

PHD ÉRTEKEZÉS

**HALOGÉNTARTALMÚ VEGYÜLETEK
ADSZORPCIÓJA ÉS REAKCIÓJA ZEOLITOKON**

KÓNYA ZOLTÁN

**JÓZSEF ATILA TUDOMÁNYEGYETEM
ALKALMAZOTT KÉMIAI TANSZÉK
SZEGED
1997**

Témavezetők:

Dr. Hannus István

Dr. Kiricsi Imre

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés.....	1
2. Irodalmi áttekintés.....	2
2.1. Klórozott-fluorozott vegyületek általános jellemzése.....	2
2.2. A zeolitok általános jellemzése.....	4
2.2.1. A zeolitok szerkezetének fizikai-kémiai jellemzése.....	7
2.3. A halogénezett szénhidrogének bontásának lehetőségei.....	11
2.4. Dealuminálás.....	15
2.5. Fermi-rezonancia.....	17
3. Célkitűzések.....	19
4. A kísérletekben felhasznált anyagok és az alkalmazott módszerek.....	21
4.1. Anyagok.....	21
4.2. Módszerek.....	22
5. Kísérleti eredmények.....	24
5.1. Infravörös spektroszkópiás eredmények.....	24
5.1.1. Foszgén adszorpciója és reakciója zeolitokon.....	24
5.1.1.1. Cl_2 adszorpciója NaY-FAU zeoliton.....	24
5.1.1.2. Cl_2/CO sorrendű adszorpció.....	26
5.1.1.3. CO/Cl_2 sorrendű adszorpció.....	26
5.1.1.4. CO ill. Cl_2 felesleg hatása a CO/Cl_2 sorrendű adszorpcióra.....	27
5.1.1.5. $^{13}\text{CO}/\text{Cl}_2$ elegy adszorpciója.....	29
5.1.1.6. CO/Br_2 és Br_2/CO elegy adszorpciója.....	30
5.1.1.7. Oxalil-klorid - $(\text{COCl})_2$ - adszorpciója faujazitokon.....	32
5.1.1.8. A faujazitokon kialakuló foszgénszerű komplexekre vonatkozó eredmények összefoglalása.....	34
5.1.2. Klórozott-fluorozott szénhidrogének adszorpciója és reakciója zeolitokon.....	34
5.1.2.1. CCl_4 adszorpciója és reakciója.....	34
5.1.2.2. CFC-11 (CCl_3F) adszorpciója és reakciója.....	36
5.1.2.3. CFC-12 (CCl_2F_2) és HCFC-22 (CHClF_2) adszorpciója és felületi reakciója zeolitokon.....	37
5.1.2.3.1. CFC-12 adszorpciója és reakciója faujazitokon.....	38
5.1.2.3.2. CFC-12 adszorpciója és reakciója ZSM-5 zeolitokon.....	42
5.1.2.3.3. CFC-12 adszorpciója és reakciója H-mordeniten.....	45
5.1.2.3.4. HCFC-22 adszorpciója és reakciója faujazitokon.....	46
5.1.2.3.5. HCFC-22 adszorpciója és reakciója ZSM-5 zeolitokon.....	49
5.1.2.4. CFC-13 (CClF_3) és CFC-14 (CF_4) adszorpciója faujazitokon.....	50
5.1.2.5. Klórozott-fluorozott szénhidrogénekre vonatkozó eredményeink összefoglalása.....	51
5.1.3. Halogénezett szénhidrogének adszorpciója és reakciója zeolitokon.....	52
5.1.3.1. CHCl_3 adszorpciója faujazitokon.....	52
5.1.3.2. CH_2Cl_2 adszorpciója faujazitokon.....	53
5.1.3.3. CH_3Cl adszorpciója faujazitokon.....	55
5.1.3.3.1. Adszorpció NaY-FAU-on.....	55
5.1.3.3.2. Adszorpció Na/NaY-FAU-on.....	56
5.1.3.3.3. Adszorpció HY-FAU-on.....	57
5.1.3.3.4. HCl adszorpció.....	59
5.1.3.3.5. A CH_3Cl spektrumában jelentkező Fermi-rezonancia paramétereinek változása adszorpció esetén.....	61
5.1.3.4. Metil-jodid, etil-klorid és etil-jodid adszorpciója faujazitokon.....	62
5.1.3.5. Halogénezett szénhidrogénekre vonatkozó eredményeink összefoglalása.....	66
5.2. NMR spektroszkópiás eredmények.....	68
5.2.1. ^{29}Si MAS NMR vizsgálatok.....	68
5.2.2. ^{27}Al MAS NMR vizsgálatok.....	73
5.2.3. ^{23}Na NMR vizsgálatok.....	78
5.2.4. O_2 jelenlétének hatása a reakció során a zeolitrács szerkezetére.....	81
5.3. Röntgendiffrakciós vizsgálatok eredményei.....	83
6. Eredmények értékelése.....	84
6.1. A klórozott-fluorozott szénhidrogének bontásának lehetőségei.....	84

6.1.1. Hidrogént nem tartalmazó freonok adszorpciója és reakciója faujazitokon	84
6.1.2. Hidrogént tartalmazó és hidrogént nem tartalmazó freonok adszorpciójának és reakciójának összehasonlítása	85
6.1.3. Oxigén jelenlétének hatása a zeolit szerkezetére a freonok bontási reakcióiban	86
6.1.4. A zeolit szerkezetének és módosításának hatása a freonok bontási reakcióira	86
6.2. A klórozott metán-származékok reakciója zeolitokon	88
6.3. Fermi-rezonancia	89
6.3.1. Adszorpció során megőrzött Fermi-rezonancia	89
6.3.2. Adszorpció révén kialakuló Fermi-rezonancia	89
6.3.3. Felületi reakció révén kialakuló Fermi-rezonancia	90
6.3.4. Felülettel való reakció során kialakuló Fermi-rezonancia	90
Összefoglalás	92
Irodalomjegyzék	93

1. Bevezetés

Napjainkra az emberiség óriási tudományos és szociális eredményeket ért el. Megtanulta, hogyan használja fel a Föld erőforrásait. Ezen folyamat során vegyületek sokaságát állítja elő szintetikus úton, melyek egy része előfordul a természetben is, másik része azonban teljesen környezetidegen. Károssá akkor válnak, ha olyan mennyiségben vagy koncentrációban fordulnak elő, hogy a természeti környezetet és annak evolúcióját károsítják vagy szétrombolják.

Az évi százezer megatonnányi nyersanyag-kitermelés a könnyen hozzáférhető nyersanyaglelőhelyek kimerülését, az elemek körforgásának megváltoztatását eredményezi. Ugyanakkor e roppant mennyiségeknek és a technológia feldolgozás során keletkező anyagoknak egy része hasznosíthatatlan: *hulladék*. Az emberi tevékenység a természetes anyagkörforgás és energiaáramlás felgyorsulását okozza. Ha ez a két hatás túllépi az ökológiai rendszerek kompenzáló képességét, akkor a rendszer egyensúlya megváltozik, akár meg is szűnhet. E két hatás jelenti a *környezetszennyezést*, így azt a következőképpen definiálhatjuk: az emberi tevékenység kapcsán a kritikusnál nagyobb energiaáram, és a természetes vagy természetidegen anyagok túlzottan nagy mennyisége következtében az ökológiai rendszer dinamikus egyensúlyában keletkező zavar, vagy az egyensúly megszűnése.

Be kell látnunk, hogy nem kellően átgondolt tevékenységünk veszélybe sodorta bolygónk ökológiai egyensúlyát és ezzel létét is. A megoldást csak egy olyan új szemlélet hozhatja meg, melyben az embert a földi élővilág szerves részeként kezeljük, világosan látjuk tevékenységének hatását az élettelen környezetre és a többi élőlényre, illetve a javak termelését és felhasználását ennek tudatában alakítjuk ki.

Napjaink egyik jelentős környezetvédelmi problémája a légköri ózonzugyást és üvegházhatást okozó halogéntartalmú szénhidrogének kezelése és megsemmisítése. Jelen disszertáció fő témája annak vizsgálata, hogy heterogén fázisként különböző zeolitalapú modellvegyületeket alkalmazva (i) milyen adszorpciós tulajdonságaik vannak ezen kismolekulájú klórozott, fluorozott szénhidrogéneknek, (ii) milyen reakciók játszódnak le ezen modellvegyületek felületén különböző reakciókörülmények között.

2. Irodalmi áttekintés

2.1. Klórozott-fluorozott vegyületek általános jellemzése

A modern vegyipar igen sokféle szerves vegyületet állít elő a legkülönbözőbb felhasználási célokra. Ezeknek a vegyületeknek a száma több százezerre tehető és ezek közül kb. hatvanezret általánosan használnak, becslések szerint mintegy ezret pedig tömegesen állítanak elő.

A legyártott mennyiségeket tekintve ebből a halogénezett (döntően C_1 és C_2) szénhidrogének részaránya a legnagyobb. A különböző fizikai és kémiai tulajdonságaik alapján ezen anyagok felhasználási területe igen széles. Nagy mennyiségben alkalmazzák őket fémek zsírtalanítására, zsírolóként, a lakk- és festékiparban extrahálószerként és hígítóként, a műanyagiparban pedig kiindulási anyagként. Biológiai hatásuk miatt bizonyos szerek mezőgazdasági felhasználása is igen jelentős kártevőellenes szerként. Ezeket a növényvédőszerket általánosan peszticideknek nevezik. A peszticidek használata alapvetően hozzájárult az élelmiszertermelés világszerte végbement növekedéséhez, de az esetleges káros hatások csak évek elteltével jelentkeznek. Megemlíthetjük a DDT-t, ami kiváló rovarirtószernek bizonyult, de hosszabb ideig tartó használat során kimutathatóan felhalmozódott a magasabbrendű élő szervezetekben¹.

Az előző vegyületekkel ellentétben nem mérgező voltak a freonok (az angol nevükből rövidítéssel létrejött betűszókkal jelölve CFC-k, azaz klórozott, fluorozott szénhidrogének, HCFC-k, azaz klórozott, fluorozott hidrogéntartalmú szénhidrogének és HFC-k, azaz fluorozott szénhidrogének). A vegyületek pontos meghatározására a betűszó után egy háromjegyű számot csatolunk. Az első a szénatomok száma mínusz egy, a második a hidrogénatomok száma plusz egy, a harmadik a fluoratomok száma, így ebből már ki lehet számolni a klóratomok számát. Így például a CFC-115 névből két szénatom, nulla hidrogénatom, öt fluoratom olvasható le, ebből következik, hogy egy klóratomja van. Ha a molekulában egy szénatom van, akkor az első szám nulla, amit nem szoktak kiírni, tehát pl. a CCl_2F_2 molekulát CFC-012 helyett CFC-12-nek nevezzük.

A freonokat a hűtéstechnikában mint hűtőfolyadékot, a kozmetikai iparban mint hajtógázt, a szigetelőanyag gyártásban és a csomagolástechnikában mint habfelfújót alkalmazták, de ezeken kívül számos kisebb, de nem kevésbé fontos felhasználási területük van termodinamikai stabilitásuk, kedvező fizikai tulajdonságaik, jelentéktelen toxicitásuk, valamint tűzállóságuk következtében. Természetes tehát, hogy évről évre egyre nagyobb mennyiségű freont állítottak elő. A termelés 1974-ben érte el a maximumot, akkor 800.000 tonna CCl_2F_2 -t és CCl_3F -t használtak fel. 1974 azonban más szempontból is fontos dátum; ebben az évben jelent meg ugyanis az első közlemény a hidrogént nem tartalmazó freonok ózonréteget károsító hatásáról². Az a kedvező kémiai stabilitás, melynek eddig a széleskörű felhasználásukat köszönhették, most hatalmas környezetvédelmi problémává változott, ezért felhasználásukat meg kellett szüntetni. Az ENSZ Környezetvédelmi Programjának (UNEP) Montreali Egyezménye szerint 1996 január 1-től tilos minden olyan anyag gyártása és felhasználása, amely károsítja a Földet körülvevő ózonpajzsot. Ez a rendelkezés leginkább a hidrogént nem tartalmazó freonok használatával kapcsolatban tartalmaz megszorításokat³. A hidrogént tartalmazó freonokra nem vonatkoznak a Montreáli Egyezmény korlátozásai, mert kémiai stabilitásuk kisebb, ezáltal a légkör alacsonyabb rétegeiben elbomlanak, így nem károsítják az ózonréteget. Ez igen fontos tényező, mert ezáltal alkalmasak a hidrogént nem tartalmazó freonok helyettesítésére szinte minden felhasználási területen.

Mivel a freonokat teljesen inert anyagoknak tekintették, nem is dolgoztak ki stratégiát a megsemmisítésükre. Azonban inertségük csak az atmoszféra alsó rétegeire (troposzféra) vonatkozik, az itteni körülmények között akár 100 évig sem bomlanak el. Ez viszont azt eredményezi, hogy lassan eljutnak a sztratoszférába, ahol már igen erős a Nap UV sugárzása, ami a freonokat Cl-atomok keletkezése közben elbontja. Ezek az igen reakcióképes klóratomok katalitikus ciklusban bontják az ózont, ezáltal csökkentve a bioszférát védő ózonpajzs hatékonyságát.

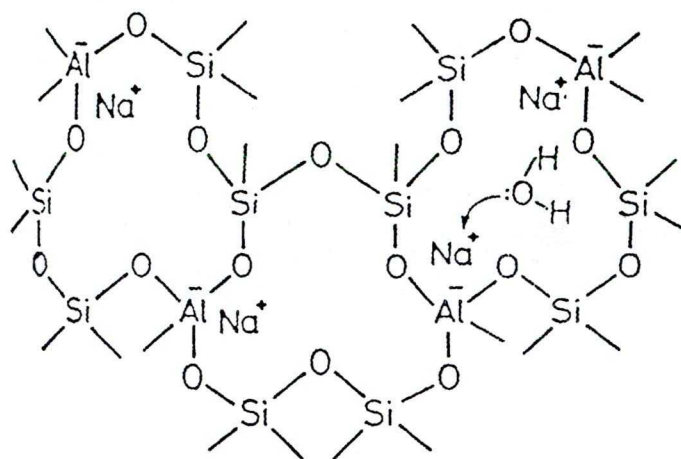
Az ózonréteg a sztratoszférában helyezkedik el, átlagos távolsága a felszíntől 13-40 km. A Napból érkező káros UV sugarak jelentős részét kiszűri. Ha ez a réteg elvékonyodik (ez tulajdonképpen az ózon koncentrációjának csökkenését jelenti), akkor megnő a felszínre érkező UV sugárzás mennyisége, ami károsíthatja a földi élet minden formáját. Az elmúlt húsz évben erőteljes kutatásokat folytattak az ózonréteg "elvékonyodása" és a sztratoszférában megjelenő freonok közötti kapcsolat felderítésére. Az Antarktisz fölött minden tavasszal megjelenő ózonlyuk felfedezése⁴ még sürgősebbé tette a freonok és más, hosszú lebomlási idejű klór- és brómtartalmú anyagok használatának betiltását. További műholdas és földi megfigyelések azt is kimutatták, hogy az északi Félgömb fölött az ózonréteg folyamatosan vékonyodik. A csökkenés évtizedenként 3-6%, mely az évszakoktól és a földrajzi szélességtől is függ⁵.

A Montreáli Egyezményt 1987-ben több, mint 100 ország írta alá. Több kiegészítés is született, a legutóbbi megállapodás szerint, melyet 1992-ben fogadtak el, a különböző halonszármazékokat (bróm-tartalmú tűzoltóanyagok) 1994-re, a hidrogént nem tartalmazó freonokat és egyéb halogénszármazékokat pedig 1996-ra teljesen ki kell vonni a forgalomból. Ezzel a viszonylag gyors reakcióval (tulajdonképpen gyors reakciónak tekinthető az 1974-es cikk és az 1996-os teljes betiltás között eltelt alig több, mint húsz év abból a szempontból, hogy gazdasági szempontból milyen erős ellenérdekeket kellett legyőzni, gondoljunk csak az 1974-ben legyártott 800.000 tonna freonra) sikerült kimutathatóan megállítani a freonok felhalmozódását a sztratoszférában⁶.

Ez azonban magában hordozza az 1996-ig legyártott, de fel nem használt, továbbá a használatból kivont berendezésekből (pl. hűtőgépekből) származó freonok kezelésének problémáját. A halogénezett szénhidrogének megsemmisítése nem egyszerű feladat. Az általánosan használt hulladékégetőkben a halogéntartalmú anyagokból kimutatható mennyiségben keletkeznek dioxinok és poliklór-benzolok, amelyeknek rendkívül erős karcinogén hatásuk van. Emellett az égetés során keletkező és erősen korrozív tulajdonságú halogéntartalmú vegyületek az égetőmű fémszerkezetében is jelentős károkat okoznak⁷.

2.2. A zeolitok általános jellemzése

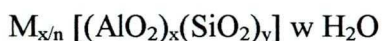
A zeolitok (klasszikus definíciójuk szerint) kristályos alkáli- és/vagy alkáliföldfém-alumínium-hidroszilikátok. Háromdimenziós vázuk alapjai szilícium-központú SiO_4 tetraéderek, amelyeket izomorf módon AlO_4 tetraéderek helyettesíthetnek a rácsban. A tetraéderek egymáshoz közös oxigénatomon keresztül kapcsolódnak. A három vegyértékű alumíniumot tartalmazó tetraédereknek egy negatív töltésük van, ezt semlegesítik a pozitív töltésű ionok, amint az az **1. ábrán** látható.



1. ábra

A zeolitok általános szerkezete, a tetraéderek kapcsolódása

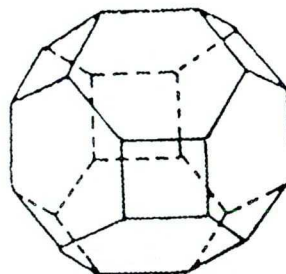
A zeolitok szerkezete legjobban a rácsot felépítő legkisebb egység, az elemi cella összetételével fejezhető ki:



ahol az M kation n vegyértékű, w a vízmolekulák, $(x+y)$ pedig a tetraéderek száma az elemi cellában. Az $y/x = \text{Si}/\text{Al}$ arány elvi alsó határa 1, mivel a Loewenstein szabály szerint AlO_4 tetraéderek közvetlenül nem kapcsolódhatnak egymáshoz, csak SiO_4 tetraédereken keresztül⁸. A tetraéderek térbeli kapcsolódása úgy történik, hogy üregeket, csatornákat zárnak közre és ezekben helyezkednek el a hidratált kationok és a vízmolekulák. A kationok más kationokra cserélhetők, a víz pedig a legtöbb zeolitból folyamatosan és reverzibilisen eltávolítható, miáltal szabályozható a molekuláris méretű üregek és pórusok mérete. Ezen tulajdonságok képezik az alapját a zeolitok sokirányú ioncserélő, adszorpciós és katalitikus célú felhasználásának.

Több, gyakorlatilag fontos zeolit építőeleme a **2. ábrán** látható, 0,66 nm átmérőjű köböktaéder-, vagy szodalit-egység, amelyet négyzet és hatszög lapok határolnak. A csúcsokon helyezkednek el az ún. T-atomok (Si, Al), míg az élek közepén az oxigének.

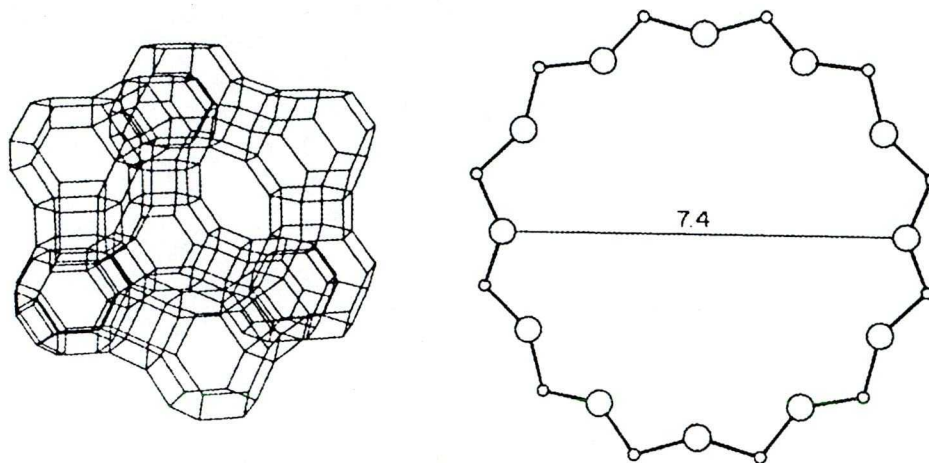
A faujazit típusú zeolitok (X, Y zeolitok) viszonylag nagy pórusmérettel rendelkeznek, mert bennük a kapcsolódás a 0,24 nm átmérőjű hatszögű lapok mentén



2. ábra

Köböktaéder

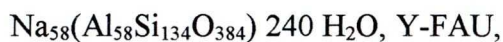
történik (**3. ábra**, az ábrák a zeolit szerkezetek atlaszából származnak⁹, a zeolitok rövidítése pedig a IUPAC nomenklaturájának felel meg¹⁰), ezáltal a 0,74 nm kinetikus átmérőjű molekulák is beférnek a pórusok nyílásain.



3. ábra

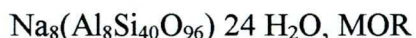
A faujazit (FAU) típusú zeolitok szerkezete

A közrezárt üreg (nagyüreg) ennél is nagyobb, 1,2 nm. A NaY-FAU zeolit elemi cellájának összetétele az alábbi módon írható fel:



minden elemi cella 8 köboktaéderből és az azokat összekötő 16 hexagonális prizmából áll¹¹.

