</sup> Garin F., Andriamasinoro D., Abdulsamad A., and Sommer J., *J. Catal.*, 131 (1991) 199
- <sup>34</sup> Figueras F., Coq B., Walter C. and Carriat J.-Y., *J. Catal.*, 169 (1997) 103

- 
- <sup>35</sup> Kurek P.R., *US Patent*, 5,126,489(1992) to UOP
- <sup>36</sup> Quaschnig V., Deutsch J., Druska P., Niclas H.-J., and Kemnitz E., *J. Catal.*, 177 (1998) 164
- <sup>37</sup> Arata K., Nakamura H. and Shouji M., *Appl. Catal. A: General*, 197 (2000) 213
- <sup>38</sup> Deutsch J., Quaschnig V., Kemnitz E., Auroux A., Ehwald H. and Lieske H., *Top. Catal.*, 13 (2000) 281
- <sup>39</sup> Laszlo P. and Mathy A., *Helv. Chim. Acta*, 70 (1987) 577
- <sup>40</sup> Cornélias A., Gerstmans A., Laszlo P., Mathy A. and Zieba I., *Catal. Lett.*, 6 (1990) 103
- <sup>41</sup> Cativiela C., Garcia J.I., Garcia-Maters M., Mayoral J.A., Figueras F., Fraile J.M., Cseri T. and Chiche B., *Appl. Catal. A: General*, 123 (1995) 273
- <sup>42</sup> Cseri T., Békássy S., Figueras F. and Rizner S., *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 98 (1995) 101
- <sup>43</sup> Cativiela C., Fraile J.M., Garcia J.I., Mayoral J.A. and Figueras F., *J. Mol. Catal.*, 68 (1991) 31
- <sup>44</sup> Cativiela C., Figueras F., Fraile J.M., Garcia J.I., Gil M., Mayoral J.A., L.C. de Ménorval and Pires E., *Appl. Catal. A: General*, 101 (1993) 253
- <sup>45</sup> Chiche B., Finiels A., Gauthier C. and Geneste P., *J. Mol. Catal.*, 42 (1987) 229
- <sup>46</sup> Spagnol M., Gilbert L., Jacquot R., Guillot H., Tirel P.J. and Le Govic A.-M., *4<sup>th</sup> International Symposium on Heterogeneous Catalysis and Fine Chemistry*, Basel, 1996. Poster No.1
- <sup>47</sup> Wada F. and Matsuda T., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 53 (1980) 421
- <sup>48</sup> Szabó K., *Szakkolgozat*, Budapesti Műszaki Egyetem, (1990)
- <sup>49</sup> Morterra C., Cerrato G., Emanuel C. and Bolis V., *J. Catal.*, 142 (1993) 349
- <sup>50</sup> Nascimento P., Akrapoulou C., Oszagyan M., Coudurier G., Travers C., Joly J.F. and Vedrine J.C., *Proceedings 10<sup>th</sup> International Congress on Catalysis*, Elsevier, Amsterdam, 1993, 1185
- <sup>51</sup> Morterra C., Cerrato G. and Bolis V., *Catal. Today*, 17 (1993) 505
- <sup>52</sup> Barthos R., Lónyi F., Onyestyák Gy. and Valyon J., *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000) 7311
- <sup>53</sup> Moreau P., Finiels A. and Meric P., *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 154 (2000) 185
- <sup>54</sup> Yadav G.D. and Krishnan M.S., *Chem. Eng. Sci.*, 54 (1999) 4189
- <sup>55</sup> Derouane E.G., Crehan G., Dillon C.J., Bethell D. and Derouane-Abd Hamid S.B., *J. Catal.*, 194 (2000) 410
- <sup>56</sup> Cseri T., Békássy S., Bódás Z., Ágai B. and Figueras F., *Tetrahedron Lett.*, 37 (1996) 1473
- <sup>57</sup> Brown D.R. and Rhodes C.N., *Catal. Lett.* 45 (1997) 35
- <sup>58</sup> Bolis V., Magnacca G., Cerrato G. and Morterra C., *Langmuir*, 13 (1997) 888
- <sup>59</sup> Weisz P.B., *Adv. Catal.*, 13 (1962) 137
- <sup>60</sup> Production of L-dopamine at 330 t/y capacity, EGIS Hungary

## 5. Összefoglalás

Két típusú szilárdsav – katalizátorral foglalkoztam, a szulfatált cirkónium-oxiddal, illetve a montmorillonit alapú K10-zel és ioncserélt származékaival.

Szulfatált cirkónium-oxid katalizátorok előállítására három különböző módszert alkalmaztam:

- A. Egylépéses szol-gél módszer keretében a cirkónium-*n*-propoxid (*n*-propanolos, *i*-propanolos, illetve ciklohexános) oldatához nagy töménységű vizes kénsavoldatot adagoltam - a termék jelölése ZR-5.
- B. Szintén egylépéses szol-gél módszer keretében a cirkónium-*n*-propoxid oldószeres oldataihoz adtam a kénsavat, majd ehhez adagoltam a vizet - az ilyen termék jelölése ZR-7.
- C. Kétlépéses módszerrel előbb cirkónium-hidroxid gélét állítottam elő, majd azt szulfatáltam nagy töménységű vizes kénsavval - a termék jelölése ZR-2.

A katalizátorok szerkezetét és tulajdonságait, több módszerrel vizsgáltam. Végeztem kéntartalom meghatározást, fajlagos felület és porozitás méréseket, termoanalitikai méréseket (TG, DTG, DTA), ammónia termodeszorpciót (TPD-NH<sub>3</sub>), illetve infravörös spektroszkópiás (DRIFTS) méréseket.

A két lépésben készült ZR-2 esetben az utólagos szulfatálás nagyobb mennyiségű kén megkötődését eredményezte, mint a többi katalizátornál, 625 °C-os hőkezelés során azonban a katalizátor szulfáttartalmának mintegy 90%-át elveszítette. Ez az arány lényegesen kedvezőbb a szol-gél módszerrel készült ZR-5 és ZR-7 katalizátoroknál, csak 40% körüli a szulfátvesztés.