Az előző zeolittípussal ellentétben, ahol a tetraéderek 4-es, 6-os gyűrűket alkotva építik fel a szerkezetet, a mordenitben 5-ös gyűrűk is megtalálhatók. A mordenit természetes változata Magyarországon is nagy mennyiségben bányászható. A **4/A. ábrán** látható szintetikus változattal szemben a természetben található mordenit ún. szűkpórusú, ami kb. 0,4 nm-es pórusméretet jelent. A csatornák lineárisak, az összekötő ún. oldalzsebek mérete a legtöbb molekula számára nem teszi lehetővé az átjutást egyik csatornából a másikba. A elemi cella összetétele:



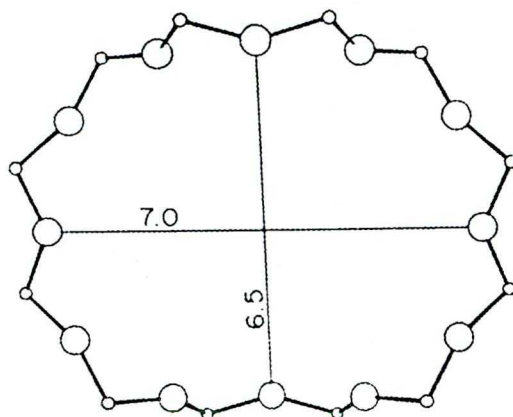
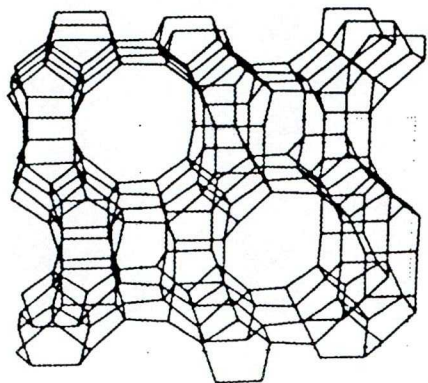
amiből kiderül, hogy a Si/Al arány is nagyobb az előző zeolittípusénál, ami jobb hőstabilitást és savállóságot eredményez.

A természetes megfelelővel nem rendelkező ZSM-5 típusú zeolit pórusszerkezete is hasonló (**4/B. ábra**). Nevezetessége, hogy segítségével valósították meg az első alakszelektív reakciót, a toluol p-xilollá történő szelektív átalakítását. Ebben a zeolitban a Si/Al arány még nagyobb, mint a mordenitben, ami a katalizátor dezaktiválódása szempontjából is előnyös.

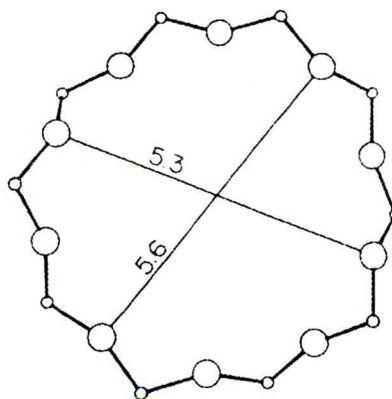
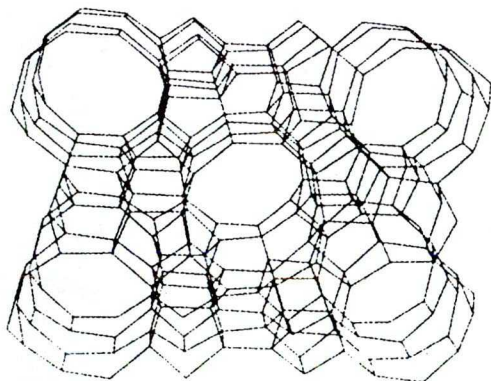


Természetesen a bemutatott példák, mint a legnagyobb gyakorlati jelentőséggel rendelkező zeolitok csak illusztrálják a változatosságot. Napjainkban 36 féle természetes

és több száz szintetikus zeolitot tartanak nyilván, amelyek kb. 60 féle térszerkezetet reprezentálnak.



MOR



MFI

4. ábra

A mordenit (MOR) és a ZSM5 (MFI) típusú zeolitok szerkezete

2.2.1. A zeolitok szerkezetének fizikai-kémiai jellemzése

A zeolitok jellemzéséhez és azonosításához először is ismernünk kell a zeolit kémiai összetételét. Ennek pontos meghatározására atomabszorpciós spektroszkópiát (AAS) vagy atomemissziós módszereket (ICP) alkalmazhatunk. A kristályszerkezet vizsgálatára röntgendiffrakciót (XRD) vagy elektrondiffrakciót (ED) használhatunk.

A kombinált termikus analízis (TG, DTG, DTA) felvilágosítást ad a víztartalomról és a zeolit üregeibe, csatornáiba a szintézis során bezáródott molekulák mennyiségéről¹².

A zeolitok szerkezetének tanulmányozásában jelentős előrelépést hozott a szilárd fázisú NMR technika kifejlesztése. A ²³Na, a ²⁷Al és a ²⁹Si magok vizsgálatával nagyon sok közvetlen információ nyerhető ezen magok kémiai környezetéről, ezáltal a zeolitrács struktúrájáról.

A 5. ábrán különböző Al-tartalmú Y-FAU zeolitok ²⁹Si-NMR spektruma látható. Elméletileg ötféle környezetű SiO₄ tetraéder képzelhető el a zeolit szerkezetében attól függően, hogy hány AlO₄ tetraéder kapcsolódik hozzá. A kémiai eltolódás mértékéből és az egyes jelek intenzitásából az alábbi egyenlet szerint kiszámítható a zeolitrács Si/Al aránya:

$$Si / Al = \frac{\sum_{n=0}^4 I_n}{\sum_{n=0}^4 0.25 \times I_n}$$

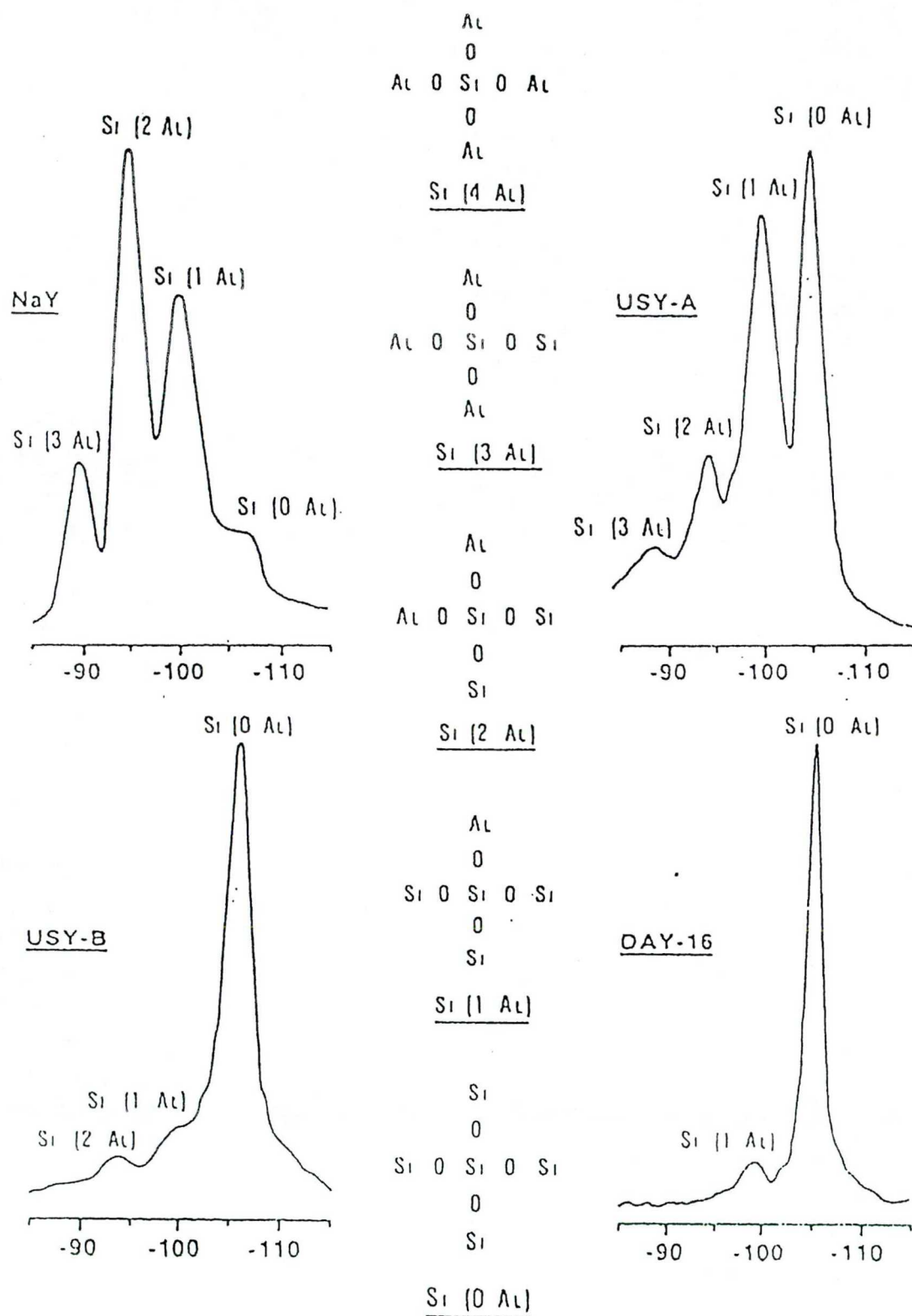
A kémiai analízisből meghatározott Si/Al arány ismeretében pedig kiszámítható a vázban lévő és a vázon kívüli Al mennyisége. Az ábrán jól látszik, hogy a váz Si/Al arányának növekedésével (a kiindulási NaY-FAU-ban 2,5, a DAY-16 jelű mintában pedig 8) egyre inkább a közvetlen környezetében Al-ot nem tartalmazó Si kerül túlsúlyba^{13,14}. Nagyfelbontású MAS-NMR spektroszkópiával (Magic Angle Spinning NMR) a Si második koordinációs szférájában lévő tetraédes Al-atomok is tanulmányozhatók¹⁵.

A ²⁷Al-spektroszkópia alkalmazásával további értékes eredmények nyerhetők az Al eloszlásáról a zeolitban. Mivel a rácsban lévő tetraédes koordinációjú Al 50-55 ppm-nél, míg a vázon kívüli, oktaédes Al 0 ppm körül ad ²⁷Al-NMR jelet, jól lehet követni adszorpció és felületi reakciók esetén a rácsból kiszabaduló Al-ot, mivel az a tetraédes koordinációból oktaédes koordinációjába megy át.

Bizonyos töltéskompenzáló kationok (⁷Li, ²³Na, ¹³⁷Cs) szintén jól vizsgálhatók NMR spektroszkópiával. Ha a kation erősen dehidratált állapotban van, akkor az NMR jel széles, teljesen hidratált formában viszont keskenyvé válik. Mivel ezek kvadrupólus tulajdonságú magok, az NMR spektrumban a jelük kiszélesedik mind a kvadropólus-, mind pedig a dipoláris kölcsönhatás miatt. Az előbbi a mágikus szög alatti (54,74°), az utóbbit 30,56° alatti forgatással lehet kiküszöbölni. A legújabb technikai fejlesztések lehetővé tették, hogy egyszerre küszöböljék ki mindkét hatást az ún. DAR-technika (Double Angle Rotating) felhasználásával¹⁶.

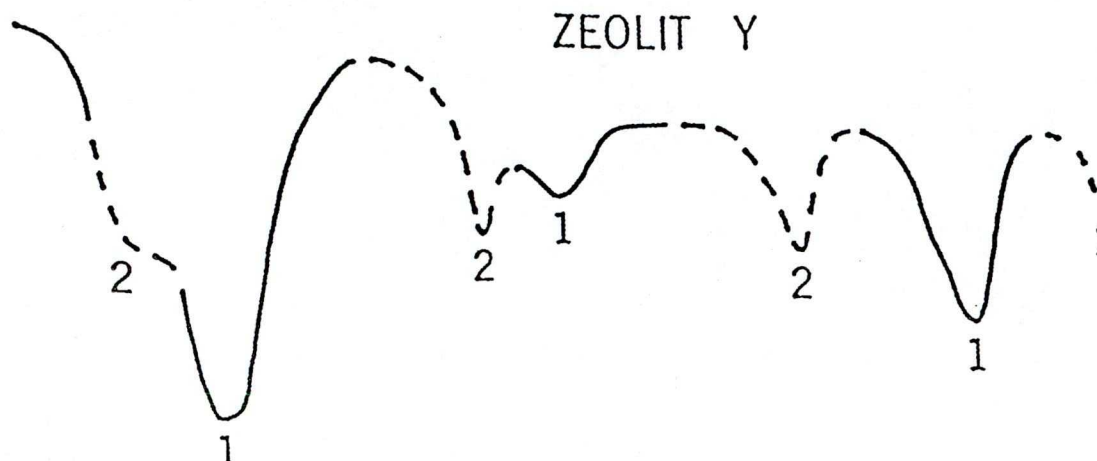
Az infravörös spektroszkópia igen hasznos eszköz a zeolitok vizsgálatára. Az 1400-200 cm⁻¹ tartományban található a zeolit vázrezgései, amelyeket Flanigen vizsgált részletesen¹⁷. Vizsgálatai alapján a rezgéseket két osztályba sorolta:

- I. (Al,Si)O₄ tetraéderen belüli rezgések
- II. a tetraéderek egymás közti rezgései



5. ábra
Különböző Al-tartalmú Y-FAU zeolitok ^{29}Si NMR spektrumai

Az **6. ábra** mutatja NaY-FAU zeolit IR spektrumának vázrezgés tartományát, az **1. táblázat** pedig a rezgések asszignációját.



6. ábra

A NaY-FAU zeolit IR spektrumának vázrezgés tartománya; 1-es a tetraéderen belüli, 2-es a tetraéderek közötti rezgéseket jelöli

1. táblázat

NaY-FAU vázrezgései és asszignációjuk

	rezgéstípus	hullámszám (cm ⁻¹)
I. tetraéderen belüli rezgések	aszim. vegyértékrezgés	1250-950
	szim. vegyértékrezgés	720-650
	Al,Si-O def. rezgés	500-420
II. tetraéderek közötti rezgések	hatos prizma	650-500
	szim. vegyértékrezgés	750-820
	aszim. vegyértékrezgés	1150-1050

Megállapították, hogy az I. csoport nem érzékeny az elsődleges szerkezetet érintő változásokra, a II. viszont igen. A II. csoport egyes rezgései az Al-tartalom növekedésével a kisebb hullámszámok felé tolódnak el. Ezt felhasználva gyorsan és könnyen meg lehet határozni az Al arányát a rácsban. Miessner és munkatársai vizsgáltak különböző Si/Al arányú faujazit típusú zeolitokat a Si/Al = 1,1-1000 tartományban¹⁸. Azt állapították meg, hogy a II. csoportba tartozó vázrezgések hullámszáma, az elemi cella paraméterei és a Si/Al arány szoros kapcsolatban van egymással.

Igen fontos szerkezeti információkat hordoz a zeolitok infravörös spektrumának 3000 cm⁻¹ fölötti része, az ún. OH-rezgések tartománya. A HY-FAU zeolit IR spektrumában az alábbi sávokat lehet azonosítani:

- 3740 cm⁻¹-nél a nemsavas, ún. terminális OH-k,
- 3640 cm⁻¹-nél a zeolit nagyüregében elhelyezkedő savas OH-k,
- 3560 cm⁻¹-nél a szodalitegységekben elhelyezkedő savas OH-k.

2.3. A halogénezett szénhidrogének bontásának lehetőségei

A halogéntartalmú (elsősorban klórtartalmú) illékony szénvegyületek (CVOC) megsemmisítésére az általánosan használt hulladékégetők elméletileg alkalmasak ugyan, de a nagy energiaráfordítás (a hőmérséklet 1500 K fölött van) és a nagy mennyiségű, káros égési melléktermékek (a bizonyítottan karcinogén hatású dioxinok és a korrozív halogéntartalmú anyagok) miatt a gyakorlatban nem igazán használhatók. Az elmúlt években két módszer terjedt el széleskörűen ezen anyagok megsemmisítésére, a katalitikus oxidáció és a termikus bontás.

A termikus hőbontás esetén az alkalmazott hőmérséklet 1800 K fölött van, de bizonyos esetekben elérheti a 2700 K-t is^{19,20}.

Mivel a katalitikus oxidáció hőmérséklete 800 K alatt van és az oxidáció még a halogénszármazékok esetén is exoterm folyamat, az eljárás energetikailag sokkal kedvezőbb, mint az igen magas hőmérsékletet és külső energiaforrást igénylő termikus bontás. Másik jelentős előnye a katalitikus oxidációnak az, hogy jól megválasztott katalizátor esetén igen nagy szelektivitással lehet környezetre nem káros anyagokká átalakítani ezeket a veszélyes anyagokat szemben a termikus bontással. Felmerül azonban a kérdés, hogy milyen katalizátort is használhatunk erre a célra.

TiO₂ felületén a CFC-12 (CCl₂F₂) levegő jelenlétében igen jó hatásfokkal alakul át és képez CO₂-ot, HF-ot és HCl-ot²¹. A katalizátor aktivitása azonban gyorsan lecsökken, mivel szinte elfogy halidok és oxihalidok keletkezése közben. Víz jelenlétében a katalizátor élettartama megnő, köszönhetően annak, hogy a keletkező HF és HCl kevésbé reaktív, mint a víz távollétében keletkező Cl₂ és F₂. A víz jelenléte azért is fontos, mert reakcióba lépve a Ti⁴⁺-ionokkal növeli a Brönsted-savas centrumok számát²².

A felületen található hidroxilcsoportokat részlegesen fluoridra cserélve növelhető a rács polarizáltsága, ezáltal nő a Lewis- és Brönsted-savas centrumok erőssége. Ezzel a technikával módosíthatjuk mordenitek²³, ZSM-5 típusú zeolitok²⁴ és fém-oxidok²⁵ katalitikus aktivitását. Ezen katalizátorok esetén is igaz, hogy a Brönsted-savas centrum az, ami elsődlegesen kölcsönhat a halogéntartalmú szénhidrogénnel, ezeken a centrumokon történik az adszorpció.

Különböző biner keverénoxidok katalitikus aktivitása halogénezett szénhidrogének bontásában nagyobb, mint az egyes alkotóké külön-külön. A Cr₂O₃-on 700 K-en 40 %-os, a ZrO₂-on 93 %-os, míg ezek keverékén 100 %-os a HCFC-22 (CHClF₂) konverziója²⁶. Ezen keverénoxidok igen lassan dezaktiválódnak, 50 órás reakció után is szinte változatlan az aktivitásuk. Kimutatható, hogy azon biner oxidok hatásosak, amelyeknek viszonylag nagy a felületük és erős Brönsted-savas centrumokkal rendelkeznek.

Igen elterjedt katalizátorok a különböző hordozóra felvitt nemesfémek. Az egyik leggyakrabban alkalmazott ilyen anyag az aktív szén felületére felvitt Pd vagy Pt. Ezen katalizátoroknak igen jó hidrogénező tulajdonságaik vannak. Mivel a klórozott, fluorozott szénhidrogénekben a C–Cl kötés energiája kisebb, mint a C–F kötésé²⁷, hidrogénezéskor a klórt lehet eltávolítani. Mint az előző fejezetben már említettük, a hidrogént tartalmazó halogénezett szénhidrogének, de ezek közül is leginkább a fluortartalmú szénhidrogének (HFC-k) a legalkalmasabbak arra, hogy a legtöbb felhasználási területen helyettesítsék a hidrogént nem tartalmazó freonokat. Kimutatható, hogy az aktív szén felületére vitt Pd/Pt jó katalizátora a CFC-12→HFC-32 átalakulásnak²⁸. A reakciókörülmények optimalizálásával a CFC-12 konverziója elérheti a 100 %-ot, a HFC-32-re vonatkoztatott szelektivitás pedig a 85 %-ot. Az ilyen jellegű

felületi reakciók értelmezését először Coq és munkatársai adták meg²⁹, amelyben egy bonyolult adszorpciós-deszorpciós reakciósort vázoltak fel. Ezzel szemben Wiersma és munkatársai²⁸ szerint az átalakulás ennél lényegesen egyszerűbben írható le. Az első lépésben a CCl_2F_2 molekula egy Cl lehasadásával adszorbeálódik a felületen, majd ezt követi egy gyors lépésben a CF_2 felületi termék kialakulása. Ez reagálva a H_2 -nel deszorbeálódhat a felületről HFC-32-t képezve. Természetesen a felületi termékek minden köztes állapotban reagálhatnak a szintén adszorbeálódott H_2 -nel, tehát a CClF_2 -ből HCFC-22 (CHClF_2) képződhet, míg a CF_2 -ből további halogénvesztéssel és hidrogén felvételével metán keletkezhet.

Ha megváltoztatjuk a hordozót, akkor megváltozik a katalizátor aktivitása is. Ha alumínium-oxidra, illetve titán-dioxidra felvitt Pd esetén összehasonlítjuk a két katalizátor aktivitását a halogénezett metán-származékok bontásában, akkor azt tapasztalhatjuk, hogy egyrészt teljesen más mechanizmus szerint játszódik le a bontás, másrészt a titán-dioxidon sokkal alacsonyabb hőmérséklet is elegendő a megfelelő konverzió eléréséhez³⁰.

Inkább elméleti érdekességgént említhetjük meg a kobalt-oxidra (Co_3O_4) felvitt arany katalizátort, amely igen jó hatásfokkal alkalmazható a diklór-metán bontásában³¹. A konverzió, ami viszonylag tág tartományban (0,2-10 tömeg %) független a felvitt arany mennyiségétől, már alacsony hőmérsékleten (500 K) 90 % fölött van, a katalizátor aktivitása pedig 150 óra után sem csökken. Mivel a kobalt-oxid katalitikus hatása a reakcióban elhanyagolható, a felvitt arannak bizonyíthatóan fontos szerepe van a katalitikus hatásban.

A fluorozott alumínium-oxid és az alumínium-fluorid igen hatásos katalizátora a klórtartalmú szénhidrogének heterogén fázisú Cl/F cseréjének. Az is jól ismert, hogy egyéb fémionok hozzáadásával a katalitikus aktivitás és a katalizátor élettartama növelhető^{32,33}. A szerzők a katalizátor előállításakor bázikus Al-acetátot oldottak fel HF-ban, majd ezt követően adtak hozzá króm- vagy magnézium-sót. Kalcinálás után vizsgálták az előállított minták fizikai-kémiai tulajdonságait. Azt tapasztalták, hogy a savasságnak fontos szerepe van a reakcióban, a felület nagyságának változása viszont nem befolyásolja szignifikánsan a katalitikus aktivitást. Érdekes az, hogy a Cr^{3+} -ionok és a Mg^{2+} -ionok különböző mechanizmus szerint módosítják az alumínium-oxid alaprácsot. Króm bevitelével a Cr^{3+} -ionok erős polarizáló ereje miatt az Al_2O_3 rács Brönsted-savas centrumainak erőssége nő, míg magnézium bevitele esetén az Al_2O_3 rácsban hibahelyek jönnek létre, amelyek Lewis-savas centrumként viselkednek.