A legnagyobb fajlagos felülete a ZR-7 katalizátoroknak van, amelyek póruseloszlása is meglehetősen széles, heterogén, szemben a homogén póruseloszlású ZR-2, illetve ZR-5 katalizátorokkal. Ez arra utal, hogy a cirkónium-propoxidban oldott kénsav szerepet játszik a polikondenzáció mechanizmusában.

Termoanalitikai vizsgálatokkal megállapítottam, hogy a szol-gél módszerekkel készült katalizátorok kétféle, különböző kémiai környezetben lévő szulfátcsoportot tartalmaznak, míg az utólagos szulfatálással készült katalizátorokban csak egyféle szulfátcsoport van.

A TPD-NH<sub>3</sub> görbék alapján a különböző szulfatált cirkónium-oxid katalizátorok mind a savas helyeik számában, mind sűrűségükben különböznek. Általánosságban megállapítható, hogy a szulfatált cirkónium-oxid katalizátorok közepesen erős savas

helyeket tartalmaznak. A katalizátorok saverőssége és a savas helyek száma fordított viszonyban van, az erősebben savas katalizátorok kevesebb savas helyet tartalmaztak.

A hidroxilcsoport rezgéstartományában felvett DRIFT spektrumokból megállapítottam, hogy a szulfatált cirkónium-oxid katalizátorok általában két típusú hidroxilcsoportot tartalmaznak, melyek különböző tartományban eredményeznek IR sávot ( $3640$ , illetve  $3300\text{ cm}^{-1}$ ). A  $3300\text{ cm}^{-1}$ -es széles, lapos sáv a két lépésben előállított ZR-2 katalizátorok spektrumán nem jelentkezik. Ez a katalizátor az anizollal végzett modellkísérletekben igen gyenge aktivitást mutatott, amiből arra következtettem, hogy a  $3300\text{ cm}^{-1}$  hullámszámnál található sáv az erősen savas OH rezgése. Ez összhangban van más szerzők ezirányú megfigyeléseivel.

A minták DRIFT spektrumán a szulfátcsoport rezgési tartományában ( $1500$ - $1200\text{ cm}^{-1}$ ) az aszimmetrikus sávot dekonvolúciós eljárással két, jól elkülöníthető, közel szimmetrikus sávra bontottam. Ez két fajta proton jelenlétére utal és megerősíti a termikus analízis eredményeit aziránt, hogy egységesen valamennyi szulfatált cirkónium-oxid katalizátor két eltérő környezetben lévő szulfátcsoportot tartalmaz.

Benzol adszorbeálása után a mintákról felvett DRIFT spektrumon az izolált hidroxil-csoportok sáveltolódását hidrogénkötés kialakulásával magyaráztam. Ez lehetőséget adott arra, hogy a különböző katalizátorok izolált hidroxilcsoportjainak saverősségét kvantitatív módon jellemezzem. Deuterobenzol adszorpciója után felvett DRIFT spektrumokon az erősen savas helyek izotópcseré-reakcióval reagálnak. A kétféle savas helyet, irodalmi adatokra támaszkodva, két különböző szulfát formának feleltettem meg; a gyengén savas helyeken a monoszulfát, az erősen savas helyeken a diszulfát az uralkodó forma.

A katalizátorokat először az anizol acilezési reakciójában vizsgáltam (acilezőszer: ecetsavanhidrid). Igen jó konverziót (max. 78%) értem el nagyfokú szelektivitás (>99%) mellett. A katalizátorok aktivitási sorrendje: ZR-7 > ZR-5 > ZR-2. Megkíséréltem egyéb aromás vegyületek acilezését is; a toluolt, izobutil-benzolt, illetve benzolt szulfatált cirkónium-oxid katalizátorok alkalmazásával ecetsavanhidriddel nem tudtam acilezni.

Mindkét vizsgált katalizátortípus felhasználásával preparatív módszereket dolgoztam ki benzo-15-korona-5 heterogén katalitikus acilezésére.

Acetil-kloriddal végzett acilezéshez irodalmi előzményekből kiindulva határoztam meg a célszerű reakciókörülményeket. Számítással kimutattam, hogy ilyen viszonyok között a reakció nem diffúzió-gátolt. A reakcióban a legjobb eredményt a montmorillonit alapú, változó vegyértékű fémet tartalmazó ioncserélt K10 katalizátorok

(elsősorban  $\text{Sn}^{2+}$ -K10 és  $\text{Fe}^{3+}$ -K10) mutatták. A ZR-7iP ugyanakkor nagyon gyenge katalizátornak bizonyult, annak ellenére, hogy a savas helyek fajlagos száma ennél a katalizátornál a legnagyobb. A redukálható fémek kiemelkedő teljesítménye alapján -irodalmi analógiából kiindulva– a reakcióra egy gyökös redox lépéssel induló mechanizmust javasoltam.

A termék / melléktermék aránya katalizátoronként változik, legkevesebb mellékterméket az  $\text{Sn}^{2+}$ -K10 katalizátor adott. A melléktermékek mennyisége a reakció előrehaladásával nőtt, a  $\text{Fe}^{3+}$ -K10 esetében pedig hosszabb idő alatt a főtermék mennyisége is csökkent. E tapasztalatok konzekutív mellékreakcióra utalnak. LC-MS módszerrel meg is határoztam a legnagyobb mennyiségű melléktermék szerkezetét: a főtermék 4'-acetil-benzo-15-korona-5-ből gyűrűfelhasadással és továbbacilezéssel képződő triacetil-származékot.