A zeolitok, mint jó adszorbensek és katalizátorok, szintén alkalmasak lehetnek a halogénezett szénhidrogének elbontására. CFC-12 adszorpcióját elméleti (molekuláris dinamikai számítások, NMR szimuláció) és kísérleti módszerekkel tanulmányozva CsNaY-FAU zeoliton Mizukami arra a következtetésre jutott, hogy az adszorpció nem írható le a normál Langmuir típusú adszorpciós egyenlettel. Alacsony nyomáson a CFC-12 szelektíven a Cs^+ -ionon kötődik meg, míg magasabb nyomásokon a CFC-12 aggregációja következik be a zeolit nagyüregében³⁴. A kérdéssel szintén foglalkozó Kobayashi³⁵ szerint az adszorpciós izoterma legpontosabban a Hill-egyenlettel³⁶ írható le.

A különböző ionokkal ioncserélt HY, NaY, CoY faujazit típusú zeolitokon a klórozott szénhidrogének jó hatékonysággal bonthatók el^{37,38}. Ezek közül is a CoY-FAU mutatta a legjobb aktivitást a metilén-klorid és a szén-tetraklorid bontásában. Kimutatták, hogy a szén-tetraklorid oxidációja esetén átmeneti terméként foszgen keletkezik, ami metilén-klorid esetén nem tapasztalható. A reakció mechanizmusáról elmondható, hogy az első lépés mindkét esetben a reaktánsmolekula megkötődése egy Brönsted-savas centrumon, amit az in situ FT-IR spektrumokban jól mutat az OH-



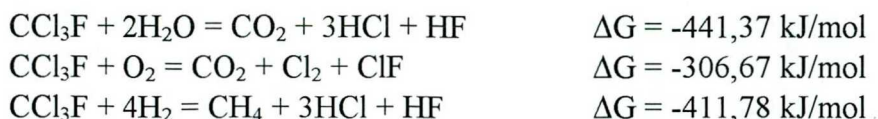
tartomány irreverzibilis megváltozása, majd ezt követi egy molekula HCl kilépése. Metilén-klorid esetén feltételezhető egy igen instabil [HCOCl] átmeneti termék keletkezése³⁹, ami HCl-ra és CO-ra bomlik. Az infravörös spektrumokban ezt az átmeneti terméket 1790 cm⁻¹-nél azonosították. Szén-tetraklorid esetén az átmeneti termékként képződött foszgén tovább reagál a zeolitráccsal és a szerzők feltételezése szerint [COCl⁺] képződik. Ez a halo-karbonil kation alacsony hőmérsékleten folyadékfázisban foszgénből SbF₅/SO₂ClF hozzáadásával állítható elő és NMR spektroszkópiával kimutatható⁴⁰.

A szén-tetraklorid és a metilén-klorid Y-FAU zeolitokon történt bontásában a konverzió 700 K fölött eléri a 100 %-ot, azonban a zeolit nagyon gyorsan dezaktiválódik. A reakcióban keletkező átmeneti termékek reakcióba lépnek a zeolitrács oxigénjével, ezzel csökkentve annak kristályosságát egészen odáig, hogy a rács összeomlik⁴¹.

CFC-11 és CFC-12 katalitikus oxidációját vizsgálva HY-, CoY-, CrY- és CeY-FAU zeolitokon az előzőekhez hasonló eredményeket kaptak⁴². A kezdeti oxidációs aktivitás és szelektivitás megfelelő volt, de a katalizátorok dezaktiválódása ezen esetekben is fellépett. A CFC-11 konverziója már 500 K hőmérsékleten 90 % fölött volt, míg a CFC-12 ennél csak kb. 100 K-el magasabb hőmérsékleten bomlott el CO-ra, CO₂-ra, Cl₂-ra és HCl-ra. Ez azzal magyarázható, hogy a C–F kötés sokkal stabilabb, mint a C–Cl. Mind a CFC-11-ből, mind a CFC-12-ből keletkezett átmeneti termékként foszgén, CCl₄ és egyéb freonok.

A CFC-11 és CFC-12 oxidatív bontásával kapcsolatban Karmakar és munkatársai összehasonlító méréseket végeztek annak kiderítésére, hogy milyen hasonlóságok és milyen különbségek vannak a HY-FAU és a CrY-FAU zeolitok katalitikus tulajdonságaiban⁴³. A reakcióidő függvényében vizsgálták a két zeolit katalitikus aktivitását, szelektivitását, a felület nagyságát és ezzel kristályosságát, valamint a savasságukat. Azt tapasztalták, hogy a HY-FAU minta sokkal nagyobb mértékben dezaktiválódik a reakció során, mint a CrY-FAU. Ez nem meglepő, hiszen azt már korábban is megfigyelték, hogy Cr³⁺- és Al³⁺-kationok ioncsere pozícióba történő becserélésével a faujazit típusú zeolitok stabilabbá válnak⁴⁴. Ez azzal magyarázható, hogy a polivalens kationok, így a Cr³⁺ is, egyszerre több Al-tetraéderhez kapcsolódnak, így a szerkezetet stabilizálják. Feltételezhető az is, hogy a Deacon-reakciót (4HCl + O₂ → 2Cl₂ + 2H₂O) katalizálják a Cr³⁺-ionok, ezzel reprodukálódnak a zeolit savas OH-csoportjai, így kevésbé sérül a zeolitrács. A feltételezést az is alátámasztja, hogy a HY-FAU-val szemben a CrY-FAU zeoliton képződik Cl₂⁴³.

A halogénezett szénhidrogének termikus bontása csak nagyon magas hőmérsékleten valósítható meg, ezért a módszer gyakorlati felhasználása erősen korlátozott. Azonban H₂O, O₂ és H₂ jelenlétében már 1000 K hőmérsékleten lejátszódik a bomlás az alábbi egyenletek alapján⁴⁵:



Ezek alapján Tajima és munkatársai H₂O jelenlétében vizsgálták CCl₄, CFC-11, CFC-12 és CFC-13 bontását HZSM-5, H-MOR és HY-FAU zeolitokon⁴⁶. Itt is azt találták, hogy a reakcióban a kezdeti konverzió megfelelő, de a dezaktiválódás miatt az aktivitás hamar lecsökken. Összefüggést találtak a CCl₄, CCl₃F, CCl₂F₂, CClF₃ sorozatban a C–Cl kötési

energia és a reaktivitás között, ami azt mutatja, hogy a sebességmeghatározó lépés a reakcióban a C–Cl kötés hasadása.

Wylie és munkatársai részletesen vizsgálták Cl_2 , CCl_4 , CFC-11, CFC-12 és HCFC-22 adszorpcióját és reakcióját NaX- és NaY-FAU zeoliton Raman- és Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópiás módszerrel⁴⁷. Klór adszorpciójakor a Raman-spektrumban 507 cm^{-1} -nél találtak egy széles sávot, amelynek a magasabb hullámszámok felé eső oldalán, 543 cm^{-1} -nél volt egy válla. A klórmolekula gázfázisban 556 cm^{-1} -nél mutat Raman-szórást, az 507 cm^{-1} -es sáv pedig a fiziszorbeált klórmolekulára jellemző. Az 507 cm^{-1} -es sáv asszignálása nem egyértelmű, az egyik lehetséges magyarázat szerint az ioncsere pozícióban lévő kationhoz kapcsolódó klórmolekulához rendelhető. Ismert, hogy a halogén felületi reakciójából keletkező hidrogén-halogenidek dealuminálják a zeolitot. Az így létrejövő Si–O⁻ hibahely jól azonosítható az infravörös spektrumban 930 cm^{-1} hullámszámnál megjelenő sávként⁴⁸.

Szisztematikus vizsgálatokkal kimutatható, hogy a CFC-11, CFC-12 és HCFC-22 freonok a zeolit üregeiben fiziszorbeálódnak, erre utal a kismértékű ($1\text{--}6\text{ cm}^{-1}$) eltolódás a folyadékfázisú spektrumokhoz képest. Kimutatható, hogy a HCFC-22 kismértékben már szobahőmérsékleten bomlik, míg a CFC-11 és CFC-12 csak magasabb hőmérsékleteken reagál. A bomlás követésére megfelelő indikátornak tűnik a Raman spektrumban 507 cm^{-1} -nél megjelenő sáv, amelynek intenzitása egyenesen arányos az adszorbátum és a zeolitrács közötti reakció mértékével.

Számos dolgozatban leírták, hogy a reaktor, vagy az *in situ* cella hidegebb részein magasabb hőmérsékletű reakció során verődék formájában AlCl_3 jelent meg^{42,48,49}, ami azzal magyarázható, hogy a dealuminálódás során keletkező AlCl_3 viszonylag alacsony hőmérsékleten, 471 K -en szublimál.

Burdeniuc és Crabtree egy teljesen új módszert javasol a klórozott-fluorozott szénhidrogének megsemmisítésére⁵⁰. Vizsgálataik szerint nátrium-oxalát 550 K hőmérsékleten reakcióba lép a freonokkal, miközben sztöchiometrikus mennyiségű NaF, NaCl, CO_2 és szén képződik. Gyakorlati szempontból problémát jelent azonban a keletkezett sókeverék hasznosíthatósága vagy elhelyezése. A NaF felhasználható lenne ugyan az Al-gyártásban, de kizárólag NaCl mentes formában. Ha a NaCl és a NaF elválasztását nem lehet tökéletesen megoldani, akkor ezzel az eljárással nem oldjuk meg a freonok okozta levegőszennyezés problémáját, csak átalakítjuk azt.

2.4. Dealuminálás

A zeolitok vázszerkezetét meghatározó Si/Al arány változtatása hatékony módszer az adszorpciós és katalitikus tulajdonságok szabályozására. Például a zeolitkatalizátorok savasságát és ezzel aktivitásukat, szelektivitásukat és stabilitásukat lehet módosítani ily módon. A nagyobb Si/Al arány a vázban kisebb savcentrum-sűrűséget eredményez, azonban ezáltal a savcentrumok erőssége növekszik.

A nagyobb Si/Al arányú zeolitok közvetlen szintézissel, ill. egy adott zeolit Al-tartalmának csökkentésével állíthatók elő. Ez utóbbi módszert nevezzük dealuminálásnak, az első ezzel foglalkozó közlemény Barrer nevéhez fűződik⁵¹. Azóta számtalan publikáció és jónéhány összefoglaló munka jelent meg ebben a témakörben.

Scherzer szerint⁵² a dealumináló módszerek három nagy csoportba oszthatók:

- termikus vagy hidrotermális dealuminálás,
- kémiai dealuminálás,
- a két módszer kombinációja.

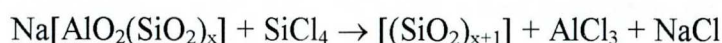
A termikus módszer lényege, hogy NH_4^+ -ioncserét követően a zeolitot vízgőz jelenlétében hevítjük általában 773 K fölött. Az eljárás során az Al kilép a rácsból, de a zeolitban marad, ún. "extraframework" pozícióban. A folyamat alapja a Si–O–Al kötések hidrolízise. A módszer tipikus példája az ultrastabilizálás⁵³, amellyel a katalitikus krakkolás ma is használt katalizátorát állítják elő.

A kémiai dealuminálás két fő területe az oldatban, ill. a viszonylag magas hőmérsékleten gőzfázisban végrehajtott Al-eltávolítás.

Oldatban ásványi savakkal dealuminálhatók az 5 vagy ennél nagyobb Si/Al aránnyal rendelkező zeolitok, így pl. a mordenit⁵⁴. Egy másik lehetőséget jelent a különböző komplexképzők használata. EDTA alkalmazásával az Y-FAU zeolit Al-tartalmának kb. 50 %-a eltávolítható a kristályosság számottevő csökkenése nélkül⁵⁵. Mások más komplexképzőkkel is próbálkoztak, így például Beaumont és Barthomeuf acetyl-acetonnal és aminosav-származékokkal dealuminált sikerrel Y-FAU zeolitot⁵⁶. Kerr mechanizmust is javasolt a reakcióra⁵⁵, amely magában foglalja a Si–O–Al kötések hidrolízisét, majd azt követően egy oldható komplex létrejöttét a rácsból kilépett Al és az EDTA között.

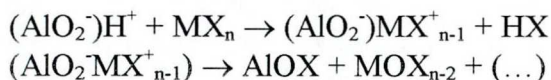
Breck és Skeels publikálta és szabadalmaztatta azt az eljárást, amelynek lényege, hogy $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ vizes oldata felhasználható dealuminálásra^{57,58}. A módszer első lépésében az alumínium a fluorid-ionnal komplexet képezve kilép a rácsból, ezt követően pedig az $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ hidrolízise során keletkező Si-vegyület belép az Al helyére. Fontos, hogy az Al-eltávolítás sebessége ne legyen sokkal nagyobb, mint a Si-beépülés sebessége, mert különben a rács összeomlik. A kísérleti körülményeknek (reakcióidő, hőmérséklet, reaktánsok aránya, stb.) a termék minőségére (dealumináltság, kristályosság, stb.) gyakorolt hatását Garrolon és munkatársai vizsgálták részletesen⁵⁹.

Beyer és Belenykaja számolt be először Y-FAU zeolit SiCl_4 gőzzel történő dealuminálásáról⁶⁰. A módszer nagy előnye, hogy az AlCl_3 -gőz formájában távozó Al helyére beépül a SiCl_4 -ből származó Si, így nagymértékű dealuminálás hajtható végre a kristályosság számottevő csökkenése nélkül. A reakció az alábbi bruttó reakcióegyenlettel írható le:



A kísérleti körülmények pontosításával biztosítható a dealuminált Y-FAU zeolit minél nagyobb kristályossága és az eljárás reprodukálhatósága⁶¹.

Fejes és munkatársai egy másik eljárást dolgoztak ki zeolit dealuminálására^{62,63,64}. A módszer lényege, hogy számos illékony, halogéntartalmú reagenssel megfelelő hőmérsékleten reagáltatva a zeolitokat kisebb-nagyobb mértékű dealuminálódás érhető el. A mechanizmus lényegét a következő reakciók mutatják:



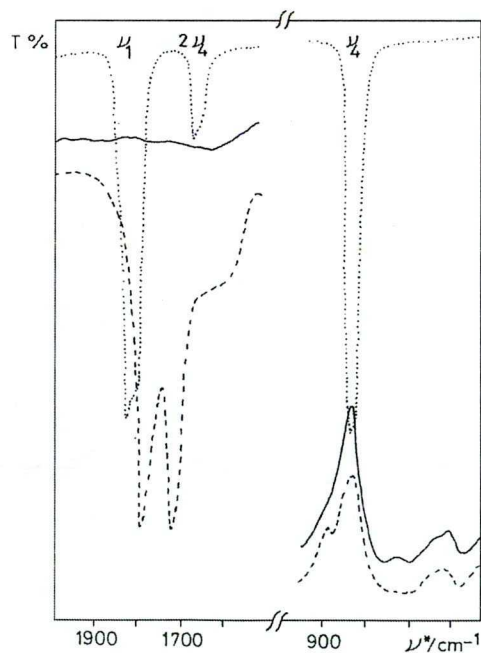
ahol M közelebbről nem meghatározott, X valamilyen halogén, az (...) szimbólum pedig az Al távoztával a rácsban kialakult hibahelyet, az un. fészket jelöli. NaX zeolit esetében pl. nitrozil-kloriddal⁶⁵, mordenit esetén foszgénnel ill. szén-monoxid és klór elegyével⁶⁶ sikerült dealuminálást végrehajtani.

A termikus dealuminálás során a rácsból kilépő Al a zeolitban marad. Ez az un. "extra-framework" alumínium kémiai kezeléssel eltávolítható a zeolitból. Ezt a kétlépéses eljárást nevezzük kombinált dealuminálásnak. Az első lépés megegyezik a termikus eljárásnál már leírtakkal. A második lépésben mordenit esetén ásványi savakkal⁶⁷, Y-FAU esetén az ásványi savak^{68,69} mellett bázisokkal⁷⁰, sókkal^{71,72} és komplexképzőkkel⁷³ lehet eltávolítani az alumíniumot a pórusokból. A kétlépéses módszer ciklikus ismétlésével csaknem teljes dealuminálás érhető el^{67,68}.

2.5. Fermi-rezonancia

A Fermi-rezonanciának a névadó által, a CO_2 esetében történt leírása óta⁷⁴ sokan vizsgálták a jelenséget, több utalást találhatunk pl. Herzberg átfogó művében⁷⁵. A jelenség a következőképpen definiálható: ha egy többatomos molekulában két különböző, de azonos szimmetriájú rezgésnek azonos az energiája, rezonancia lép fel. Ez általában egy rezgés (ν_k) és egy másik rezgés felhangja ($2\nu_i$) között jöhet létre. A ν_k alaprezgés intenzitása sokkal nagyobb, mint a $2\nu_i$ felharmónikusé. Ha a rezonancia teljes, a két átmenetnek ugyanaz lesz az intenzitása. A gázállapotú CO_2 esetén az 1337 cm^{-1} hullámszámú nyújtórezgés és hajlítórezgés 1334 cm^{-1} hullámszámú felhangja között lép fel rezonancia, a két új hullámszám pedig 1286 és 1388 cm^{-1} lesz⁷⁶. A jelenséget már más molekulák esetén is megfigyelték⁷⁷.

A gázfázisú foszgén infravörös spektrumában a CCl_2 aszimmetrikus nyújtórezgés 850 cm^{-1} , ennek felhangja 1677 cm^{-1} , a C=O nyújtórezgés pedig 1827 cm^{-1} hullámszámnál jelentkezik. Ezek az azonos szimmetriájú szintek energetikailag távol helyezkednek el egymástól, tehát rezonancia nem alakul ki. Hannus és munkatársai megállapították, hogy a foszgén zeolitokon lejátszódó adszorpciójakor azonnal olyan felületi képződmény alakul ki, amelyben a C=O nyújtórezgés az alacsonyabb, míg a CCl_2 aszimmetrikus nyújtórezgés, és ezzel természetesen a felhangja is, a magasabb hullámszámok felé tolódik, így a két sáv energiája annyira közel kerül egymáshoz, hogy létrejöhet a Fermi-rezonancia⁷⁸. Az 7. ábra mutatja a megfelelő spektrumok részleteivel a foszgén adszorpciójakor bekövetkező CCl_2 (ν_4) ill. C=O (ν_1) rezgések eltolódását és a kialakuló dublettet.

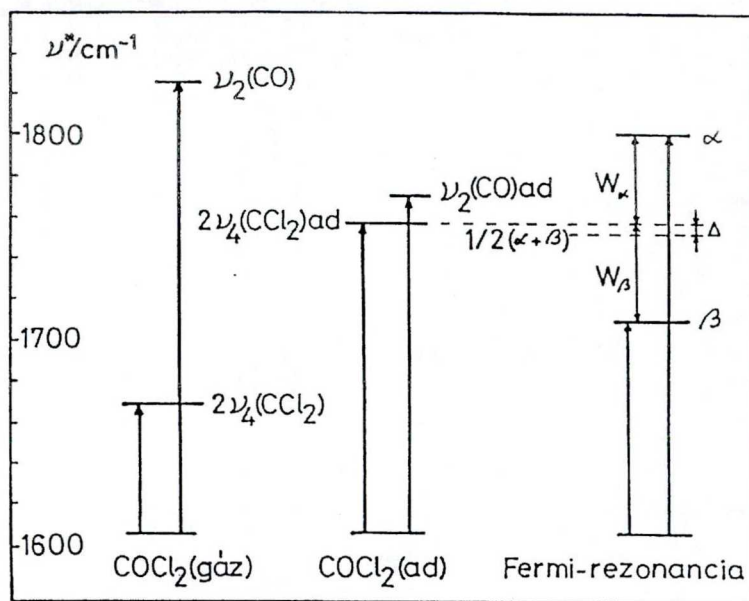


7. ábra

Foszgén adszorpciója NaY-FAU zeoliton

(—) zeolit alapspektruma, (.....) foszgén gázspektruma, (----) adszorbeált foszgén

A **8. ábrán** bemutatott séma illusztrálja a foszgén molekula rezgési energiaszintjeinek eltolódását adszorpció hatására⁷⁹.



8. ábra

A foszgénmolekula rezgési szintjeinek megváltozása adszorpció hatására

Az is ismert, hogy a foszgén egyensúlyi reakcióban képződik szén-monoxidból és klórból. Magas hőmérsékleten döntően klór és szén-monoxid, míg alacsonyabban foszgén található a gázfázisban⁸⁰. Fejes és munkatársai kimutatták, hogy a zeolitok jó katalizátorai a foszgén-képződésnek, amely feltevésük szerint Eley-Rideal mechanizmus szerint játszódik le^{81,82}.

A metil-klorid gázspektrumában is megfigyelhető a Fermi-rezonancia. A metil-klorid esetében a C–H szimmetrikus nyújtórezgés ($\nu_s(\text{CH}_3)$) és a C–H aszimmetrikus deformációs rezgés felhangja ($2\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$) között jön létre a rezonancia⁷⁵. Felmerülhet a kérdés, hogyan változik meg a rezonancia adszorpció esetén. Crowell és munkatársai vizsgálták először a problémát alumínium-oxid felületén¹²⁰ és arra a következtetésre jutottak, hogy a rezonancia adszorbeált fázisban is megmarad, de az energiaszintek közötti kölcsönhatás erőssége csökken. McGee és munkatársai szilícium-dioxid felületén kimutatták azt, hogy metil-halogenidek esetén nemcsak a Fermi-rezonancia helye, hanem a sávok intenzitása is alkalmas a rezonancia erősségének meghatározására¹¹⁹.

3. Célkitűzések

Környezetvédelmi szempontból rendkívül fontos feladat a klórozott-fluorozott szénhidrogének (freonok) megsemmisítése, mivel ezek az ózon koncentrációjának csökkenését (az ózonréteg "elvékonyodását") okozzák a sztratoszférában és szerepet játszhatnak a Föld globális felmelegedésében. Mind a mai napig nem sikerült azonban gazdaságosan működő és káros termékeket nem termelő freon megsemmisítő módszert kidolgozni. Az irodalmi feldolgozásban már rámutattunk, hogy az egyedüli járható útnak a heterogén katalitikus oxidáció tűnik, azonban még nem sikerült olyan katalizátort találni, ami gazdaságosan és szerkezetkárosodás miatt bekövetkező dezaktiválódás nélkül felhasználható lenne ilyen reakcióban.

A megelőző fejezetekben összefoglalt ismeretek alapján megállapítottuk, hogy a halogéntartalmú szénhidrogének katalitikus módszerrel való ártalmatlanításával több kutatócsoport foglalkozik napjainkban is. A katalizátorok között zeolitalapúakat is kipróbáltak és vizsgáltak. Lehetséges felhasználásuk egyik hátránya, hogy az alkalmazott reakciókörülmények között szerkezetük károsodik, amely károsodást a dealuminálódás okozza.

A JATE Alkalmazott Kémiai Tanszékén évtizedek óta foglalkoznak a zeolitok dealuminálásához vezető reakciók kutatásával. A legmélyrehatóbb tapasztalatokat a foszgénrel való dealuminálás részfolyamatairól szerezték. Megállapítható azonban, hogy csak részben vizsgálták a zeolitok ioncsere pozícióiban lévő ionok hatását a foszgén reakciójára. A CCl_4 -dal való dealumináláskor kapott eredményekből arra következtettek, hogy a felületi reakció ugyanolyan köztiterméken keresztül játszódik le, mint foszgén esetén. Ennek az átmeneti terméknek az infravörös spektrumában egy dublett jelentkezett, ami a Fermi-rezonancia megjelenésével magyarázható.

A korábbi eredményekből és tapasztalatokból kiindulva az alkalmazott reaktánsaink körét úgy szélesítettük ki, hogy ezeknek a vizsgálatok során kapott eredményeinkből következtetni tudjunk a halogéntartalmú szénhidrogének és a zeolitok közötti reakciók elemi lépéseire (ezáltal a reakció mechanizmusára), a termékek részvételével végbemenő másodlagos reakciók mibenlétére, és végeredményben választ tudjunk adni a zeolitoknak ilyen reakcióban való szerepére, katalizátorkénti alkalmazhatóságára.

A foszgén, illetve a szén-monoxid/klór gázelegy adszorpciójával kapcsolatosan IR spektroszkópiás vizsgálatokkal azt kívántuk vizsgálni, hogy:

- a CO/Cl_2 arány hogyan befolyásolja a felületi termékek képződését, a Fermi-rezonanciát adó köztitermék megjelenését,
- a zeolit víztartalma hogyan befolyásolja a felületi reakciókat,
- a ^{13}CO alkalmazásával hogyan változnak a Fermi-rezonancia paraméterei,
- a CO/Br_2 gázelegyből milyen felületi termékek jönnek létre, és a spektrumokban megjelenik-e Fermi-rezonancia,
- az oxalil-kloridból zeoliton képződik-e foszgén, ill. olyan átmeneti termék, aminek a spektrumában megjelenik a Fermi-rezonancia,
- milyen spektrális változásokat okoz a reakciótermékek (HCl , CO , CO_2 , Br_2 , Cl_2 , COCl_2) adszorpciója.

Mindezen vizsgálatok célja az volt, hogy pontos képet kapjunk a Fermi-rezonanciát adó köztitermék természetéről, ami azért nélkülözhetetlen, mert elővizsgálataink szerint a jelenség indikátorként használható a foszgén, mint köztitermék megjelenésére.

A CCl_4 és a zeolit közötti reakciók tanulmányozása után alakítottuk ki azt a programot, amelyben a CCl_4 klóratomjait lépésenként fluoratomokra cserélve terveztük vizsgálni az így létrejövő freonok viselkedését, aminek környezetvédelmi jelentősége megkérdőjelezhetetlen. E program keretében célul tűztük ki a:

- CCl_4 , CCl_3F (CFC-11), CCl_2F_2 (CFC-12), CClF_3 (CFC-13) és CF_4 (CFC-14) adszorpciójának IR spektroszkópiás vizsgálatát a zeolit felületén képződő intermedierek és a gázfázisban azonosítható termékek érdekében,
- a zeolit rácsszerkezetében bekövetkező változások tanulmányozását ^{27}Al és ^{29}Si MAS NMR módszerrel,
- CFC-10 $\rightarrow$ CFC-14 sorozat reakcióinak vizsgálatát oxigén jelenlétében különböző zeolitokon.

Ismert, hogy a hidrogént tartalmazó freonok stabilitása kisebb a hidrogént nem tartalmazóakénál, ezért összehasonlító vizsgálatokat terveztünk, hogy tanulmányozzuk:

- a CCl_2F_2 (CFC-12) és a CHClF_2 (HCFC-22) freonok reakcióit különböző zeolitokon,
- IR spektroszkópia felhasználásával az oxigén hatását a felületi termékekre és a bomlás során képződő anyagok minőségére és mennyiségére,
- NMR spektroszkópiás módszerrel a zeolitok szerkezeti változásait.

Ha a CCl_4 klóratomjait lépésenként hidrogénatomokra cseréljük ki, akkor egy másik reaktáns sorozathoz jutunk és így összehasonlíthatjuk a klórmétánok reaktivitását. Ezzel kapcsolatban célul tűztük ki:

- CHCl_3 és CH_2Cl_2 adszorpciójának IR spektroszkópiás vizsgálatát faujazitokon,
- a CH_3Cl adszorpciójának részletes vizsgálatát abból kifolyólag, hogy kiderítsük a molekula gázfázisú IR spektrumában meglévő Fermi-rezonancia paramétereinek adszorpció hatására történő megváltozását,
- metil-jodid, etil-klorid és etil-jodid adszorpciójának vizsgálatát faujazitokon.

Tudjuk, hogy a zeolitok adszorpciós tulajdonságának és reaktivitásának egyik fontos eleme a pórusaik és/vagy csatornáik átmérője, ami befolyásolja egy adott reakcióban a zeolit aktív centrumainak "hozzáférhetőségét", a másik pedig az ioncserepozícióban lévő ion minősége, ami meghatározza többek között a zeolit sav-bázis tulajdonságát. Ezek alapján a kísérletekben alkalmazott zeolitok kiválasztásánál az alábbi szempontokat vettük figyelembe:

- sav-bázis tulajdonság (Brönsted és/vagy Lewis), mint reaktivitást befolyásoló tényező,
- redox-tulajdonság, mint pl. a $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ rendszert tartalmazó zeolitok reaktivitásának oxigén hatására bekövetkező változása,
- különböző pórusméretű zeolitok vizsgálata.

Az előzőekben részletezett célkitűzések megvalósítása során elért eredményeinket foglaltuk össze a disszertáció következő fejezeteiben.

4. A kísérletekben felhasznált anyagok és az alkalmazott módszerek

4.1. Anyagok

A vizsgálataink három szintetikus zeolittípusra, faujazitra, mordenitre és ZSM-5-re terjedtek ki.

NaY-FAU zeolitot és a belőle készített HY-FAU, Na/NaY-FAU, CuY-FAU, CoY-FAU, CrY-FAU valamint MnY-FAU mintákat használtunk. A kiindulási zeolit UOP gyártmányú volt. Ebből a zeolitból 0,1 M-os NH_4Cl oldatban, 350 K-en, háromszori megismételt ioncserével előállított NH_4Y 723 K-en történt hőbontásával kaptuk a HY-FAU mintát. A CuY-FAU-t CuCl_2 , a CoY-FAU-t CoCl_2 , a CrY-FAU-t $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, míg a MnY-FAU mintát MnCl_2 -oldatban történő ioncserével állítottuk elő. A Na/NaY-FAU előállításához NaY-FAU zeolitot kevertünk össze NaN_3 metanolos oldatával. Az oldószer elpárologtatása után a levegőn megszárított minta 1 grammja 3,1 mmol NaN_3 -ot tartalmazott. Ebből a Na/NaY-FAU formát, amely erős bázikus tulajdonságú Na-klasztereket tartalmaz⁸³, *in situ* infravörös cellában 723 K hőmérsékleten vákuumban történt hőkezeléssel kaptuk meg⁸⁴.

A H-mordenitet a kereskedelmi Na-mordenitből (NORTON) állítottuk elő ammonium-sóval végrehajtott ioncsere után, a vizsgálat helyén, hőbontással.

A NaZSM-5 zeolitot a Hamburgi Egyetemen szintetizálták. Ebből a faujazitnál bemutatott módon állítottunk elő CuZSM-5-öt, CoZSM-5-öt és HZSM-5-öt.

A felhasznált HCl , Cl_2 , Br_2 , CO , ^{13}CO , COCl_2 , $\text{C}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$, CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 (CFC-10), CCl_3F (CFC-11), CCl_2F_2 (CFC-12), CClF_3 (CFC-13), CF_4 (CFC-14) és CHClF_2 (HCFC-22) kereskedelmi termékek voltak.

4.2. Módszerek

Infravörös spektroszkópiás módszerrel tanulmányoztuk a zeolitok szerkezetének változásait az adszorpció és a felületi reakció során. A módszerrel a gázfázist is monitorozni tudtuk. A méréseket Mattson Genesis 1. FT-IR spektrométerrel végeztük. Az alkalmazott detektor (LiTaO_3) felbontása 1 cm^{-1} volt, a mérések során 16 scan-t vettünk fel.

Az in situ vizsgálatok során a katalizátormintákból 10 mg/cm^2 vastagságú önhordó lemezeket préseltünk. Az így készített lemezeket egy üveg mintatartóba helyezve az evakuálható és fűthető vákuumcellában kezeltük elő. Az előkezelés két órás evakuálásból állt 723 K -en. A mintát ezután szobahőmérsékletre hűtöttük, majd az alapspektrum regisztrálása után megkezdtük az adszorpciós vizsgálatokat. A zeolitot az adszorbátum jelenlétében különböző hőmérsékleteken kezeltük, majd szobahőmérsékletre történő hűtés után regisztráltuk a spektrumokat. Különböző vizsgálatokat végeztünk annak tisztázására, hogy az oxigén jelenléte hogyan befolyásolja az adszorpciót és a felületi reakciót. A módszer alkalmas az adszorpció és reakció során kialakult átmeneti termékek vizsgálatára.

A KBr-os technikánál 2 mg zeolitot mértünk 200 mg KBr-ba, 1 cm átmérőjű pasztillákat készítettünk és így vettük fel a spektrumokat. Ezzel a módszerrel elsősorban a zeolit vázában a reakció során bekövetkező változásokat lehet vizsgálni.

Korábbi vizsgálatok rámutattak arra, hogy a zeolitok savassága befolyásolja aktivitásukat a freonok bontási reakcióiban, ezért meghatároztuk a felhasznált zeolitok savasságát. Bázikus jellegű molekulák (piridin, CO_2), amelyek a Brönsted és/vagy Lewis centrumokon adszorbeálódva különböző hullámszámoknál elnyelő felületi alakulatokat eredményeznek, felhasználhatók a zeolitok savasságának mérésére. Erre a célra a piridin-adszorpciós technikát alkalmaztuk. A Brönsted-savas centrumokon (a hidrokötésű OH-csoportokkal kapcsolatos centrumok) kötött piridin 1540 cm^{-1} -nél, a Lewis-centrumokon (fémionok vagy rácsból kivált, pozitív töltéssel rendelkező vagy semleges részecskék, pl. Cr^{3+} , AlO^+ , ...) kötött pedig 1450 cm^{-1} -nél mutat abszorpciót, miközben ezek kombinációjából is megjelenik egy sáv 1490 cm^{-1} -nél. A savasság mérése során az aktivált mintákat 10 torr ($1\text{ torr} = 1,33\text{ kPa}$) piridin gőzével egyensúlyoztattuk egy órán keresztül, majd további egy órán át $5 \times 10^{-5}\text{ torr}$ vákuummal evakuáltuk. A felvett spektrumokat az alapspektrummal korrigáltuk, a piridinre jellemző sávokat integráltuk majd elosztottuk a pasztilla tömegével. Az így kapott értékeket tekintettük összehasonlítható adatnak a különböző zeolitok esetén. A módszer és a belőle nyerhető információk alkalmazásának részletes ismertetése a 85. és a 86. közleményben található.

Röntgendiffrakciós mérések segítségével is tanulmányoztuk a zeolitok vázában bekövetkezett változásokat. Vizsgálatainkhoz DRON-3 típusú diffraktométer állt rendelkezésre. Az elporított mintákról $2\theta = 4^\circ - 40^\circ$ szögtartományban vettünk fel diffraktogramokat.

A mágneses magrezonancia⁸⁷ méréseket egy 400 MHz -es (Bruker MSL-400) és egy 200 MHz -es gépen (Bruker MSL-200) végeztük. A ^{23}Na -, ^{27}Al - és ^{29}Si -MAS-NMR (Magic Angle Spinning NMR-spektroszkópia⁸⁸) mérések értékes információkat szolgáltatnak a zeolitrácsnak az adszorpció és a felületi reakciók során bekövetkező változásairól.

A freonok adszorpcióját és reakcióját üvegből készült zárt, sztatikus reaktorban tanulmányoztuk. A reaktorba, amelynek térfogata 15 cm^3 volt, mérésenként $0,6\text{ g}$ zeolitot tettünk és ezt 723 K hőmérsékleten, vákuumban két órán keresztül aktiváltuk. Szobahőmérsékletre való hűtés után 300 torr reaktáns (CCl₄ esetén az anyag relatíve

alacsony gőznyomása miatt 100 torr volt a bemérés) mértünk a reaktorba, ami a zeolit (faujasit) Al-tartalmához (tulajdonképpen az aktív centrumok mennyiségéhez) viszonyítva 10 %-os mennyiséget jelent. A reaktort lezártuk és egy órán keresztül 600 K-en tartottuk. (A NaY-FAU zeolit esetén vizsgáltuk a reakció hőmérséklettől való függését is.) A reakció lejátszódása után a gázfázist egy folyékony N₂-nel hűtött mintatartóba fagyasztottuk át, a zeolitot tartalmazó üvegreaktort pedig N₂ gázzal töltöttük fel a levegő nedvességtartalmának kiküszöbölése céljából, és leforrasztottuk. A mintákat csak közvetlenül a mérések előtt bontottuk fel.

5. Kísérleti eredmények

5.1. Infravörös spektroszkópiás eredmények

5.1.1 Foszgén adszorpciója és reakciója zeolitokon

A foszgén gázfázisú spektrumában a C=O nyújtórezgés 1827 cm^{-1} , a CCl_2 aszimmetrikus nyújtórezgés 851 cm^{-1} , ennek felhangja 1677 cm^{-1} hullámszámnál jelentkezik, a Fermi-rezonancia jelensége nem lép fel.

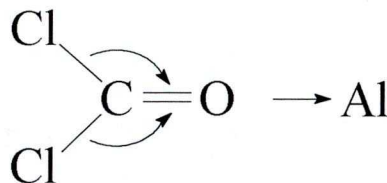
Jones és munkatársa vizsgálták a tetraklór-etilén oldatban kialakuló $\text{AlCl}_3\text{-COCl}_2$ komplexet⁸⁹. Azt találták, hogy a C=O nyújtórezgés az alacsonyabb hullámszámok felé tolódott el ($1818 \rightarrow 1715\text{ cm}^{-1}$), így ez és az általuk 820 cm^{-1} -nél észlelt aszimmetrikus CCl_2 -nyújtórezgés között Fermi-rezonancia jön létre, melyet a spektrumban egy dublett jelez 1658 és 1818 cm^{-1} -nél. Az eltolódást úgy magyarázták, hogy a COCl_2 molekula az oxigénnel kötődik az alumíniumhoz és ezáltal a C=O kötéstávolság növekszik (9. ábra).

A foszgén zeolitokon történő adszorpciója során azonban a C=O nyújtórezgés a kisebb, a CCl_2 aszimmetrikus nyújtórezgés pedig a nagyobb hullámszámok felé tolódik el, tehát létrejöhet a Fermi-rezonancia, amit az infravörös spektrumban az 1720 ill. 1805 cm^{-1} hullámszámoknál megjelenő dublett mutat⁹⁰. Kvantumkémiái számítások azt mutatják, hogy az adszorpció során a foszgénmolekula H-hidas szerkezet kialakulásával a karbonil-csoport oxigénjén keresztül adszorbeálódik a zeoliton. Ennek megfelelően a C=O kötés erőssége csökken, a C–Cl kötésé növekszik, összhangban a spektrális változásokkal⁷⁸.

A Fermi-rezonancia jelensége akkor is megfigyelhető, ha CO/Cl_2 elegyet adszorbeáltatunk zeolitokon⁸¹. Ez azt mutatja, hogy a CO/Cl_2 gázelegyből foszgén keletkezik a felületen. Ahhoz, hogy pontosabb képet kaphassunk a felületen lejátszódó folyamatokról, részletesebben is foglalkoztunk a reakcióval. Vizsgáltuk azt, hogy NaY-FAU zeoliton (i) a CO/Cl_2 elegyben a reaktánsok aránya, sorrendje ill. a zeolit víztartalma hogyan befolyásolja a felületi reakciót, (ii) hogyan változnak meg a Fermi-rezonancia paraméterei ^{13}CO használata esetén, (iii) CO/Br_2 elegy esetén tapasztalunk-e Fermi-rezonanciát⁹¹ és (iv) oxalil-klorid adszorpciója esetén milyen változások következnek be a zeolit felületén és a gázfázisban.

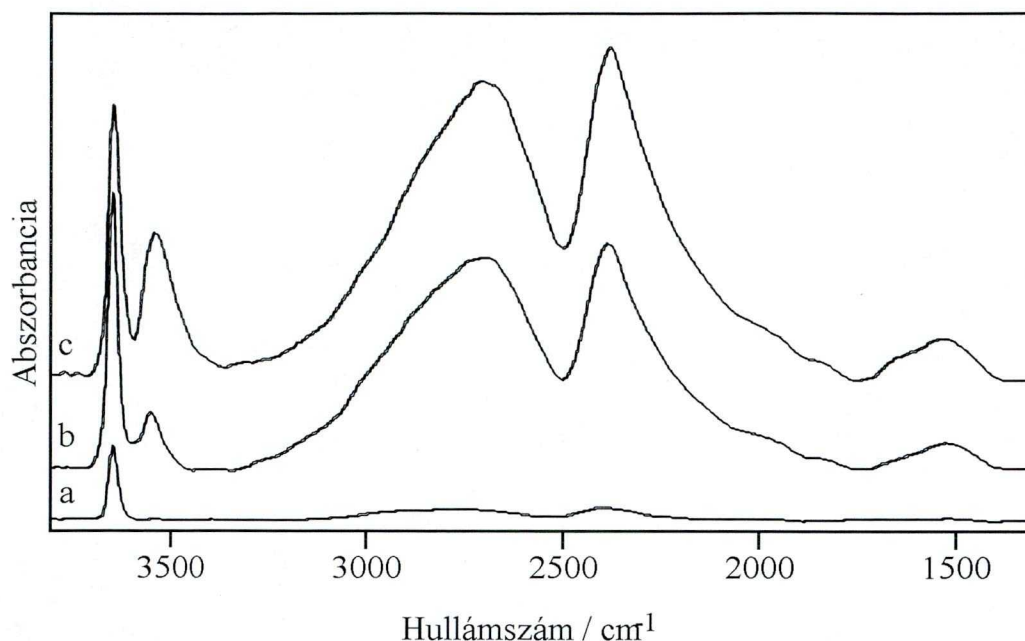
5.1.1.1. Cl_2 adszorpciója NaY-FAU zeoliton

Az 10. ábra mutatja a NaY-FAU zeoliton adszorbeált Cl_2 spektrumait. Az adszorpció után közvetlenül felvett spektrumon egy új sáv látható 3645 cm^{-1} -nél, ami megegyezik a HY-FAU nagyüregében lévő savas jellegű OH-csoportok hullámszámával. A zeolit vázrezgéseinek tartományában az tapasztalható, hogy a $950\text{-}1200$ és a $690\text{-}790\text{ cm}^{-1}$ -es sávok a nagyobb hullámszámok felé tolódnak el, ami egyértelműen a rács dealuminálódására utal. Az adszorpció után 15 ill. 30 perccel felvett spektrumokon a 3645 cm^{-1} -es sáv növekedése mellett további négy új sáv jelenik meg. Egy 3545 cm^{-1} -nél, ami megfelel a HY-FAU szodalit egységében lévő OH-csoportok hullámszámának, és



9. ábra

$\text{COCl}_2\text{-AlCl}_3$ komplex szerkezete



10. ábra

Cl₂ adszorpciója NaY-FAU zeoliton szobahőmérsékleten 2 perc (a), 15 perc (b) és 30 perc (c) elteltével; differenciaspektrumok

három széles sáv 2670-2700, 2370-2400 és 1600-1700 cm⁻¹-es tartományokban. Ez utóbbi három sávot az irodalomban A-B-C triplettnek nevezik⁹².

A spektrumok a következőképpen magyarázhatók. A Cl₂ és a zeolitban lévő H₂O reakciójából HCl keletkezik. Ez ioncsere reakcióba lép a töltéskompenzáló Na⁺-kationnal, így NaCl képződik és OH-csoportok jönnek létre. Mivel a legkönnyebben a nagyüreg érhető el a reaktánsok számára, először itt mennek végbe ezek az átalakulások, a szodalit egységekben csak később alakulnak ki az OH-csoportok (10. ábra b,c spektrum). Az el nem reagáló HCl molekulák H-hidas kölcsönhatásba lépnek az OH-csoportokkal, ezáltal a ν(O-H) nyújtórezgés a kisebb hullámszámok felé tolódik el és a H-hidas szerkezet miatt kiszélesedik.

Ozin és munkatársai szerint⁹³ úgy értelmezhető a jelenség, hogy egy O-H...Cl-H_n jellegű szerkezet alakul ki, amelyben az O-H nyújtórezgéshez (ν_{O-H}) rendelhető a 2670-2700 cm⁻¹-es, a Cl-H_n-hez (ν_{Cl-H}) pedig a 2370-2400 cm⁻¹-es sáv.

Egy másik értelmezési lehetőség a "dupla-minimum" elve. Eszerint az A-B-C triplett az erős H-hidas rendszerben kialakuló semleges X-OH...Y és ionos X-O⁻...HY⁺ szerkezeteknek megfelelő antiszimmetrikus proton-potenciál miatt alakul ki^{94,95}.