Az ecetsavanhidriddel végzett acilezés módját magam alakítottam ki. A legjobb eredményeket tiszta ecetsavanhidridben (oldószer nélkül), forrásponton értem el. A legaktívabb katalizátornak ebben az esetben is az  $\text{Sn}^{2+}$ -K10 bizonyult (a hozam 79 %), a K10 alapú katalizátorok aktivitási sorrendje ( $\text{Sn}^{2+}$ -K10 > K10 >  $\text{Cu}^{2+}$ -K10 >  $\text{Fe}^{3+}$ -K10 >  $\text{Zn}^{2+}$ -K10) azonban eltér az acetil-kloriddal megfigyelt sorrendtől ( $\text{Sn}^{2+}$ -K10 >  $\text{Fe}^{3+}$ -K10 >  $\text{Cu}^{2+}$ -K10 >  $\text{Zn}^{2+}$ -K10 > K10). E katalizátorok különböző hőmérsékletű hőkezelésével kimutattam, hogy a katalizátorok aktivitását a Brønsted-savasságuk határozza meg.

Ecetsavanhidriddel a szol-gél módszerrel előállított szulfatált cirkónium-oxid katalizátorok is jól működtek (a hozam akár 70 %), összhangban a Brønsted-savasság döntő szerepével.

Összehasonlítottam a ZR-7, ZR-5 és a ZR-2 katalizátorok aktivitását. Minél nagyobb a katalizátorok  $\text{NH}_3$ -TPD módszerrel mért felületi savassága, annál aktívabbak az acilezési reakció során. A szulfatált cirkónium-oxid katalizátorok igen jól alkalmazhatók a koronaéter acilezésének elősegítésére: 2 óra reakcióidő után akár 70 %-os hozam is elérhető. E katalizátorok ecetsavanhidriddel jól megközelítették a legjobb  $\text{Sn}^{2+}$ -K10 teljesítményét.

Megállapíthatjuk, hogy savanhidrid acilezőszer oldószer nélküli alkalmazásával igen jó termeléssel tudunk benzo-15-korona-5 koronaétert heterogén katalitikus módszerrel acilezni. E módszer nagy előnye, hogy a folyadékfázis egy komponensű, ami megkönnyíti a reagens feleslegének eltávolítását és a termékek elválasztását.

A katalizátor kiválasztása függ az acilezőszertől: ecetsavanhidrid alkalmazása esetén a protonált katalizátorok aktívabbnak bizonyultak, míg acetil-klorid

alkalmazásakor azok a katalizátorok mutattak nagyobb aktivitást, melyek változó vegyértékű, redukálható kationt tartalmaztak. Ez arra engedett következtetni, hogy acetyl-klorid esetében a folyamat indító lépése redox folyamat lehet.

A benzo-koronaéter acetilezésére kidolgozott heterogén katalitikus módszereim korszerű és környezetkímélő finomvegyszeripari technológiák alapját képezhetik.

## 6. Eredmények

1. Megállapítottam, hogy jellegzetes különbségek vannak az egylépéses és a kétlépéses módszerrel készített szulfatált cirkónium-oxid katalizátorok szerkezete és tulajdonságai között.

A kétlépéses eljárással készült katalizátorok

- a DTG-görbék szerint csak egyféle szulfátcsoportot tartalmaznak, amely magasabb hőmérsékleten bomlik,
- kéntartalma nagyobb, ugyanakkor kalcinálás során ennek nagyobb hányada (87%) bomlik el,
- kalcinálás után nem tartalmaznak erősen savas, szulfátcsoporthoz rendelhető OH-csoportokat,
- a benzol adszorpcióját követő IR-felvételek szerint kalcinálás után az erősebben savas diszulfát-csoportot csak kisebb arányban tartalmazzák, mint a kevésbé savas monoszulfátot.

Az egylépéses eljárással készült katalizátorok

- kalcinálás előtt is kétféle szulfátcsoportot tartalmaznak,
- kalcinálás után az erősebben savas diszulfát-csoportot tartalmazzák nagyobb arányban,
- Zr-atomokhoz kapcsolódó OH-csoportjainak sűrűsége megfelel a HX-zeoliténak.

2. Megállapítottam, hogy a kétlépéses módszerrel készült szulfatált cirkónium-oxidok kevésbé savas karakterével összhangban van az, hogy ezek a katalizátorok anizol és benzo-koronaéter ecetsavanhidriddel végzett acetilezésében egyaránt kevésbé aktívak, mint a szol-gél módszerrel készültek.

3. Kimutattam, hogy az egylépéses eljárás két változatának terméke között is vannak érdemi különbségek:

- ha a kénsav a vízzel együtt kerül a cirkónium-propoxidhoz, nem teljes a hidrolízis, marad szerves anyag a gélben (függetlenül az alkalmazott oldószer minőségétől). A *n*-propanolban így készült, kalcinálás utáni termék összes savas helyének a legnagyobb a sűrűsége (TPD-NH<sub>3</sub>), ami közepes erősségű savas helyeket jelent,



- ha a kénsav a cirkónium-propoxidban van oldva és utána kerül hozzá a víz, lényegesen nagyobb felületű, heterogén póruseloszlású termék keletkezik és ebben van a legtöbb savas centrum.

A  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tehát nem csak S-forrás, hanem jelenlétével közrejátszik a hidrolízis mechanizmusában.