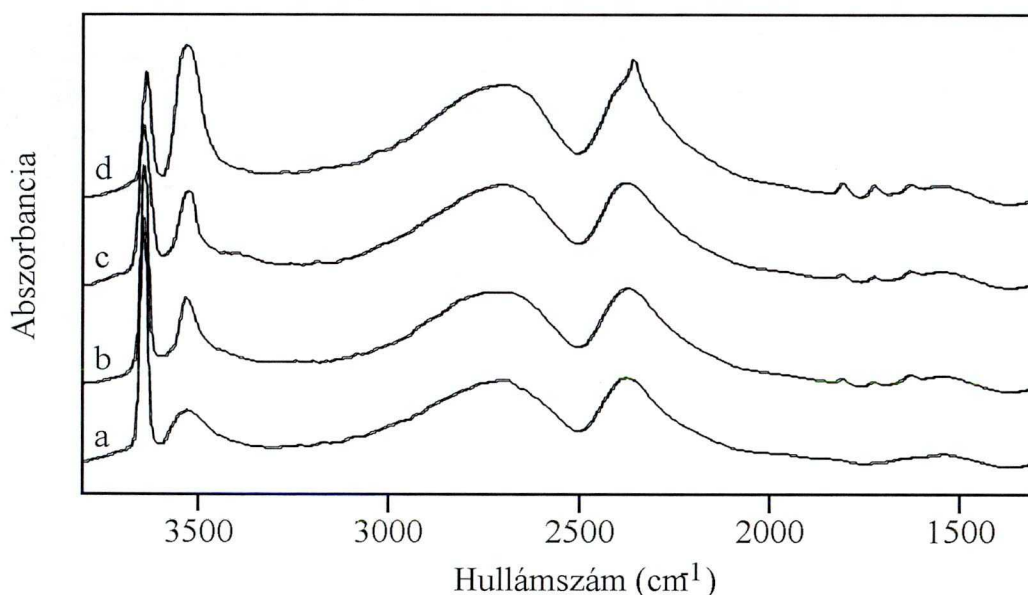
Claydon és Sheppard ettől teljesen eltérő magyarázatot adott az A-B-C triplett megjelenésére⁹⁶. A kialakuló H-hidas szerkezet (O-H...Cl) miatt létrejön egy széles kombinációs sáv⁹⁷ (ν_{OH} ± nν_{O-H...Cl}), a δ_{OH} "in-plane" és γ_{OH} "out-of-plane" deformációs rezgések pedig a nagyobb hullámszámok felé tolódnak el. Ez az eltolódás olyan mértékű, hogy a széles kombinációs sáv és a δ_{OH} ill. γ_{OH} rezgések felhangjai (2δ_{OH} ill. 2γ_{OH}) között Fermi-rezonancia jöhet létre. Evans és Wright kimutatták^{98,99}, hogy egy alaprezgés, ami valamilyen ok miatt kiszélesedik, és egy viszonylag keskeny felhang között létrejövő Fermi-rezonancia esetén a széles sávban egy "transzmissziós ablak" jelenik meg a felhang helyén, tehát a Fermi-rezonancia "minimumként" jelentkezik. Ha a felhang hullámszáma a széles sáv közepére esik (ν_{OH} ± nν_{O-H...Cl} és 2δ_{OH}), akkor két, közel azonos intenzitású

sávra hasítja azt fel (**A** és **B**), ha pedig valamelyik oldalára ($\nu_{\text{OH}} \pm n\nu_{\text{OH}\cdots\text{Cl}}$ és $2\nu_{\text{OH}}$), akkor egy élesebb, "derivált"-típusú sáv jelenik meg (**C**).

A legújabb kísérleti (Zecchina és munkatársai¹⁰⁰) és számítási (van Santen és munkatársai¹⁰¹) eredmények szintén Claydon és Sheppard elméletét igazolják.

5.1.1.2. Cl_2/CO sorrendű adszorpció

Ekvivalens mennyiségű CO-ot adszorbeáltatva a Cl_2 -al borított NaY-FAU zeolitra a Fermi-dublett (1722 és 1804 cm^{-1}) az adszorpció után 20 perccel alakult ki (**11. ábra**). Ezzel párhuzamosan az adszorbeált foszgén CCl_2 aszimmetrikus nyújtórezgése 888 cm^{-1} -nél jelent meg. A sávok intenzitása az időben nőtt, eltolódás nem következett be. Szobahőmérsékletű szívatas hatására az adszorbeált HCl nagyrésze eltávolítható volt a felületről.



11. ábra

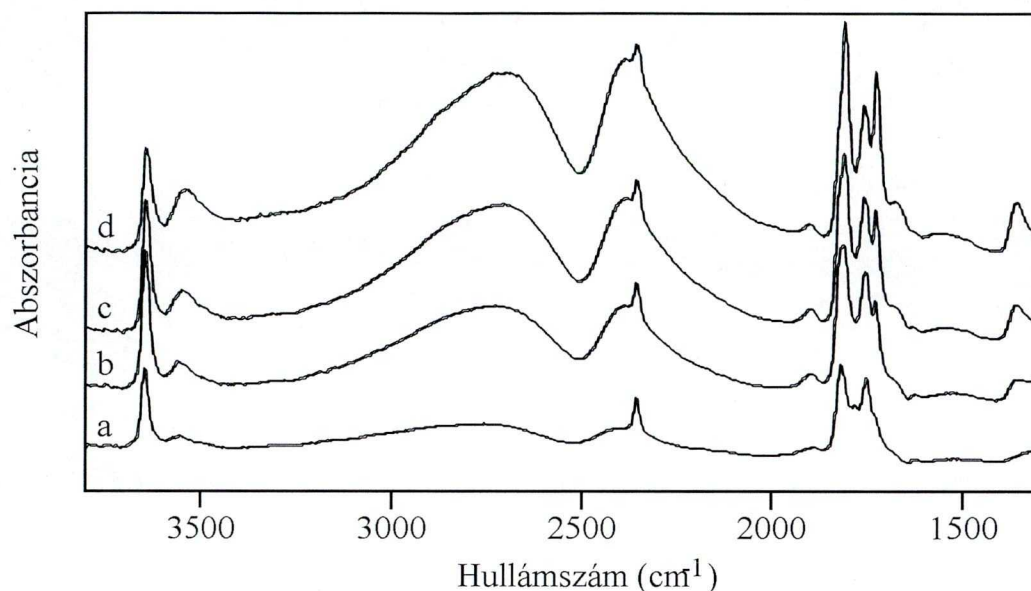
CO és Cl_2 adszorpciója NaY-FAU zeoliton szobahőmérsékleten 2 (a), 20 (b), 60 (c) és 90 perccel (d) az adszorpció után; differenciaspektrumok

5.1.1.3. CO/Cl_2 sorrendű adszorpció

CO adszorpciója esetén a zeolit spektrumában nem tapasztaltunk változásokat.

Ekvivalens mennyiségű Cl_2 -t adszorbeáltatva a CO-dal borított felületre a spektrumban bekövetkezett változásokat a **12. ábra** mutatja. A Cl_2 -adszorpció során már leírt sávok itt is megjelentek és az időben növekedést mutattak. Egy új, éles sáv is megjelent 2353 cm^{-1} -nél, ami az adszorbeált CO_2 -hoz rendelhető. Ez úgy magyarázható, hogy a Cl_2 és az üregekben maradt H_2O molekulák reakciója során nem csak HCl, hanem HOCl is keletkezik, ami az adszorbeálódott CO-ot CO_2 -dá oxidálja. A Cl_2/CO sorrendű adszorpcióval szemben jelentős különbségek mutatkoznak azonban az $1600\text{--}1900\text{ cm}^{-1}$ -es tartományban. A Fermi-dublett és a CCl_2 rezgés itt is megtalálható. Ezek intenzitása az időben növekszik és a kisebb hullámszámok felé tolódnak el $3\text{--}5\text{ cm}^{-1}$ értékkel: $892 \rightarrow 888$, $1727 \rightarrow 1722$ és $1807 \rightarrow 1804\text{ cm}^{-1}$ -re. További sávok figyelhetők meg 1882 ,

1816, 1748 és 1357 cm^{-1} -nél, melyek közül az első három a nagyobb, a negyedik pedig a kisebb hullámszámok felé tolódik el az adszorpció előrehaladtával. Ezek a sávok a CO és a Cl_2 kölcsönhatásából keletkező felületi komplexekhez rendelhetők, pontos asszignációjuk azonban még nem ismert, mivel számos különböző szerkezetű átmeneti termék jöhet létre. Az egyik feltételezés szerint, amelyet infravörös abszorpciós mérések¹⁰² és *ab initio* számítások is alátámasztanak¹⁰³, a CO- és a Cl_2 -molekula kölcsönhatásából különböző lineáris (CO-Cl_2 és OC-Cl_2), T-alakú és parallel szerkezetű gyengén kötött CO-Cl_2 komplexek jöhetnek létre, ennek részletezése azonban nem tárgya vizsgálatainknak.



12. ábra

Cl_2 adszorpciója CO-dal borított NaY-FAU zeolitra szobahőmérsékleten 2 (a), 10 (b), 30 (c) és 90 (d) perccel az adszorpció után; differenciaspektrumok

A gázfázis vizsgálata azt mutatta, hogy a felületi reakcióban foszgén keletkezett és deszorbeálódott a zeolitról.

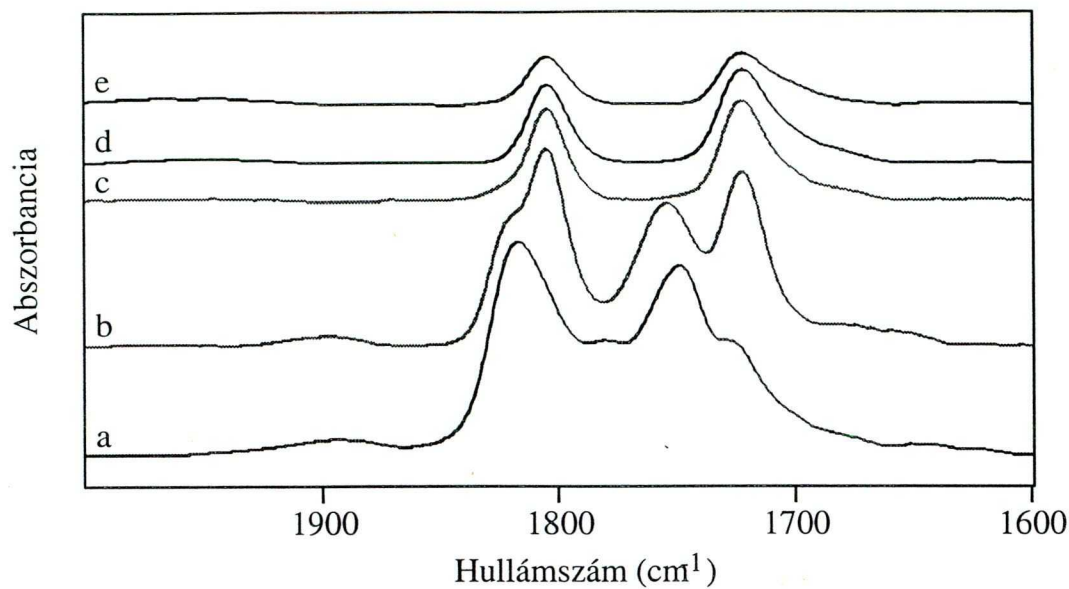
A CO/Cl_2 elegy adszorpcióját követő hőkezelés hatására az adszorbeált foszgén elbomlik, amit a dublett és a CCl_2 rezgés eltűnése mutat, az adszorbeált HCl mennyisége azonban nem változott (**13. ábra**). 500 K hőmérsékleten történt szívattással elérhető volt, hogy deszorbeálódjon a HCl, de a savas jellegű OH-csoportok (3545 és 3645 cm^{-1}) így is megmaradtak.

5.1.1.4. CO ill. Cl_2 felesleg hatása a CO/Cl_2 sorrendű adszorpcióra

CO-felesleg esetén nincs változás a reaktánsok 1:1 arányánál tapasztaltakhoz képest.

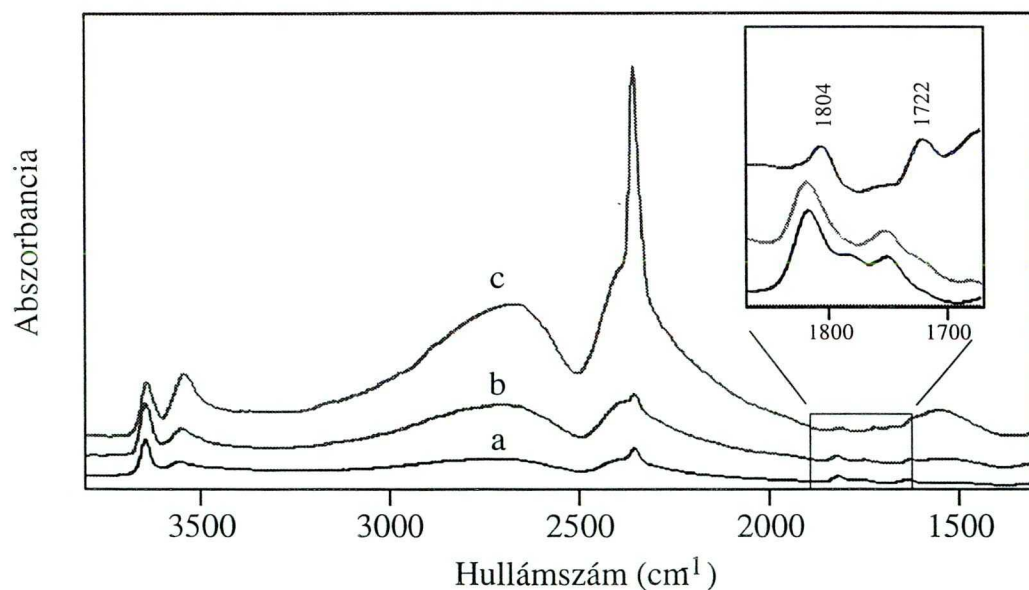
Cl_2 -felesleget alkalmazva az 1900-4000 cm^{-1} tartományban azonos jelenségeket figyelhattunk meg, mint 1:1 aránynál, savas jellegű OH-csoportokra, a HCl adszorpciójára és az adszorbeált CO_2 -ra jellemző sávok jelentek meg a spektrumokban. Különbségek tapasztalhatók azonban az 1600-1900 cm^{-1} tartományban, mint azt a **14. ábra** mutatja. Az adszorpció után közvetlenül három sáv jelenik meg 1827, 1780 és 1751 cm^{-1} -nél, amelyek az idő függvényében csökkennek, majd az adszorpció 30.

percében felvett spektrumon már el is tűnnek. Ezzel párhuzamosan kialakul a Fermi-dublett 1722 és 1804 cm^{-1} -nél.



13. ábra

A CO/Cl₂ elegy adszorpciója NaY-FAU zeoliton szobahőmérsékleten 2 (a) és 90 (b) perc elteltével, majd 400 K (c), 500 K (d) és 600 K (e) hőmérsékleten; differenciaspektrumok



14. ábra

Cl₂ felesleg hatása a CO/Cl₂ adszorpcióra 2 (a), 10 (b) és 30 (c) perccel az adszorpció után; differenciaspektrumok

5.1.1.5. $^{13}\text{CO}/\text{Cl}_2$ elegy adszorpciója

Vizsgáltuk ^{13}CO és Cl_2 együttes adszorpcióját annak meghatározására, hogyan módosulnak a Fermi-rezonancia paraméterei az izotópcseré következtében.

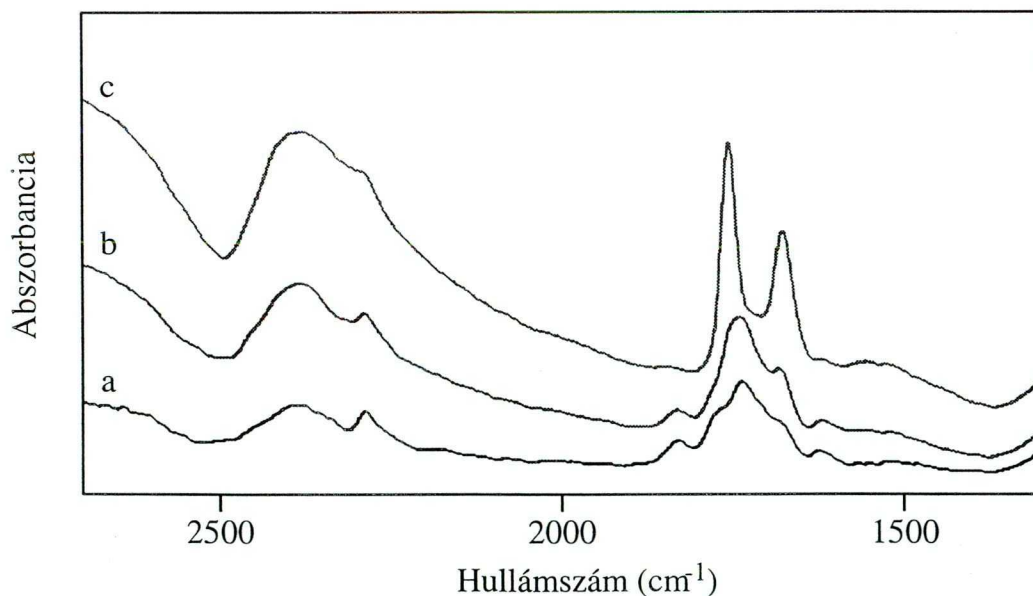
Gázfázisban a CO vegyértékrezgés ^{12}CO esetén 2143 cm^{-1} -nél, ^{13}CO esetén 2095 cm^{-1} -nél jelentkezett. A harmonikus oszcillátor modell szerint:

$$\nu = K \times \mu^{-1/2}, \quad \text{ahol } K = k^{1/2}/2\pi c,$$

a hullámszám fordítottan arányos a redukált tömeg négyzetgyökével¹⁰⁴. A két fajta CO esetén a redukált tömegekből ($^{12}\mu/^{13}\mu$) számolt arány 0,98-nak adódott, ami megegyezett a kísérletileg mért hullámszámok arányával ($^{12}\nu/^{13}\nu$). Ennek megfelelően hasonló eltolódás várható a $^{12}\text{CO}/\text{Cl}_2$ elegyhez viszonyítva a $^{13}\text{CO}/\text{Cl}_2$ elegy adszorpciójakor.

A 15. ábra mutatja a kapott spektrumokat. A Fermi-dublett 1756 és 1677 cm^{-1} -nél, a CCl_2 rezgés pedig 856 cm^{-1} -nél jelent meg. Az adszorbeált $^{13}\text{CO}_2$ -hoz rendelhető sáv 2286 cm^{-1} -nél észlelhető, a $^{12}\text{CO}_2$ -hoz viszonyított eltolódás mértéke jól egyezik a redukált tömegek arányából számíthatóval. Magasabb hullámszámoknál természetesen ebben az esetben is kialakulnak a savas jellegű és a H-hidas kötésben lévő OH-csoportok sávjai.

A felületi reakcióban keletkezett $^{13}\text{COCl}_2$ C=O nyújtórezgése 1785 cm^{-1} -nél, a CCl_2 aszimmetrikus nyújtórezgés pedig 823 cm^{-1} -nél figyelhető meg. A hullámszámok megfelelő eltolódása itt is jól egyezett a számított értékekkel.



15. ábra

$^{13}\text{CO}/\text{Cl}_2$ elegy adszorpciója NaY-FAU zeoliton szobahőmérsékleten 2 (a), 10 (b) és 60 (c) perc elteltével; differenciaspektrumok

Az **2. táblázatban** feltüntettük a számolt Fermi-rezonancia paramétereket. A számításokat a McGee és munkatársai¹¹⁹ által leírt módon végeztük.

2. táblázat
Számított Fermi-rezonancia paraméterek* (cm⁻¹ mértékegységben)

	α	β	Δ	b^2	W_α	W_β	E_α	E_β
¹² COCl ₂ /NaY-FAU	1800	1720	-12	3128	28	-52	1800	1720
¹² CO/Cl ₂ /NaY-FAU	1804	1722	-13	3278	28	-54	1804	1722
¹³ CO/Cl ₂ /NaY-FAU	1756	1677	+5	3108	45	-35	1757	1677

*A két vibrációs sáv energiaszintjei (E_α és E_β) az alábbiak szerint számíthatók:

$$\begin{aligned} E_\alpha &= (2 \times v_5) + W_\alpha \quad \text{és} \quad E_\beta = (2 \times v_5) + W_\beta \\ \text{ahol:} \quad W_\alpha &= \Delta^2 + [\Delta^2/4 + b^2/2]^{1/2}, \quad W_\beta = \Delta^2 - [\Delta^2/4 + b^2/2]^{1/2} \\ \text{és} \quad \Delta &= [(2v_5 + v_1) - (2 \times v_5)], \quad b^2 = ((v_1 - 2v_5) - \Delta^2)/2 \end{aligned}$$

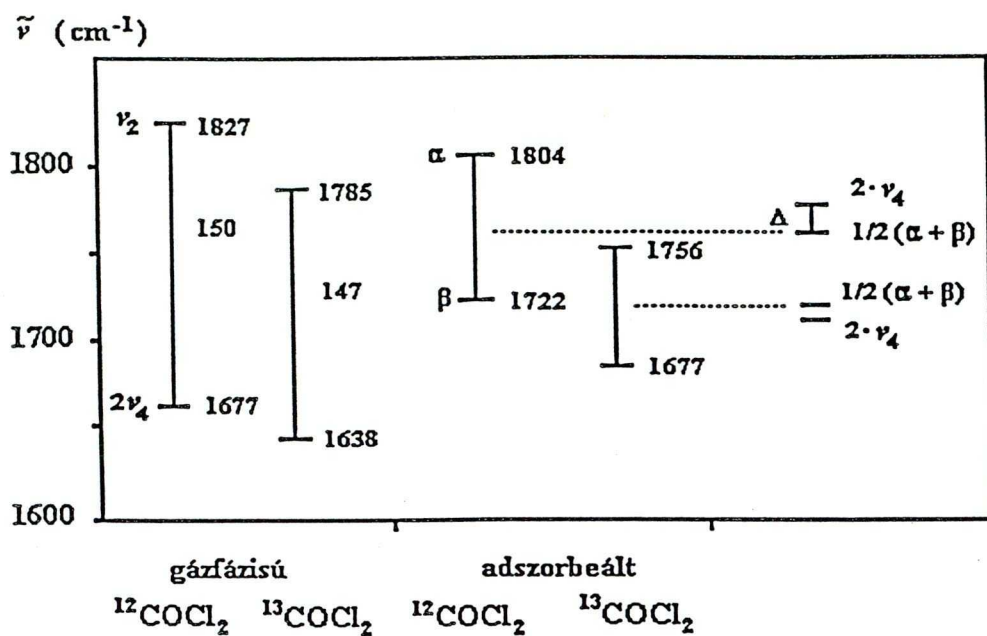
A Δ abszolút értéke jellemző a rezonancia erősségére: minél kisebb ez az érték, annál erősebb a Fermi-rezonancia. A táblázatból kitűnik, hogy ¹²COCl₂ és ¹²CO/Cl₂ gázelegyre közel azonos (Δ értéke -12 ill -13), a ¹³CO/Cl₂ gázelegyre viszont ennél erősebb Fermi-rezonancia jellemző ($\Delta = +5$).