4. Preparatív módszert dolgoztam ki benzo-15-korona-5 heterogén katalitikus acetilezésére acetil-kloriddal. Számításokkal igazoltam, hogy a folyamat nem diffúziógátolt. Ennek ellenére nincs összefüggés a katalizátorok (K10 és ioncserélt származékai) savassága és aktivitása között. Legjobb teljesítményt a változó vegyértékű fémet tartalmazó  $\text{Sn}^{2+}$ -K10 és  $\text{Fe}^{3+}$ -K10 mutattak, utóbbi 55% preparatív termelést eredményezett. A változó vegyértékű fémekkel cserélt katalizátorok nagy aktivitása alapján – irodalmi analógiákat követve – a reakcióra egy gyökös redox lépéssel induló mechanizmust javasoltam.
5. Benzo-15-korona-5 acetil-kloridos acetilezésében a melléktermékek mennyisége a reakció előrehaladásával nő. Célzott kísérletekkel igazoltam, hogy konzekutív mellékreakciók zajlanak le. LC-MS módszerrel meghatároztam a legnagyobb mennyiségű melléktermék szerkezetét: a termékből gyűrűfelhasadással és továbbacileződéssel képződő triacetil-származékot.
6. A benzo-15-korona-5 acetilezésére ecetsavanhidriddel is dolgoztam ki módszert, ez oldószer nélkül, tiszta ecetsavanhidridben forrásponton ad jó eredményt. A legaktívabb katalizátor az  $\text{Sn}^{2+}$ -K10 volt, 57% preparatív termeléssel. A reakcióban csak kevés melléktermék képződött, a triacetil-származék nem keletkezett. Az ioncserélt K10 katalizátorok különböző hőmérsékletű hőkezelésével kimutattam, hogy a katalizátorok aktivitását a Brønsted-savasságuk határozza meg.
7. A szulfatált cirkónium-oxid katalizátorok eltérő teljesítményt nyújtottak a kétféle koronaéter acetilezésben, de közülük mindkét reakcióban a szol-gél módszerrel készült (cirkónium-propoxid + kénsav elegyhez adagolt víz) katalizátorok voltak a legjobbak, gyakorlatilag függetlenül a készítésükhöz felhasznált oldószertől. E katalizátorok ecetsavanhidriddel jól megközelítették a legjobb  $\text{Sn}^{2+}$ -K10 teljesítményét, összhangban a Brønsted-savasság döntő szerepével, ugyanakkor acetil-kloriddal alacsony aktivitást mutattak, így közvetve alátámasztják a gyökös redox lépéssel induló javasolt mechanizmust.

## 7. Résumé en français

### *Préparation et utilisation des acides solides comme catalyseurs dans des acylations de type Friedel et Crafts*

Dans les technologies modernes de la chimie industrielle, des procédés respectant l'environnement prennent de plus en plus d'importance. Grâce à ces "procédés propres", nous polluons de moins en moins notre environnement. Dans ces technologies modernes, on s'occupe davantage de la diminution de la quantité des produits secondaires ou encore de leur destruction efficace. Dans notre temps moderne, les industriels souhaitent accroître leur rendement à moindre consommation de matières premières et de l'énergie.

Dans les technologies standard des acylations de type Friedel et Crafts, on utilise des catalyseurs non régénérables à base des halogénures des métaux de transition et des métaux alcalino-terreux. Lors des synthèses de type Friedel et Crafts, d'importantes quantités de ces halogénures sont utilisées, mais leur réutilisation ou destruction efficace n'est pas encore résolue. Il est donc très important de développer des nouveaux matériaux pouvant être utilisés comme catalyseurs régénérables.

Les solides acides jouent des rôles importants dans de nombreux procédés chimiques. Les propriétés catalytiques des solides acides sont essentiellement reliées à la surface spécifique importante et aux sites spécifiques dans les pores. L'utilisation industrielle des solides acides a pris une place également importante dans les synthèses organiques. Grâce à leur structure particulière, ils augmentent la vitesse des réactions chimiques dont les conversions sont augmentées et les sélectivités améliorées. De plus, grâce aux solides acides, souvent la quantité des produits polluants est minimisée.

Le but de ce travail de recherche a été de développer une nouvelle méthode basée sur les catalyseurs hétérogènes pour l'acylation de type Friedel et Crafts du benzo-15-éther couronne-5. Mon travail portait essentiellement sur deux types de catalyseurs : catalyseurs déjà connus à base de montmorillonite et catalyseurs originaux à base de zircone sulfatée. Pour ces derniers, je voulais également étudier la synthèse des solides et leur caractérisation. Avec les deux types de catalyseur, j'ai cherché des corrélations entre les activités catalytiques et les caractéristiques physico-chimiques.

Pour la préparation des catalyseurs de type zircone sulfatée, nous avons utilisé trois méthodes:

a-) Sol-gel en une étape. Addition d'une solution concentrée de l'acide sulfurique dans l'eau à une solution de n-propoxide de zirconium (dans n-propanol, i-propanol ou cyclohexane). Produit référencé **ZR-5**.

b-) Sol-gel en une étape. Addition de l'acide sulfurique à une solution de n-propoxide de zirconium, puis addition de l'eau. Produit référencé **ZR-7**.

c-) Synthèse en deux étapes. Préparation du gel d'hydroxyde de zirconium puis sulfatation avec de l'acide sulfurique concentré dans l'eau. Produit référencé **ZR-2**.

Les catalyseurs ont été caractérisés par différentes méthodes physico-chimiques : dosage de la teneur en soufre, mesure de la surface spécifique et de la porosité, analyse thermique (TG, DTG, DTA) thermodesorption d'ammoniaque (TPD-NH<sub>3</sub>) et spectroscopie infrarouge (DRIFT).

Le ZR-2 obtenu en deux étapes avec une sulfatation ultérieure contient initialement plus de S que les autres échantillons, mais perd après un traitement thermique à 625°C, 90% de la teneur initiale en sulfate. Cette perte est significativement moins élevée pour les autres solides obtenus par la méthode sol-gel. En effet, la perte en sulfate est de l'ordre de 40% pour ZR-5 et ZR-7.

La surface spécifique la plus élevée a été mesurée pour le catalyseur ZR-7. En ce qui concerne les distributions poreuses, on obtient une répartition large et hétérogène pour le ZR-7, tandis que la répartition poreuse est plus homogène pour le ZR-2 et ZR-5. Ceci indiquerait que l'acide sulfurique dissout dans le propoxyde de zirconium a un certain rôle dans le mécanisme de polycondensation.

La caractérisation des catalyseurs obtenus par analyse thermique montre la présence des sulfates dans deux environnements chimiques différents. Pour le catalyseur obtenu par sulfatation ultérieure nous ne détectons qu'un type de sulfate. D'après les courbes de TPD-NH<sub>3</sub>, les catalyseurs sont différents en terme du nombre de sites acides et de force de sites acides. D'une manière générale, les zircons sulfatés possèdent des sites acides moyennement forts. En ce qui concerne la force et le nombre de sites acides, leur relation est inversement proportionnelle. Les catalyseurs ayant des sites acides plus forts ont moins de sites acides.