A jelenség magyarázata a sávok ($^{12}\mu/^{13}\mu$)^{1/2} arányban történő eltolódásában keresendő. Mint már láttuk, a hullámszám fordítottan arányos a redukált tömeg négyzetgyökével, tehát mivel $^{12}\mu < ^{13}\mu$, a ¹³C=O és az ehhez tartozó CCl₂ rezgés a kisebb hullámszámok felé tolódik el, de nem egyforma mértékben. Ha kis mértékben is, de már a gázfázisú ¹³COCl₂ spektrumában megfigyelhető, hogy a sávok egymáshoz viszonyított helyzete megváltozik (**16. ábra**), értelemszerűen a nagyobb energiájú szintek energiája nagyobb mértékben csökken, így a C=O és CCl₂ rezgések energiaszintjei közelebb kerülnek egymáshoz. Ez a változás még nem akkora mértékű, hogy gázfázisban kialakuljon a Fermi-rezonancia, adszorpció következtében történő további eltolódás hatására azonban a ¹²CO esetéhez viszonyítva erősebb Fermi-rezonanciát eredményez.

5.1.1.6. CO/Br₂ és Br₂/CO elegy adszorpciója

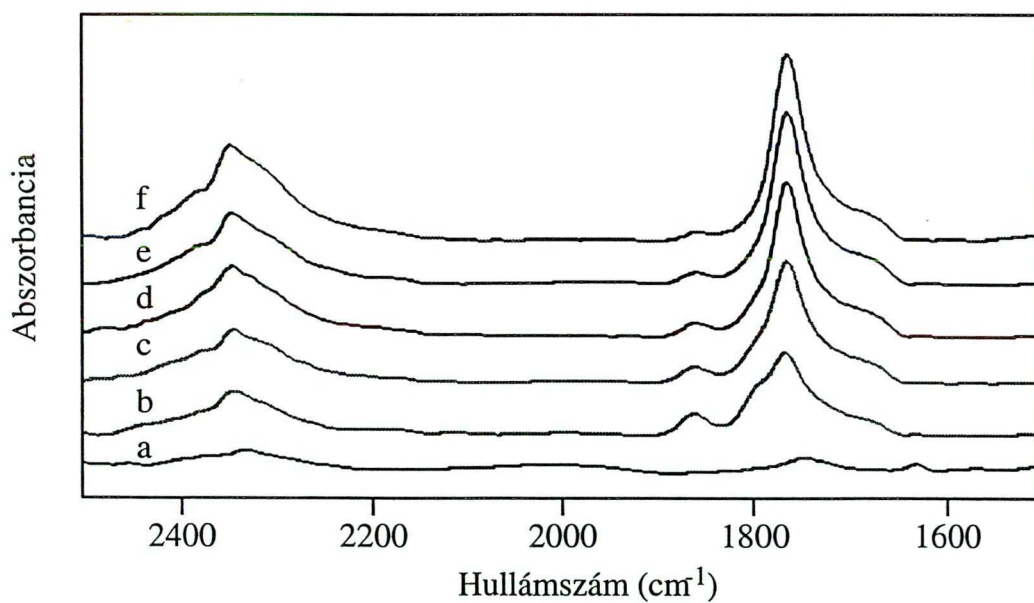
Br₂-adszorpció esetén ugyanazokat a változásokat tapasztaltuk, mint Cl₂-nál, a sávok kialakulása azonban lassabban megy végbe, amit a Br₂-molekula nagyobb átmérőjével és kisebb reakcióképességével magyarázhatunk. A vázrezgések tartományában a HCl-hez képest kisebb mértékű eltolódást regisztráltunk.

Ekvivalens mennyiségű CO-ot adszorbeáltatva a Br₂-mal borított felületre a kapott eredményeket a **17. ábra** mutatja. A spektrumban 1767 cm⁻¹-nél megjelenő sávnak nő, míg az 1863 cm⁻¹-es sávnak csökken az intenzitása az időben. A CO/Cl₂ esethez hasonlóan itt is látható az adszorbeált CO₂ jele 2351 cm⁻¹-nél. A fordított sorrendű adszorpció esetén (CO/Br₂) az előző sávokon kívül 1503 és 1451 cm⁻¹-nél is jelennek meg sávok (**18. ábra**). A gázfázisban mindkét esetben HBr, CO és CO₂ detektálható. A spektrumokból látszik, hogy CO és Br₂ adszorpciójakor a sorrendtől függetlenül nem alakul ki Fermi-rezonanciát mutató felületi képződmény.



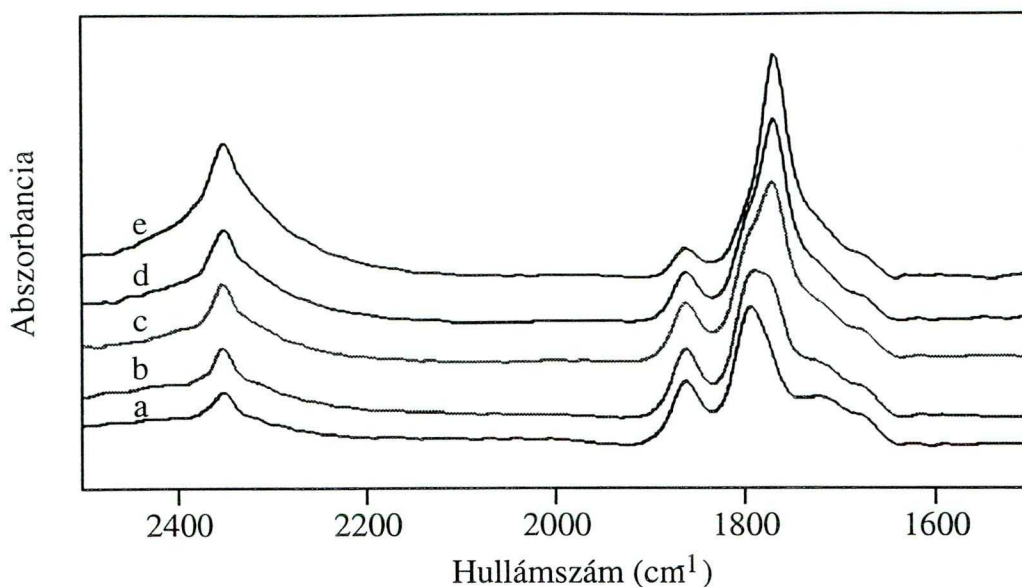
16. ábra

A $^{12}\text{COCl}_2$ és a $^{13}\text{COCl}_2$ rezgési energiaszintjeinek összehasonlítása



17. ábra

Br_2/CO elegy adszorpciója NaY-FAU zeoliton szobahőmérsékleten; Br_2 adszorpciója (a), majd az ezt követő CO adszorpció után közvetlenül (b), ill. 5 (c), 10 (d), 20 (e) és 30 (f) perc elteltével; differenciaspektrumok



18. ábra

CO/Br₂ elegy adszorpciója NaY-FAU zeoliton szobahőmérsékleten adszorpció után közvetlenül (a), ill. 5 (b), 10 (c), 20 (d) és 30 (e) perc elteltével; differenciaspektrumok

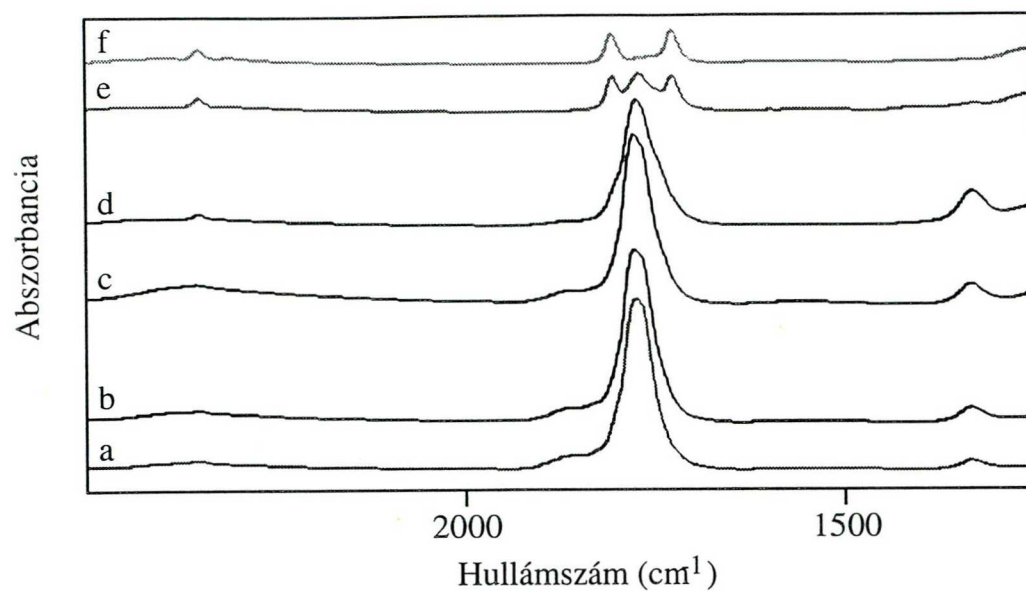
5.1.1.7. Oxalil-klorid - (COCl)₂ - adszorpciója faujazitokon

Az oxalil-klorid NaY-FAU zeoliton történt adszorpciója után felvett spektrumok láthatók a **19. ábrán**. Már szobahőmérsékletű adszorpció esetén megjelenik az adszorbeált oxalil-klorid (1842 cm⁻¹) és CO₂ jele (2353 cm⁻¹), valamint 1331 cm⁻¹-nél egy új, viszonylag széles sáv. Ez az utóbbi megtalálható a CO/Cl₂ elegy adszorpciójakor is, tehát az oxalil-klorid és a CO/Cl₂ elegy felületi megkötődésekor hasonló szerkezet jöhet létre. 500 K hőmérsékleten az oxalil-klorid majdnem teljesen elbomlik a felületen, a foszgénre jellemző dublett (1805 és 1723 cm⁻¹) jelenik meg, 600 K-en pedig teljes az átalakulás. A gázfázisban CO, HCl és COCl₂ detektálható.

CuY-FAU zeoliton már szobahőmérsékleten megjelenik 2138 cm⁻¹-nél a rézhez kötött CO jele^{107,108}, ami magasabb hőmérsékleteken még intenzívebbé válik (**20. ábra**). Az oxalil-klorid bomlása már szobahőmérsékleten megkezdődik, 500 K-en pedig már a foszgénre jellemző Fermi-rezonancia is alig detektálható. A gázfázis a NaY-FAU-hoz hasonlóan CO-t, HCl-t és COCl₂-t tartalmaz.

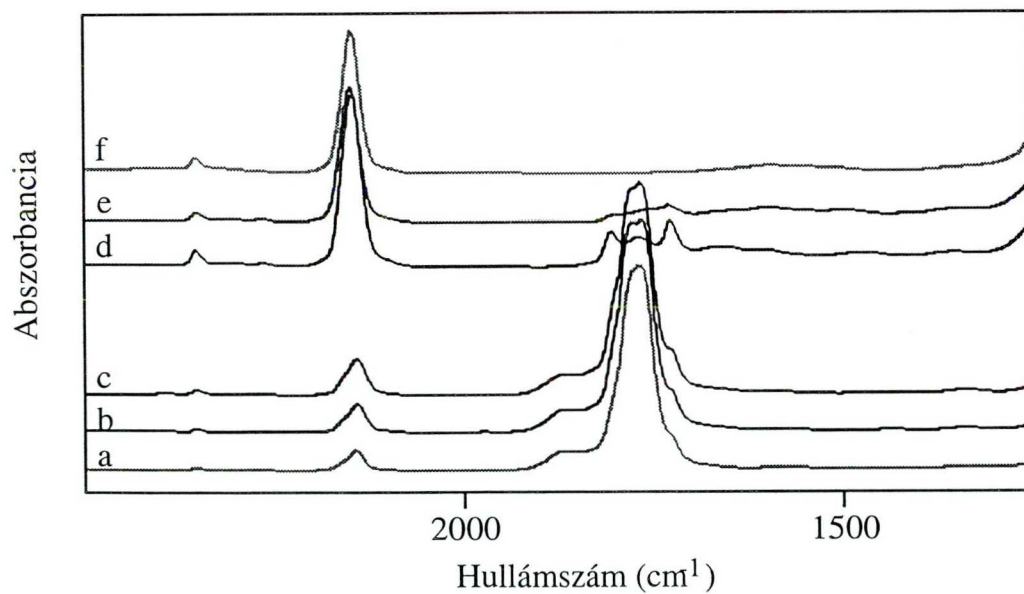
CrY-FAU esetén hasonló változásokat figyeltünk meg.

Oxalil-klorid adszorpciójakor azt tapasztaltuk tehát, hogy az átmenetifém-ion egyrészt katalizálja az oxalil-klorid bomlását, másrészt a Fermi-rezonanciát okozó foszgén-szerű felületi termék stabilitását csökkenti.



19. ábra

Oxalil-klorid adszorpciója NaY-FAU zeoliton szobahőmérsékleten 2 (a), 10 (b) és 30 (c) perc elteltével, majd 400 K (d), 500 K (e) és 600 K (f) hőmérsékleten; differenciaspektrumok



20. ábra

Oxalil-klorid adszorpciója CuY-FAU zeoliton szobahőmérsékleten 2 (a), 10 (b) és 30 (c) perc elteltével, majd 400 K (d), 500 K (e) és 600 K (f) hőmérsékleten; differenciaspektrumok

5.1.1.8. A faujazitokon kialakuló foszfénszerű komplexekre vonatkozó eredmények összefoglalása

Az előző pontokban leírt kísérleti eredmények rövid értelmezése az alábbi pontokban foglalható össze.

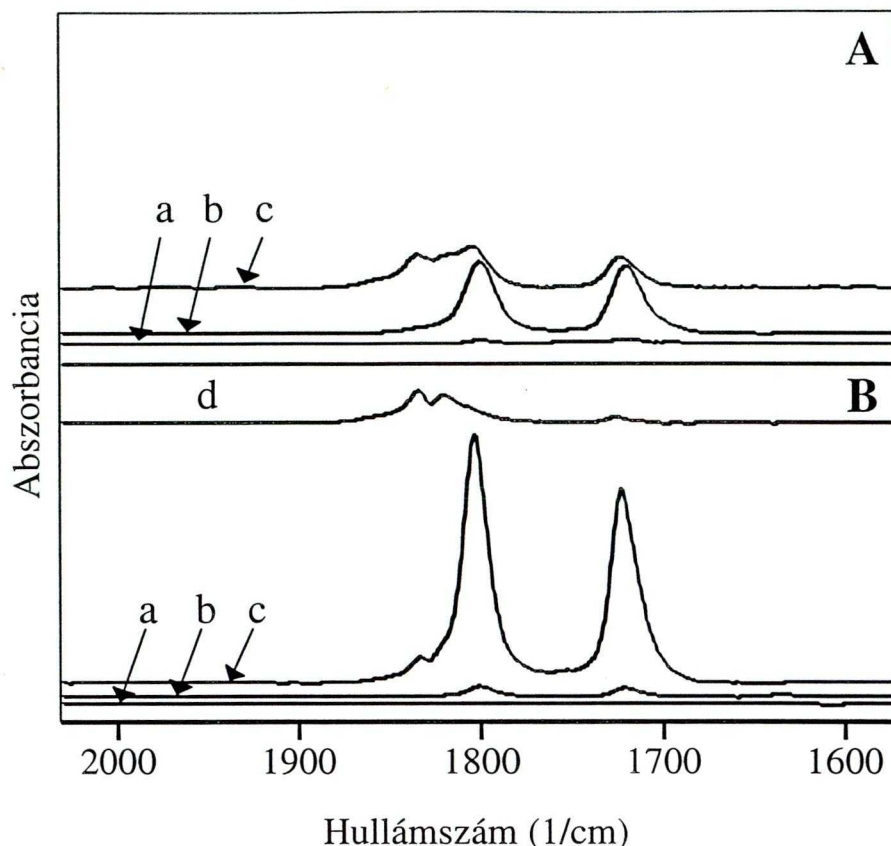
- Értelmeztük a nem teljesen vízmentes NaY-FAU zeoliton a Cl_2 adszorpciójakor bekövetkező spektrális változásokat a Claydon és Sheppard elméletével. A $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ reakcióban képződő HCl egy része lecseréli a zeolit Na^+ -ionjait, a másik része pedig az így képződött, hídszerkezetű OH-csoportokon adszorbeálódik.
- Az 1:1 arányú CO/ Cl_2 gázkeverék esetén a spektrális változások függenek az adszorpció sorrendjétől. A Cl_2 -ral borított felületre CO-ot adszorbeáltatva egyszerű, a vizsgált időintervallumban nem változó, Fermi-dublettet mutató spektrum alakult ki, míg fordított adszorpciós sorrendben a változások összetettek, de a Fermi-rezonancia ebben az esetben is kialakul.
- CO-felesleg esetén a spektrumok hasonlóak az 1:1 aránynál kapottakhoz, míg Cl_2 -felesleget alkalmazva nagy mennyiségű HCl keletkezik, azonban elmondható, hogy mindkét esetben kialakul a Fermi-rezonanciára utaló dublett.
- ^{13}C O-val végzett kísérleteink azt mutatták, hogy az infravörös spektrumban megjelenő sávok a redukált tömegek arányának megfelelően tolódnak el és a Fermi-rezonancia erősödése volt megfigyelhető.
- CO és Br_2 együttes adszorpciójakor nem alakul ki olyan felületi képződmény, amely Fermi-rezonanciát eredményezne. HBr és CO_2 képződése detektálható a gázfázis elemzése során.
- Az oxalil-klorid viselkedése nagyon hasonló volt a foszfénéhez. Átmeneti fémionok katalizálják az oxalil-klorid bomlását és csökkentik a felületi, foszfényszerű köztitermék stabilitását.

5.1.2. Klórozott-fluorozott szénhidrogének adszorpciója és reakciója zeolitokon

5.1.2.1. CCl_4 adszorpciója és reakciója

A folyadékfázisú CCl_4 IR spektrumában 762 és 785 cm^{-1} -nél egy intenzív, közel 1:1 arányú dublett jelentkezik, ami a Fermi-rezonancia egyik legkorábban leírt példája. Ez a rezonancia a $\nu_{\text{as}}(\text{CCl})$ vegyértékrezgés és a $\nu_{\text{s}}(\text{CCl}) + \delta_{\text{as}}(\text{CCl})$ kombinációs rezgés között jön létre. A gázfázisú spektrumban a rezonancia kevésbé kifejezett, a magasabb hullámszámoknál lévő komponens (795 cm^{-1}) jóval erősebb, mint az alacsonyabb hullámszámú (773 cm^{-1}). Ez összhangban van azzal az általános megfigyeléssel, amely szerint a gázfázishoz képest a folyadékfázisban mért eltolódások az aszimmetrikus vegyértékrezgések esetén a legnagyobbak¹⁰⁵.

Na/NaY-FAU zeoliton a CCl_4 csak kis mértékben adszorbeálódott és ennek megfelelően felületi reakció nem játszódott le.



21. ábra

CCl₄ adszorpciója NaY-FAU zeoliton; (A) O₂ nélkül szobahőmérsékleten (a), 400 K-en (b), 500 K-en (c) és 600 K-en (d), (B) O₂ jelenlétében szobahőmérsékleten (a), 400 K-en (b) és 500 K-en (c); differenciaspektrumok

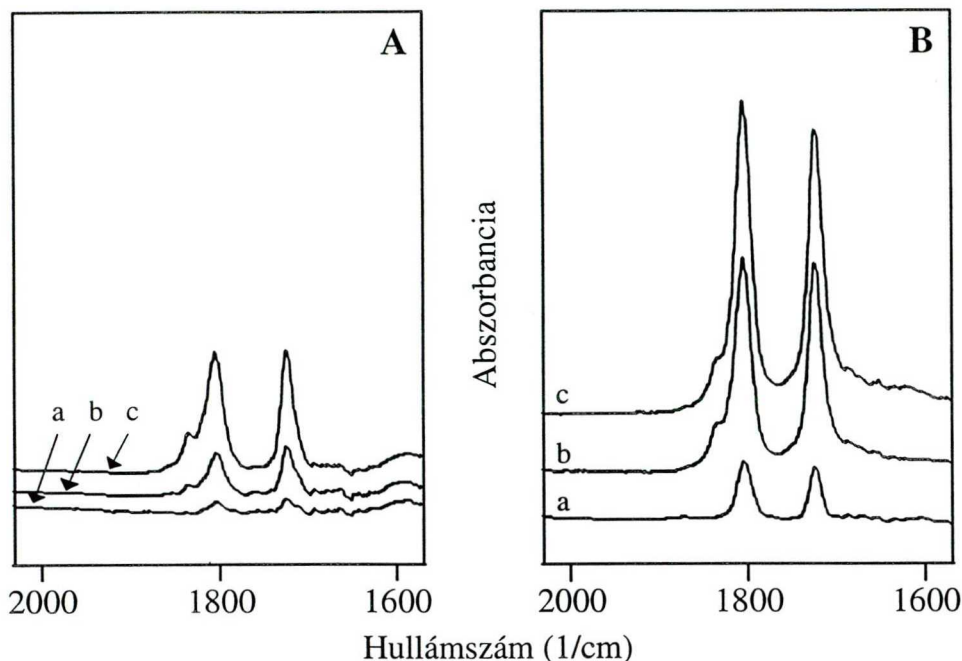
NaY-FAU zeoliton adszorbeált CCl₄ esetén szobahőmérsékleten az 1400-2000 cm⁻¹-es tartományban nem észleltünk változást a kiindulási zeolit spektrumához képest. 400 K hőmérsékleten történt hőkezelés után egy szimmetrikus dublett jelent meg 1720 ill. 1805 cm⁻¹-nél. Magasabb hőmérsékleten a dublett először aszimmetrikussá vált, majd eltűnt (**21/A. ábra**). A gázfázisban sem HCl, sem CO nem volt detektálható.