A partir du domaine de résonance du groupement OH (DRIFT) nous avons détecté deux types d'hydroxyles pour les zircons sulfatés : à 3640 cm<sup>-1</sup> et à 3300 cm<sup>-1</sup>. Les hydroxyles à 3300 cm<sup>-1</sup> ne sont pas détectés sur le catalyseur ZR-2 préparé en deux étapes. Ce catalyseur a montré de très faibles réactivités dans nos expériences avec

l'anisole. A partir de ces expériences, nous avons conclu que la bande à 3300 cm<sup>-1</sup> caractérise des OH les plus acides. Ceci est en bon accord avec les données de la littérature.

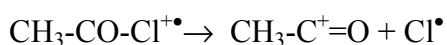
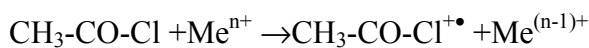
Dans le domaine de résonance des groupements sulfates (1500 - 1200 cm<sup>-1</sup>) sur les spectres IR, nous avons effectué la déconvolution du pic asymétrique. On obtient ainsi deux pics symétriques bien distincts. Ceci indiquerait la présence de deux types de protons. Ces résultats de l'IR sont en bon accord avec ceux obtenus par l'analyse thermique où nous avons démontré la présence des sulfates dans deux environnements différents pour tous les catalyseurs de type zircone sulfatée.

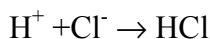
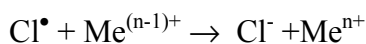
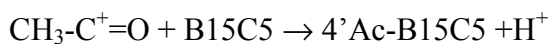
Sur les spectres DRIFT obtenus après l'adsorption du benzène, le déplacement des hydroxyles isolés a été expliqué par la présence des liaisons hydrogènes. Ceci a permis la caractérisation quantitative des OH isolés des différents catalyseurs. Sur les spectres obtenus après adsorption du benzène deutéré nous avons démontré les échanges isotopiques sur les sites acides les plus forts. Avec l'aide des données de la littérature, les deux sites acides ont été attribués à deux formes de sulfate : monosulfate sur les sites acides les plus faibles, disulfate sur les sites acides les plus forts.

Les catalyseurs ont d'abord été testés dans l'acylation de l'anisole (agent d'acylation : anhydride de l'acide acétique). D'excellentes conversions (max. 78%) et une bonne sélectivité (>99%) ont été observées. L'ordre d'activité des catalyseurs est le suivant : ZR-7 > ZR-5 > ZR-2. Nous avons essayé l'acylation d'autres composés aromatiques : toluène, isobutyl-benzène, benzène. Dans les conditions utilisées avec l'anhydride d'acide acétique et les catalyseurs de type zircone sulfatée ces molécules ne peuvent pas être acylées.

Avec les deux grandes familles de catalyseurs (zircone sulfatée, montmorillonite) nous avons développé des méthodologies pour l'acylation catalytique des éthers couronnes de type benzo-15-couronne-5.

Les conditions d'acylation avec le chlorure d'acétyle ont été développées à l'aide des données bibliographiques. Nous avons démontré, que dans nos conditions opératoires, nous n'avons pas de limitations diffusionnelles. Dans cette réaction, les meilleurs résultats ont été obtenus sur les montmorillonites échangées par des ions de métaux réductibles (en particulier Sn<sup>2+</sup>-K10 et Fe<sup>3+</sup>-K10). Le catalyseur ZR-7iP a montré une réactivité très faible, malgré son acidité importante. Pour les catalyseurs à base de montmorillonite, nous avons proposé le mécanisme suivant :



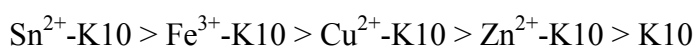


Le rapport produit / produit secondaire varie d'un catalyseur à l'autre. Le catalyseur  $\text{Sn}^{2+}$ -K10 donne le moins de produit secondaire. La quantité des produits secondaires augmente avec le temps de réaction, dans le cas de  $\text{Fe}^{3+}$ -K10 même le rendement du produit recherché diminue. Ces résultats indiquent la présence des réactions secondaires consécutives. Le produit secondaire le plus important a été identifié par LC-MS. Il s'agit d'un dérivé du produit principal (4'acétylbenzo-15-couronne-5) obtenu par la rupture du noyau suivi par une acylation supplémentaire.

Les méthodes d'acylation par l'anhydride d'acide acétique ont été développées par nous même. Les meilleurs résultats ont été obtenus dans l'anhydride d'acide acétique pur (sans autre solvant) à la température d'ébullition. Le catalyseur le plus actif est  $\text{Sn}^{2+}$ -K10 (rendement de 79%). L'ordre d'activité entre les différents catalyseurs est le suivant:



Cet ordre est différent de celui observé pour les acylation avec le chlorure d'acétyle.



A l'aide des catalyseurs traités à différentes températures, nous avons démontré que l'activité des catalyseurs pour l'acylation est gouvernée par l'acidité de Brønsted. Avec l'anhydride de l'acide acétique, les zircons sulfatées rehydratées donnent de bons rendements (environ 70%). Ces résultats confirment également le rôle important de l'acidité de Brønsted.

Nous avons comparé l'activité des catalyseurs ZR-7, ZR-5 et ZR-2. Les catalyseurs les plus actifs pour l'acylation sont ceux pour lesquels nous observons une acidité importante par TPD de  $\text{NH}_3$ . Les zircons sulfatées ont été utilisées avec succès pour l'acylation des éthers couronnes. Le rendement atteint 70% en 2 heures. L'activité

---

de ces catalyseurs en utilisant l'anhydride d'acide acétique comme agent d'acylation est proche de celle obtenue avec  $\text{Sn}^{2+}$ -K10.

Nous avons donc mis au point une méthode d'acylation du benzo-15-couronne-5 avec des catalyseurs hétérogènes. Cette méthode marche particulièrement bien avec l'anhydride acétique. Elle est particulièrement attractive pour la purification des produits et la séparation des réactifs. Le choix du catalyseur dépend de l'agent d'acylation utilisé: avec l'anhydride acétique nous proposons des catalyseurs protoniques, tandis qu'avec le chlorure d'acétyle nous préconisons des catalyseurs contenant des métaux réductibles ayant des valences variables. Nous avons proposé que lors de l'utilisation du chlorure d'acétyle, la première étape de la réaction est une étape redox.

Sur la base des méthodes catalytiques hétérogènes de l'acylation de benzo-15-couronne-5 éthers, présentés ci-dessus, on peut envisager particulièrement dans la technologie de chimie fine, l'extrapolation à l'échelle industrielle de réactions qui pourraient être avantageuses pour la protection de l'environnement.

## F. Függelék

### F.1 Ábrák és táblázatok jegyzéke

1. ÁBRA: A $ZrO_2$ KRISTÁLYSZERKEZETI FORMÁI .....	8
2. ÁBRA: A SZULFATÁLT CIRKÓNÍUM-OXID LEWIS-TÍPUSÚ (A) ÉS BRÖNSTED-FÉLE (B) AKTÍV HELYEINEK TANABE ÉS MUNKATÁRSAI ÁLTAL AJÁNLOTT SZERKEZETE .....	11
3. ÁBRA: A LAVALLEY ÉS MUNKATÁRSAI ÁLTAL JAVASOLT SZULFÁT SZERKEZET: (A) IZOLÁLT SZULFÁT, (B) HIDRATÁLT SZULFÁT ÉS (C) DISZULFÁT .....	11
4. ÁBRA: A KUSTOV ÉS MUNKATÁRSAI ÁLTAL JAVASOLT SZULFÁT SZERKEZET .....	12
5. ÁBRA: A BRÖNSTED- ÉS LEWIS-SAVAS HELYEK SZERKEZETE BABOU SZERINT .....	12
6. ÁBRA: A MONTMORILLONIT SZERKEZETE .....	15
7. ÁBRA: A MONTMORILLONIT RÉTEGES SZERKEZETE, HIDRATÁLT RÉTEGKÖZI KATIONOKKAL .....	16
8. ÁBRA: A SAVAS KEZELÉS MECHANIZMUSA .....	20
9. ÁBRA: A 120°C-ON SZÁRÍTOTT ÉS AZ 500°C-ON HŐKEZELT KATALIZÁTOROK SAVAS TULAJDONSÁGAI .....	23
10. ÁBRA: NÉHÁNY FÉMION-KORONAVEGYÜLET KOMPLEX SZERKEZETE .....	25
11. ÁBRA: A KORONAÉTEREK GYAKORLATI FELHASZNÁLÁSA .....	27
12. ÁBRA: KORONAÉTER-SZÁRMAZÉKOK, MINT FONTOS VEGYIPARI ALAPANYAGOK .....	27
13. ÁBRA: 4 <sup>+</sup> AC-B15C5 SZINTÉZISÉNEK LEHETŐSÉGEI .....	28
14. ÁBRA: A KÜLÖNBÖZŐ MÓDOKON ELŐÁLLÍTOTT SZULFATÁLT CIRKÓNÍUM-OXID ELŐÁLLÍTÁSI SÉMÁJA .....	42
15. ÁBRA: A ZR-2, ZR-5 ÉS ZR-7 120°C-ON SZÁRÍTOTT KATALIZÁTOROK DTG-GÖRBÉI .....	44
16. ÁBRA: A ZR-2, ZR-5 ÉS ZR-7 120°C-ON SZÁRÍTOTT KATALIZÁTOROK DTA-GÖRBÉI .....	45
17. ÁBRA: A SZULFATÁLT CIRKÓNÍUM-OXIDOK NITROGÉN ADSZORPCIÓS-DESZORPCIÓS IZOTERMÁI ÉS A PÓRUSMÉRET ELOSZLÁS .....	47
18. ÁBRA: A KÜLÖNBÖZŐ MÓDSZEREKKEL ELŐÁLLÍTOTT, MAJD HŐKEZELT SZULFATÁLT CIRKÓNÍUM-OXID KATALIZÁTOROK IR SPEKTRUMA A HIDROXILCSOPORTOK REZGÉSI TARTOMÁNYÁBAN .....	51
19. ÁBRA: TERMINÁLIS (I) ÉS HÍD(II) TÍPUSÚ HIDROXILCSOPORTOK .....	51
20. ÁBRA: A SZULFATÁLT CIRKÓNÍUM-OXID AKTÍV HELYÉT ÁBRÁZOLÓ STRUKTÚRA .....	52
21. ÁBRA: A KÜLÖNBÖZŐ MÓDSZEREKKEL ELŐÁLLÍTOTT, MAJD HŐKEZELT SZULFATÁLT CIRKÓNÍUM-OXID KATALIZÁTOROK IR SPEKTRUMA A SZULFÁTCSOPORTOK REZGÉSI TARTOMÁNYÁBAN .....	52
22. ÁBRA: A ZR-2, ZR-5 ÉS ZR-7 JELŰ SZULFATÁLT CIRKÓNÍUM-OXID MINTÁK IR SPEKTRUMAINAK FELBONTÁSA .....	53
23. ÁBRA: A ZR-2 JELŰ MINTA SPEKTRUMAI BENZOL ADSZORPCIÓ ELŐTT (FEKETE VONAL) ÉS UTÁN (PIROS SZAGGATOTT VONAL) .....	54
24. ÁBRA: A ZR-5 JELŰ MINTA SPEKTRUMAI BENZOL ADSZORPCIÓ ELŐTT (FEKETE VONAL) ÉS UTÁN (PIROS SZAGGATOTT VONAL) .....	55
25. ÁBRA: A ZR-7 JELŰ MINTA SPEKTRUMAI BENZOL ADSZORPCIÓ ELŐTT (FEKETE VONAL) ÉS UTÁN (PIROS SZAGGATOTT VONAL) .....	55
26. ÁBRA: A ZR-5 JELŰ MINTA KIINDULÓ (FEKETE VONAL), ILLETVE $C_6D_6$ ADSZORBEÁLTATÁSA UTÁN KÉSZÜLT (PIROS SZAGGATOTT VONAL) DRIFTS SPEKTRUMA .....	57
27. ÁBRA: A ZR-7 JELŰ MINTA KIINDULÓ (FEKETE VONAL), ILLETVE $C_6D_6$ ADSZORBEÁLTATÁSA UTÁN KÉSZÜLT (PIROS SZAGGATOTT VONAL) DRIFTS SPEKTRUMA .....	58
28. ÁBRA: A ZR-7 JELŰ SZULFATÁLT CIRKÓNÍUM-OXID KATALIZÁTOR KIINDULÓ (A), ILLETVE HÁROM EGYMÁST KÖVETŐ, 1-1 ML VÍZMENTES $C_6D_6$ INJEKTÁLÁSA UTÁN KÉSZÜLT DRIFTS SPEKTRUMA ....	59
29. ÁBRA: A ZR-7 ÉS A $C_6H_6$ -TAL KEZELT ZR-7 JELŰ SZULFATÁLT CIRKÓNÍUM-OXID MINTÁK IR SPEKTRUMAINAK FELBONTÁSA .....	60
30. ÁBRA: A BENZOLLAL KEZELT ÉS A KEZELETLEN KATALIZÁTOR SPEKTRUMÁNAK KIVONÁSA (A - KEZELETLEN KATALIZÁTOR SPEKTRUM, B - BENZOL JELENLÉTÉBEN FELVETT SPEKTRUM) .....	60
31. ÁBRA: A KÜLÖNBÖZŐ MÓDSZERREL ELŐÁLLÍTOTT ÉS 3 ÓRÁN ÁT REHIDRATÁLT SZULFATÁLT CIRKÓNÍUM-OXID, ILLETVE A $\beta$ -ZEOLIT KATALIZÁTOROK AKTIVITÁSÁNAK ÖSSZEHASONLÍTÁSA .....	64
32. ÁBRA: KÜLÖNBÖZŐ SZULFATÁLT CIRKÓNÍUM-OXID KATALIZÁTOROK HATÉKONYSÁGA .....	67
33. ÁBRA: A SZULFATÁLT CIRKÓNÍUM-OXID KATALIZÁTOR SAVAS HELYEINEK SZÁMA (BAL OLDALI ÁBRA), ILLETVE AZ IR ELTOLÓDÁSSAL JELLEMEZHETŐ SAVERŐSSÉG (JOBBI OLDALI ÁBRA) ÉS A KEZDETI REAKCIÓNBESSÉG KAPCSOLATA .....	68
34. ÁBRA: A SZULFATÁLT CIRKÓNÍUM-OXID (ZR-7) HŐKEZELÉSÉNEK HATÁSA A KATALIZÁTOR AKTIVITÁSÁRA .....	68