NaY-FAU zeoliton oxigén jelenlétében adszorbeált CCl₄ esetén a dublett 100 K-el magasabb hőmérsékleten jelent meg és 500 K-en még nem bomlott el (**21/B. ábra**). A gázfázis vizsgálata azt mutatta, hogy oxigén jelenlétében a CCl₄ bomlásakor a foszgén mennyisége kisebb, a CO₂ mennyisége nagyobb volt, mint oxigénmentes körülmények között, és kis mennyiségben CO is keletkezett.

HY-FAU zeoliton adszorbeált CCl₄ esetében az OH-sávok eltolódnak az adszorbens és az adszorbeátum között létrejövő kölcsönhatás miatt. A Fermi-dublett már szobahőmérsékleten megjelenik, 500 K hőmérsékleten aszimmetrikussá válik majd 600 K-en eltűnik. A gázfázisban CO, CO₂, HCl és foszgén mutatható ki.

CrY-FAU zeoliton történt adszorpció során szintén megfigyelhető az OH-sávok eltolódása és ezzel párhuzamosan a Fermi-dublett megjelenése (**22. ábra**). Jól látható, hogy a dublett már szobahőmérsékleten kialakul ebben az esetben is, viszont a NaY-FAU-hoz képest alacsonyabb hőmérsékleten, 500 K-en tűnik el. A gázfázis vizsgálata azt

mutatta, hogy a CCl_4 bomlása a NaY-FAU-nál leírtakhoz képest jobb hatásfokú CrY-FAU-on.



22. ábra

CCl_4 adszorpciója CrY-FAU zeoliton; (A) O_2 nélkül és (B) O_2 jelenlétében szobahőmérsékleten (a), 400 K-en (b) és 500 K-en (c); differenciaspektrumok

5.1.2.2. CFC-11 (CCl_3F) adszorpciója és reakciója

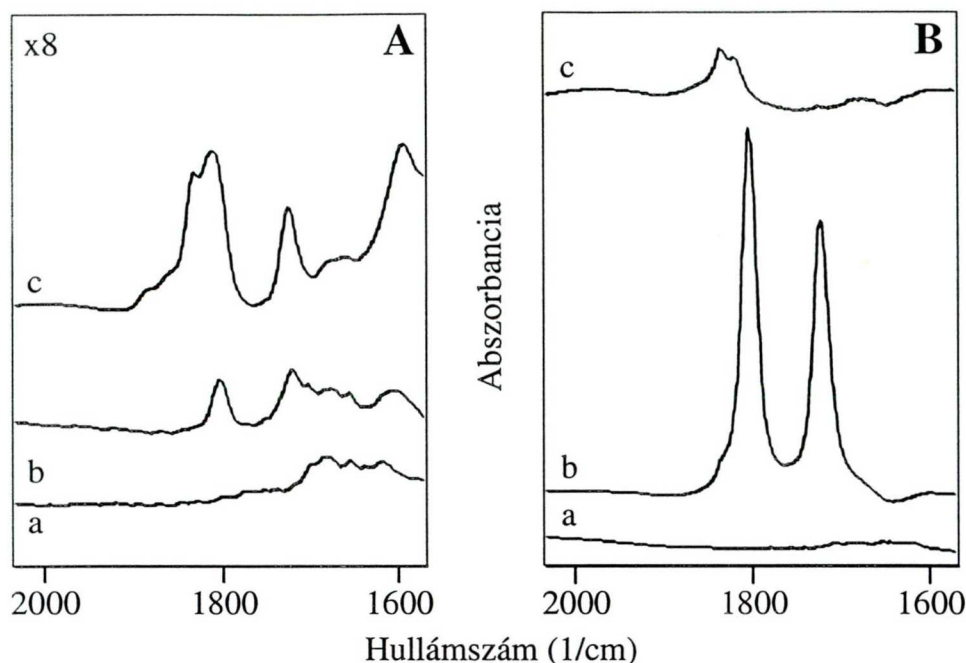
A CFC-11 gázfázisú spektrumában 535, 847 és 1085 cm^{-1} -nél találunk sávokat, amelyek sorrendben a szimmetrikus CCl_3 nyújtó- ($\nu_s(\text{CCl}_3)$), a szimmetrikus CCl_3 deformációs- ($\delta_s(\text{CCl}_3)$) és a C-F nyújtórezgéshez rendelhetők¹⁰⁵.

CFC-11 Na/NaY-FAU zeoliton történt adszorpciójának vizsgálata azt mutatja, hogy a bázikus centrumokat tartalmazó Na/NaY-FAU zeolit a CCl_4 -hoz hasonlóan a CFC-11 bontására sem alkalmas. Szobahőmérsékleten 1616 cm^{-1} -nél megjelenik ugyan egy gyenge sáv, ami a hőmérséklet emelésével növekszik, de ez csak gyenge fiziszorpciós kölcsönhatásra utal. Érdekes különbség az eddig tapasztaltakhoz képest a gázfázisban nagy mennyiségben megjelenő CCl_4 , ami az erős bázikus centrumokon bekövetkező dizmutációs reakciók eredménye⁴².

A HY-FAU zeolit már jóval reakcióképesebbnek bizonyult CFC-11 esetén. Az alapspektrumban 3740, 3650 és 3555 cm^{-1} -nél megjelenő OH-sávok a kisebb hullámszámok felé tolódnak és kiszélesednek azt mutatva, hogy az adszorpció ezeken a centrumokon játszódik le.

A Fermi-dublett megjelenését és megbomlását mutatja a **23. ábra** CFC-11/CoY-FAU és a CFC-11/NaY-FAU rendszerek összehasonlításában. Az átmenetifém-iont tartalmazó zeolit esetében a dublett alacsonyabb hőmérsékleten alakul ki, de alacsonyabb hőmérsékleten el is bomlik. Ezt a különbséget azzal lehet magyarázni, hogy az átmenetifém-ion nagy polarizáló ereje miatt katalizálja a CFC-11 dehalogéneződését és

ezzel a COCl_2 kialakulását, de ezzel párhuzamosan a Fermi-rezonanciát okozó felületi komplex stabilitását csökkenti.



23. ábra

CFC-11 adszorpciója CoY-FAU (A) és NaY-FAY (B) zeoliton szobahőmérsékleten (a), 400 K-en (b) és 500 K-en (c).

Oxigén jelenlétében végzett adszorpciós vizsgálatok azt mutatták, hogy a kialakuló dublett magasabb hőmérsékleten jön létre és magasabb hőmérsékleten bomlik el. Átmenetifém-tartalmú minták esetén kimutathatóan nőtt a bomlás határfoka.

A CFC-11 felületi reakciója révén minden esetben (a Na/NaY-FAU kivételével, ahol a dizmutációs reakció volt a meghatározó) COCl_2 , CO, HCl és némi CO_2 keletkezett. Oxigén jelenlétében kevesebb foszgén keletkezett, a CO és a CO_2 mennyisége viszont több volt, mint oxigénmentes esetben.

5.1.2.3. CFC-12 (CCl_2F_2) és HCFC-22 (CHClF_2) adszorpciója és felületi reakciója zeolitokon

Mint az eddig elmondottakból látszik, a CCl_4 és a CFC-11 adszorpciója és reakciója különböző módosított faujazit típusú zeolitokon végtermékként foszgént is eredményez, az átmeneti termék pedig egy olyan felületi komplex, ami a foszgén adszorpciója esetén már leírt Fermi-rezonanciát mutat. A munka folytatásaként a CFC-12 és a HCFC-22, mint modellvegyületek adszorpcióját és reakcióját vizsgáltuk a felületi komplex kialakulásának és szerkezetének felderítése céljából különböző típusú zeolitokon (faujazit, ZSM-5 és mordenit).

5.1.2.3.1. CFC-12 adszorpciója és reakciója faujazitokon

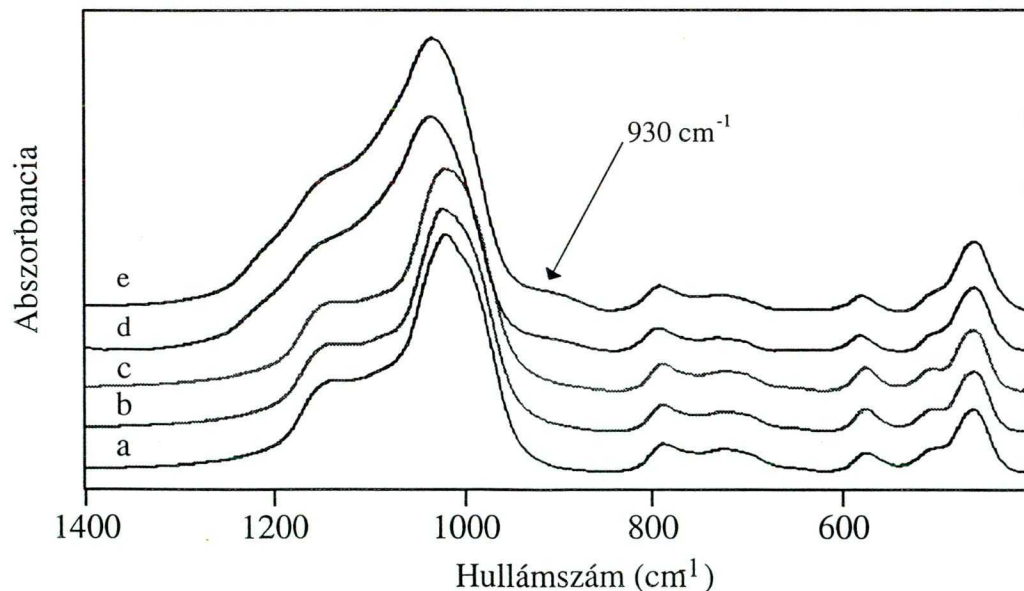
A CFC-12 rezgési sávjainak helyét és asszignációját mutatja a **3. táblázat**.

3. táblázat
A CFC-12 rezgési sávjainak asszignációja

Rezgés	Hullámszám (cm^{-1})	
	Ref. 105	Jelen munka
$2\nu_{\text{as}}(\text{CF}_2)$	2325	2326
$\nu_{\text{as}}(\text{CF}_2)$	1159	1158
$\nu_{\text{s}}(\text{CF}_2)$	1101	1102
$\nu_{\text{as}}(\text{CCl}_2)$	922	921
kombinációs	882	885
$\nu_{\text{s}}(\text{CCl}_2)$	667	668

Na/NaY-FAU zeoliton történt adszorpció után a spektrumokon fiziszorpcióra utaló sávok figyelhetők meg 1434 és 1593 cm^{-1} -nél, magasabb hőmérsékleten pedig további két gyenge sáv jelenik meg 3048 és 3141 cm^{-1} -nél.

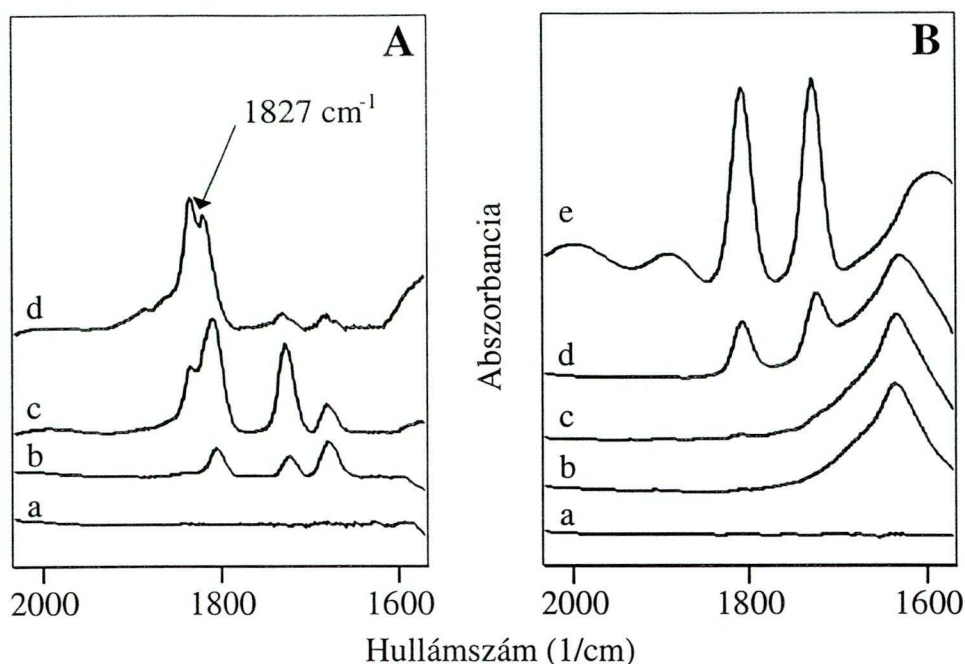
NaY-FAU-on végzett adszorpciós kísérletek azt mutatják, hogy a CCl_4 -hez és a CFC-11-hez hasonlóan a felületen 400 K fölött kialakul a Fermi-rezonancia dublett, a gázfázisban pedig COCl_2 , HCl és CO_2 detektálható. A különböző hőmérsékleteken végzett adszorpciós vizsgálatok után megvizsgáltuk a katalizátor szerkezetét (**24. ábra**). Látható, hogy 500 K -en megjelenik 930 cm^{-1} -nél egy sáv, ami 600 K -en intenzívebbé válik. Korábban már utaltunk arra, hogy a 930 cm^{-1} -es sáv a zeolit dealuminálódása esetén jön létre⁴⁸, tehát valószínű, hogy a CFC-12 felületi reakciója olyan átmeneti termékeken keresztül játszódik le, ami a rács dealuminálódásához, majd összeomlásához vezet.



24. ábra

NaY-FAU zeolit vázrezgés tartománya CFC-12 adszorpciója után; a zeolit alapspektruma (a), CFC-12 adszorpciója 300 K (b), 400 K (c), 500 K (d) és 600 K (e) hőmérsékleten

A **25. ábra** mutatja a CFC-12 adszorpcióját és reakcióját HY-FAU zeoliton O_2 jelenlétében ill. távollétében. A spektrumokból látszik, hogy O_2 jelenlétében a Fermi-dublett magasabb hőmérsékleten alakul ki és a felületen adszorbeált HCl stabilizálódik, az A-B-C triplett magasabb hőmérsékleteken is megmarad (az ábrán nem látszik).



25. ábra

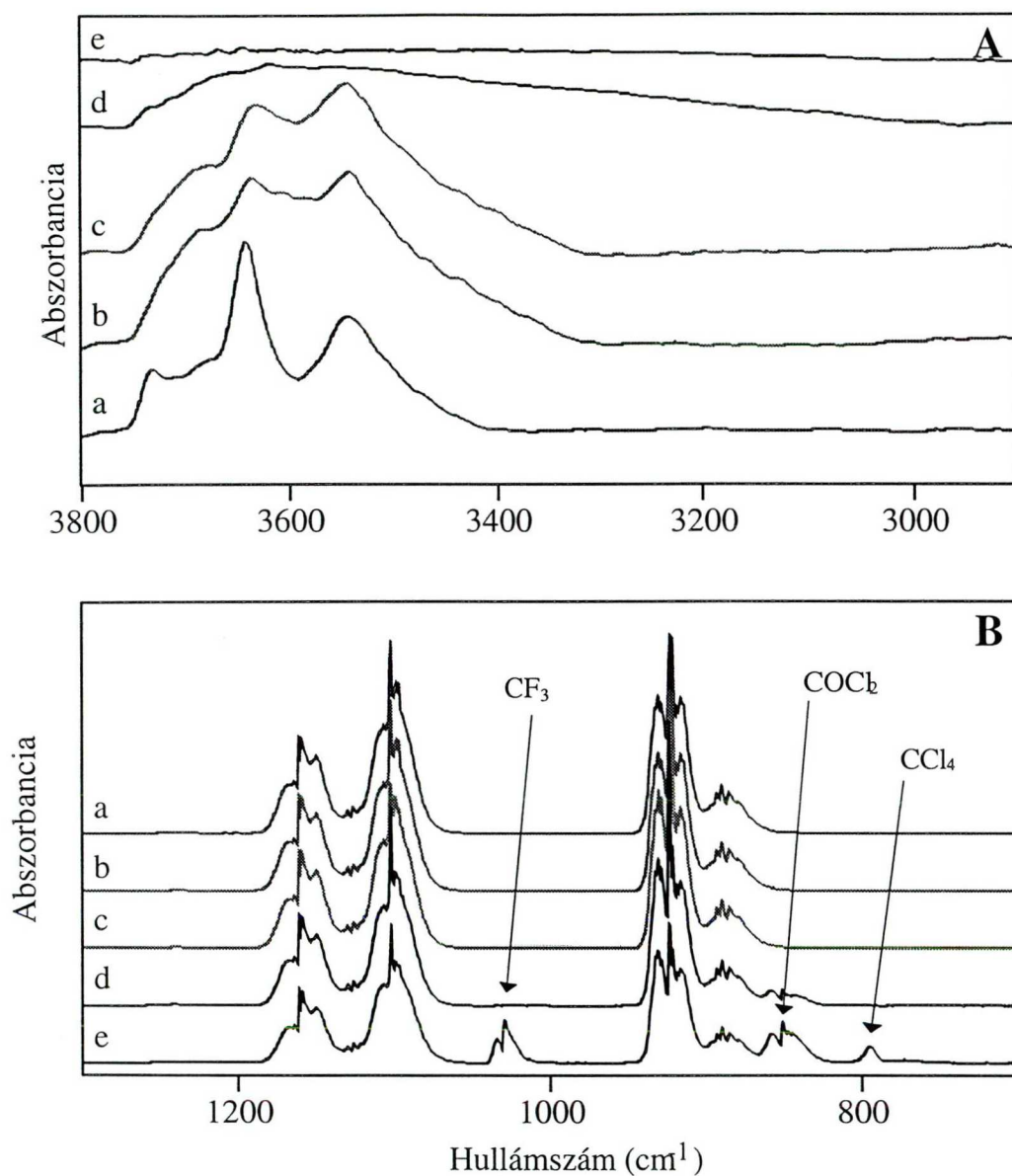
CFC-12 adszorpciója HY-FAU zeoliton; (A) O_2 nélkül és (B) O_2 jelenlétében szobahőmérsékleten (a), 400 K-en (b) és 500 K-en (c); differenciaspektrumok

A CFC-12 és a HY-FAU zeolit terminális (3745 cm^{-1}) és savas (3650 és 3555 cm^{-1}) OH-csoportjai közötti kölcsönhatás eredményét mutatja a **26/A. ábra**. A sávok eltolódása azt jelzi, hogy az adszorpció jellemzően a savas OH-csoportokhoz köthető. A **26/B. ábrán** a felületi reakciót követően a gázfázisban megjelenő HCl, CO és $COCl_2$ látható. Az 1032 cm^{-1} -nél megjelenő sáv valószínűsíthetően CF_3 -gyökökhöz rendelhető, ezek hordozott fémfelületek és a freonok reakciójában bizonyítottan keletkeznek¹⁰⁶.

CrY-FAU zeoliton szintén CO_2 , $COCl_2$ és kis mennyiségű HCl képződése volt megfigyelhető CFC-12 adszorpciója és reakciója után. A dublett 500 K-en jelent meg és 600 K-en tűnt el (**27/A. ábra**). Oxigén jelenlétében végzett adszorpciós vizsgálatok azt mutatták, hogy a foszgén-szerű felületi termék, amely Fermi-rezonanciát mutat, csak magasabb hőmérsékleten jelenik meg (**27/B. ábra**). Hasonlóan szűk hőmérséklet tartományban volt megfigyelhető a dublett CoY-FAU zeoliton is.

A CFC-12 adszorpciójakor CuY-FAU zeoliton bekövetkező spektrális változásokat a **28. ábra** mutatja. Oxigénmentes körülmények között 600 K hőmérsékleten alakul ki a dublett, O_2 jelenlétében azonban ez nem jelenik meg. Ebben az esetben is látszik az oxigénnek az adszorbeált HCl-re gyakorolt stabilizáló szerepe. Az A-B-C triplett felépítése is érdekes, a megszokott erős **A**, erős **B** és gyenge **C**-vel szemben itt a triplett **A** része nagyon erős és a magasabb hullámszámok felé tolódik, a **B** gyenge, a **C** szintén erős. Az irodalmi adatok szerint az A-B-C triplett ilyen felépítése ionos komplex jelenlétére utal és az eltolódott **A** sávot a kötés jellegének megváltozása

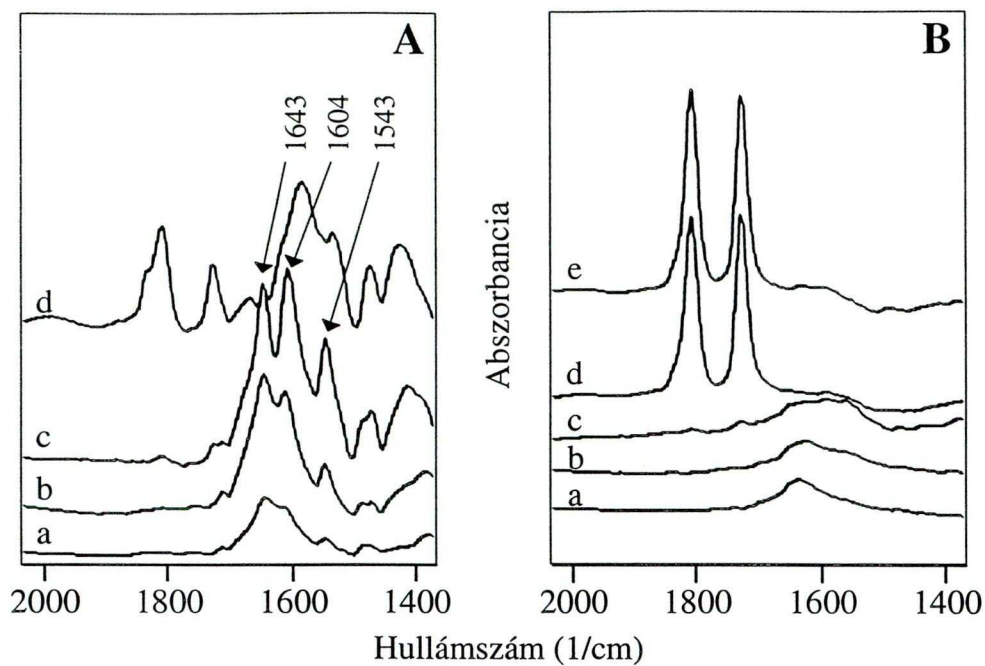
miatt gyakran **D** sávként jelölik⁹⁶. A gázfázisban foszgén, CO, CO₂, HCl és CCl₄ található, ez utóbbi a felületen lejátszódó dizmutációs reakcióknak köszönhetően⁴².