35. ÁBRA: SZULFATÁLT CIRKÓNium-OXID (ZR-7) KATALIZÁTOR MENNYISÉGÉNEK HATÁSA A KORONAÉTER ACILEZÉSI REAKCIÓJÁNAK HOZAMÁRA.....	69
36. ÁBRA: SZULFATÁLT CIRKÓNium-OXID KATALIZÁTOR MENNYISÉGÉNEK HATÁSA A KEZDETI REAKCIÓSEBESSÉGRE .....	69
37. ÁBRA: A K10 ÉS A KÜLÖNBÖZŐ IONCSERÉLT K10 KATALIZÁTOROK AKTIVITÁSA .....	72
38. ÁBRA: KÜLÖNBÖZŐ IONCSERÉLT K10 KATALIZÁTOROK ÉS A SZULFATÁLT CIRKÓNium-OXID AKTIVITÁSÁNAK ÖSSZEHAsonLÍTÁSA .....	74
39. ÁBRA: KÜLÖNBÖZŐ KATALIZÁTOROK SZELEKTIVITÁSÁNAK ÖSSZEHAsonLÍTÁSA .....	76
40. ÁBRA: A LEGFONTOSABB MELLÉKTERMÉK SZERKEZETE .....	77
41. ÁBRA: B15C5 ACILEZÉSI REAKCIÓJÁNAK HOZAMAI ECETSAVANHIDRIDDEL KÜLÖNBÖZŐ KATIONCSERÉLT K10 KATALIZÁTOROK ALKALMAZÁSA MELLETT .....	79
I. TÁBLÁZAT: A KATALIZÁTOROK FAJLAGOS FELÜLETE .....	22
II. TÁBLÁZAT: AZ ELEMAnalÍZIS EREDMÉNYEI .....	24
III. TÁBLÁZAT: A MONTMORILLONIT ÉS A K10 FŐBB FIZIKAI TulAJDONSÁGAINAK ÖSSZEHAsonLÍTÁSA ..	24
IV. TÁBLÁZAT: A 4'Ac-B15C5 ELŐÁLLÍTÁSÁNAK NEHÉZSÉGEI.....	29
V. TÁBLÁZAT: KÜLÖNBÖZŐ HIDROLÍZISARÁNYÚ, 625°C-ON KALCINÁLT SZULFATÁLT CIRKÓNium-OXIDOK KÉNTARTALMA, BET FELÜLETE ÉS ANIZOL ACILEZÉSÉBEN MUTATOTT AKTIVITÁSA .....	41
VI. TÁBLÁZAT: KÜLÖNBÖZŐ MÓDON ELŐÁLLÍTOTT SZULFATÁLT CIRKÓNium-OXID FŐBB JELLEMZŐI, 120°C-OS SZÁRÍTÁS UTÁN .....	43
VII. TÁBLÁZAT: A KÜLÖNBÖZŐ SZULFATÁLT CIRKÓNium-OXIDOK FŐBB JELLEMZŐI .....	46
VIII. TÁBLÁZAT: AZ AMMÓNIA TERMODESZORPCIÓS MÉRÉSEKKEL MEGHATÁROZOTT FELÜLETI SAVAS HELYEK SZÁMA.....	49
IX. TÁBLÁZAT: A FELÜLETI SAVAS HELYEK SZÁMÁNAK ÉS A DESZORPCIÓ MAXIMÁLIS HŐMÉRSÉKLETÉNEK VÁLTOZÁSA A KALCINÁLÁS HŐMÉRSÉKLETÉVEL.....	50
X. TÁBLÁZAT: A HIDROXILCSOPORTOK FREKVENCIÁJÁNAK ELTOLÓDÁSI ÉRTÉKEI A BENZOL ADSZORPCIÓ UTÁN KAPOTT SPEKTRUMOK ALAPJÁN SZÁMOLVA .....	56
XI. TÁBLÁZAT: AZ ANIZOL ACILEZÉSI REAKCIÓJÁNAK HOZAMAI KÜLÖNBÖZŐ KATALIZÁTOROK ESETÉN..	63
XII. TÁBLÁZAT: A KÜLÖNBÖZŐ SZULFATÁLT CIRKÓNium-OXIDKATALIZÁTOROK SAVAS TulAJDONSÁGAI	67
XIII. TÁBLÁZAT: A REAKCIÓKÖRÜLMÉNYEK FELTÁRÁSA Cu <sup>2+</sup> -K10 KATALIZÁLTA ACILEZÉSben.....	71
XIV. TÁBLÁZAT: A KÜLÖNBÖZŐ IONCSERÉLT KATALIZÁTOROK ÖSSZEHAsonLÍTÁSA .....	72
XV. TÁBLÁZAT: A Fe <sup>3+</sup> -K10 KATALIZÁTOROK ÚJRAFELHASZNÁLÁSA .....	78
XVI. TÁBLÁZAT: A KÜLÖNBÖZŐ HŐMÉRSÉKLETEN HŐKEZELT KATALIZÁTOROK AKTIVITÁSÁNAK ÖSSZEHAsonLÍTÁSA (139°C, N <sub>Ac2O</sub> /N <sub>B15C5</sub> = 10) .....	80
XVII. TÁBLÁZAT: AZ ECETSAVANHIDRIDDEL VÉGREHAJTOTT ACILEZÉS SORÁN ÚJRAFELHASZNÁLT K10 KATALIZÁTOR AKTIVITÁSA.....	81



## F.2 Az értekezés témakörében megjelent közlemények

1. Békássy, S., Biró, K., Cseri, T., Ágai, B., Figueras, F.: Modified clay catalysts for acylation of crown compounds.  
*Stud. Surf. Sci. Catal.* **108** (1997) 83-89
2. Biró, K., Figueras, F., Márquez Alvarez, C., Békássy, S., Valyon, J.: Characterization of sulfated zirconias by DTA-TG and DRIFT spectroscopy.  
*J. Therm. Anal. Cal.* **56** (1999) 345-353
3. Biró, K., Békássy, S., Ágai, B., Figueras, F.: Heterogeneous catalysis for the acetylation of benzo crown ethers.  
*J. Mol. Catal. A: Chemical* **151** (2000) 179-184
4. Biró, K., Békássy, S., Ágai, B., Figueras, F.: Heterogeneous catalytic acylation of benzo crown ether using acetic anhydride.  
*Synth. Commun.* **30** (2000) 4159-4165
5. Hell, Z., Békássy, S., Ágai, B., Biró, K., Cwik, A., Farkas, J., Finta, Z., Horváth, Z.: Application of solid acids and bases in fine chemistry for cleaner processes.  
*Proceedings of the 1<sup>st</sup> International Symposium on Tools of Sustainability, Budapest, 2001.*
6. Biró, K., Figueras, F., Békássy, S.: Acylation of B15C5 crown ether by acetic anhydride in the absence of solvent, on sulfated zirconias prepared in different conditions.  
*Appl. Catal. A: General* **229** (2002) 235-243

## F.3 Az értekezés témájában elhangzott előadások

1. Békássy, S., Biró, K., Cseri, T., Ágai, B., Figueras, F.: Modified clay catalysts for acylation of crown compounds. 4th International Symposium on Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals, Basel, 1996.
2. Biró, K., Békássy, S., Ágai, B., Tóth, F., Figueras, F.: Solid acid acylation catalysts for benzo crown compounds. Third European Congress on Catalysis, Kraków, 1997.
3. Biró, K., Figueras, F., Marquez Alvarez, C., Békássy, S., Valyon, J.: Characterization of sulfated zirconias by DTA-TG and DRIFT spectroscopy. 7th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry, Balatonfüred, 1998.
4. Békássy S., Biró K., Ágai B., Figueras F.: Benzo-koronaéterek heterogén katalitikus acetilezése. Az Erdélyi Magyar Műszaki Tudományos Társaság Vegyészkonferenciája, Kolozsvár, 1998.

- 
5. Biró, K., Békássy, S., Ágai, B., Figueras, F.: Efficient heterogeneous catalysis for the acylation of crown ethers. Fourth European Congress on Catalysis, Rimini, 1999.
  6. Farkas J., Biró K., Békássy S., Ágai B., Vodnár J., Figueras F.: Alapreakciók megvalósíthatósága szilárdsav katalizátorok alkalmazásával. BME Ipari Nyílt Napok, Budapest, 1999.
  7. Hell, Z., Békássy, S., Ágai, B., Biró, K., Cwik, A., Farkas, J., Finta, Z., Horváth, Z.: Application of solid acids and bases in fine chemistry for cleaner processes. 1<sup>st</sup> International Symposium on Tools of Sustainability, Budapest, 2001.