26. ábra

CFC-12 adszorpciója HY-FAU zeoliton:

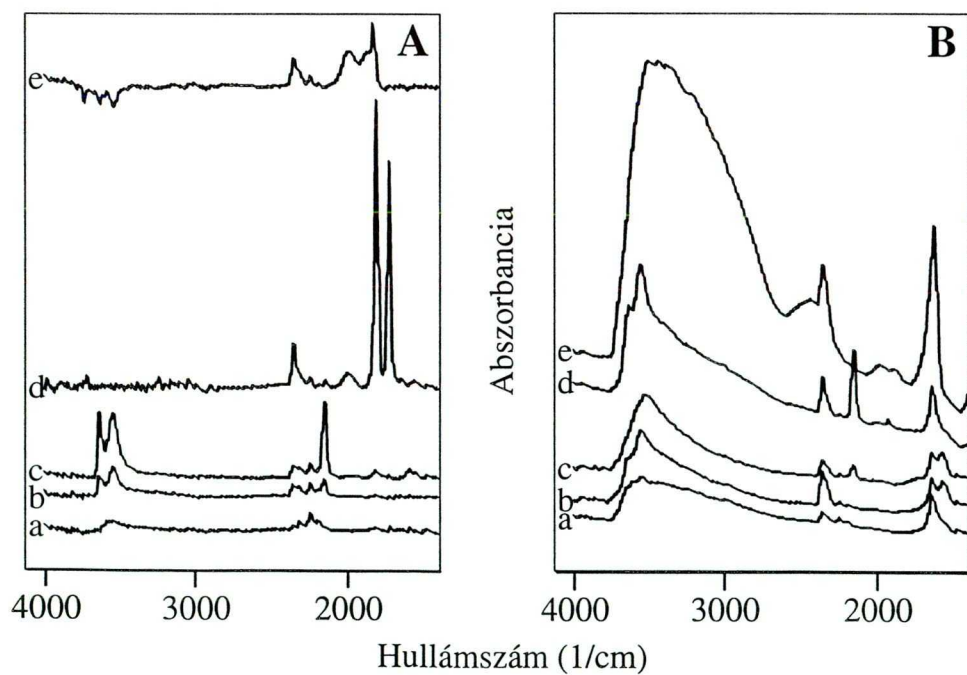
(A) az OH-csoportok és a CFC-12 kölcsönhatása, (a) a zeolit alapspektruma, ill. adszorpció után szobahőmérsékleten (b), 400 K-en (c), 500 K-en (d) és 600 K-en (e) (B) a gázfázis IR spektruma, (a) CFC-12, ill. szobahőmérsékleten (b), 400 K-en (c), 500 K-en (d) és 600 K-en (e) végzett hőkezelés után



27. ábra

CFC-12 adszorpciója CrY-FAU zeoliton (differenciaspektrumok)

(A) O_2 nélkül, 2 (a), ill. 90 perc (b) elteltével 300 K-en, 400 K-en (c) és 500 K-en (d)
(B) O_2 jelenlétében 300 (a), 400 (b), 500 (c), 600 (d) és 700 K (e) hőmérsékleten



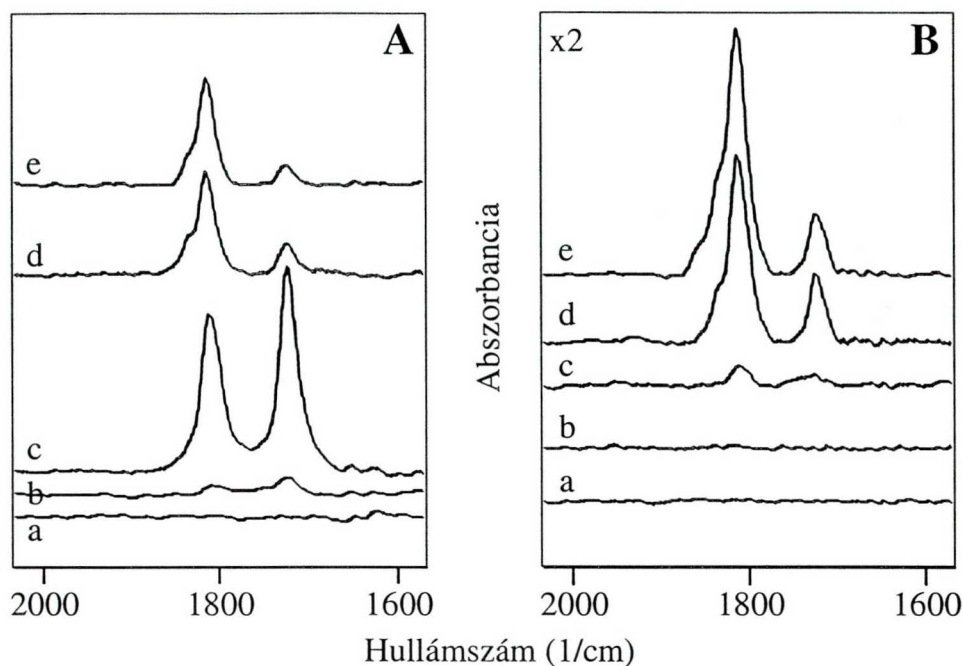
28. ábra

CFC-12 adszorpciója CuY-FAU zeoliton (A) O_2 nélkül és (B) O_2 jelenlétében szobahőmérsékleten (a), 400 K (b), 500 K (c), 600 K (d) és 700 K (e) hőmérsékleten; differenciaspektrumok

5.1.2.3.2. CFC-12 adszorpciója és reakciója ZSM-5 zeolitokon

NaZSM-5 zeoliton CFC-12 adszorpciója esetén nem történt kémiai reakció a felületen.

A CFC-12/HZSM-5 rendszerről felvett IR spektrumok 1650-1950 cm^{-1} -es tartományát mutatja a **29. ábra**. Oxigén jelenlétében a HY-FAU-hoz hasonlóan itt is magasabb hőmérsékleten alakul ki a Fermi-dublett.



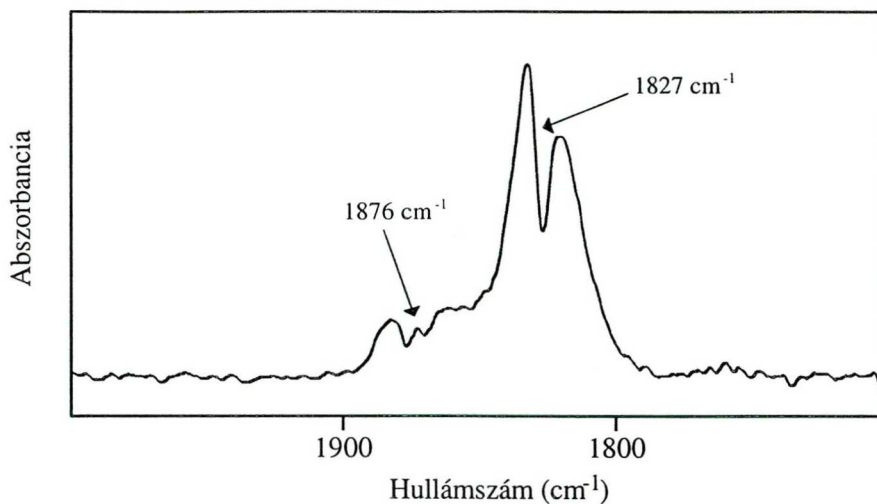
29. ábra

CFC-12 adszorpciója HZSM-5 zeoliton (A) O_2 nélkül és (B) O_2 jelenlétében szobahőmérsékleten (a), 400 K (b), 500 K (c), 600 K (d) és 700 K (e) hőmérsékleten; differenciaspektrumok

ZSM-5 esetében szólnunk kell néhány szót a dublett alakjáról. Az látszik az ábrán, hogy magasabb hőmérsékleteken mindkét esetben megbomlik a rezonancia és a nagyobb hullámszámnál jelentkező sávnak mindkét oldalán jól kivehető vállai vannak. Feltételezhető, hogy ez a sáv a gázfázisú foszgén és a maradék dublett magasabb hullámszámú sávjának szuperpozíciójából jön létre. A keletkező foszgén P és R ágának intenzitása jelentősen eltér, míg HY-FAU zeolit esetén azt láttuk, hogy a dublett megbomlása után a keletkező foszgén P és R ágának intenzitása közel azonos. Összehasonlítva a faujazit, a ZSM-5 és a mordenit típusú zeolitok szerkezetét (**4. ábra**) azt láthatjuk, hogy a faujazit csatornáinak átmérője 7,4 Å, ugyanez az adat ZSM-5 esetén 5,3×5,6 Å, mordenit esetén pedig 6,5×7,0 Å. Mivel a foszgénmolekula kinetikus átmérője (5,2 Å) közel azonos a ZSM-5 zeolit csatornáinak méretével, a keletkezett foszgénmolekula nehezen jut ki a ZSM-5 zeolitokból és a lecsökkent szabadsági fokok miatt forgási sávjainak aránya is megváltozik. Ezzel magyarázható tehát az, hogy ZSM-5 zeolitok esetén a képződött foszgén miatt mutat eltérő viselkedést a faujazitokhoz viszonyítva.

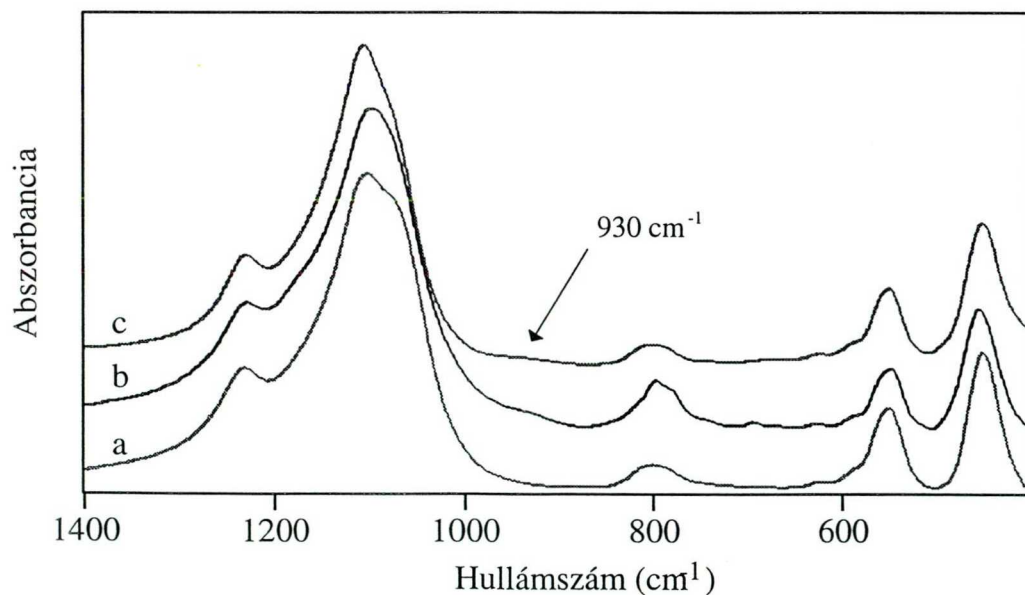
A gázfázis vizsgálata azt mutatja, hogy O_2 jelenlétében 600 K-en, O_2 -mentes atmoszférában 500 K-en jelenik meg a foszgén, emellett képződik még HCl, CO, CO_2 és

CCl_4 . Különbség a faujazit típusú zeolitokhoz képest, hogy a foszgén 1827 cm^{-1} -nél lévő $\text{C}=\text{O}$ vegyértékrezgése mellett megjelenik a COFCl $\text{C}=\text{O}$ vegyértékrezgése is 1876 cm^{-1} -nél (30. ábra).



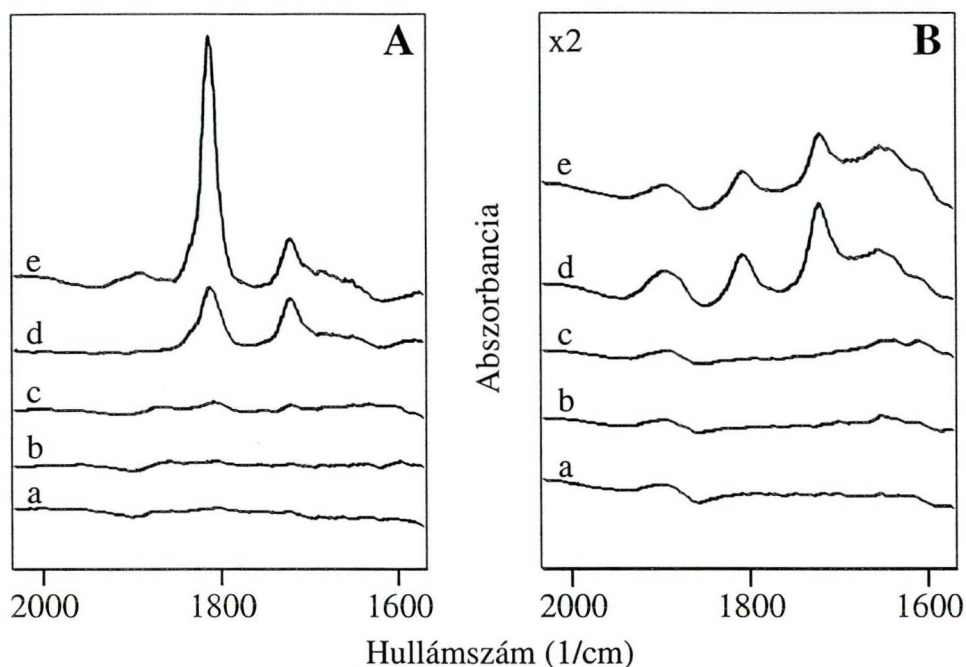
30. ábra
 COCl_2 és COFCl gázspektruma

A reakció után megvizsgáltuk a zeolit szerkezetét (31. ábra), és arra a következtetésre jutottunk, hogy mivel O_2 jelenlétében kevésbé intenzív a 930 cm^{-1} -es sáv, a dealuminálódás foka ebben az esetben kisebb.



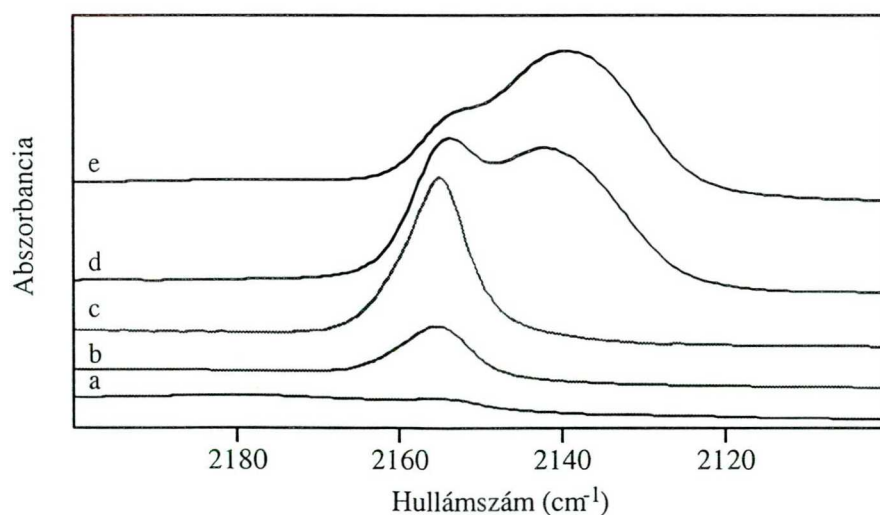
31. ábra
HZSM-5 zeolit szerkezetének változása CFC-12 adszorpciója során; alapspektrum (a), CFC-12 adszorpciója után O_2 távollétében (b) ill. O_2 jelenlétében (c)

CuZSM-5 zeoliton bekövetkező változásokat mutatja a **32. ábra**. A spektrumokon az látszik, hogy a felületi változások nagyjából hasonlóak a HZSM-5 zeolitnál leírtakhoz. Új sáv jelenik azonban meg 2157 cm^{-1} -nél (**33. ábra**), ami oxigén jelenlétében és távollétében is megfigyelhető. Ennek intenzitása 600 K hőmérsékletig nő, majd erősen lecsökken, miközben két sávra hasad és az egyik eltolódik a kisebb hullámszámok felé. A két sáv a Cu^+-CO és a $\text{Cu}^+-(\text{CO})_2$ komplexek kialakulását jelzi^{107,108}. A gázfázisok (O_2 mellett ill. O_2 távollétében) termékeloszlása jól egyezik a HZSM-5 zeolitnál leírtakkal.



32. ábra

CFC-12 adszorpciója CuZSM-5 zeoliton (A) O_2 nélkül és (B) O_2 jelenlétében szobahőmérsékleten (a), 400 K (b), 500 K (c), 600 K (d) és 700 K (e) hőmérsékleten; differenciaspektrumok



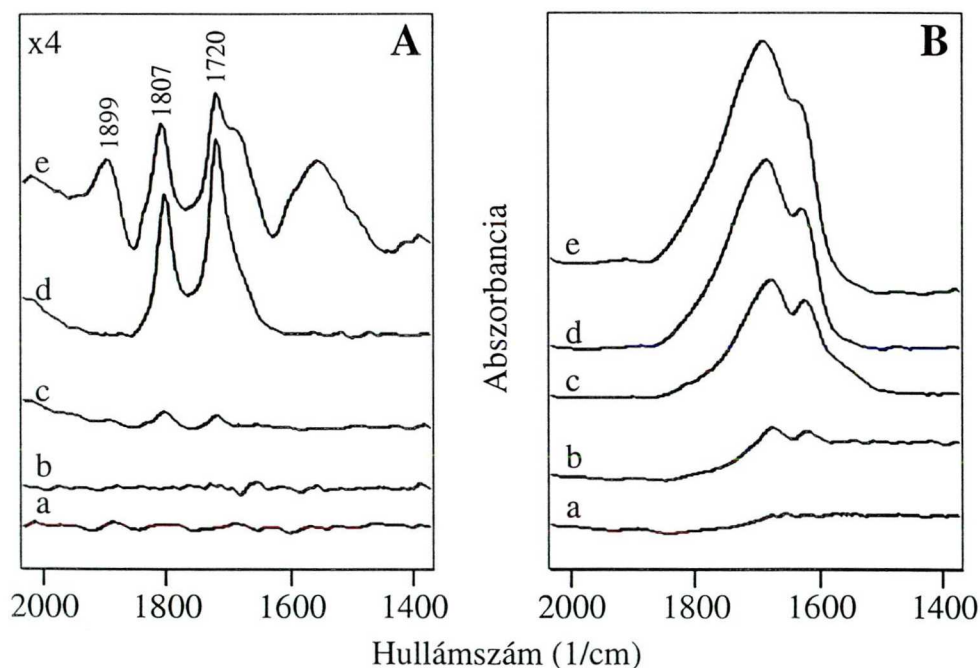
33. ábra

Cu^+-CO és $\text{Cu}^+-(\text{CO})_2$ komplexek IR spektruma

Végeztünk néhány mérést egyéb fémionokat (Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , La^{3+}) tartalmazó ZSM-5 zeolitokkal is (A ZSM-5 zeolitba folyadék fázisú ioncserével La^{3+} nem vihető be csak igen kis mennyiségben¹⁰⁹, ezért ebben az esetben szilárdfázisú ioncserét alkalmaztunk^{110,111}). Az eredmények azt mutatták, hogy (a LaZSM-5 kivételével, ami az irodalomból jól ismert erős savas tulajdonságot mutat¹¹²) ezen zeolitok aktivitása nem éri el a HZSM-5 és a CuZSM-5 aktivitását.

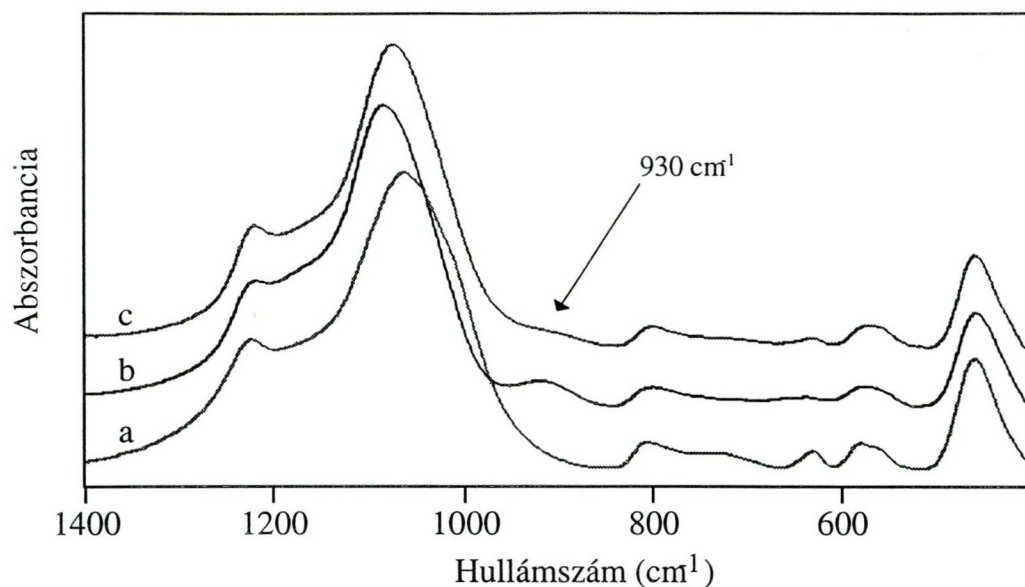
5.1.2.3.3. CFC-12 adszorpciója és reakciója H-mordeniten

A **34. ábra** mutatja a CFC-12 adszorpcióját H-mordeniten. A faujazitoknál és a ZSM-5 zeolitoknál leírtak itt is jól megfigyelhetők. Oxigénmentes körülmények között már 500 K-en megjelenik a dublett, ami 600 K-en intenzívebbé válik, oxigén jelenlétében azonban nincs dublett még magasabb hőmérsékleten sem, ellenben az adszorbeált HCl stabilizálódik a felületen. A gázfázisok vizsgálata azt mutatta, hogy az oxigén jelenléte nem befolyásolja a megjelenő HCl, CO és COCl_2 mennyiségét. A reakció után megvizsgálva a felhasznált zeolitok szerkezetét (**35. ábra**) a HZSM-5-höz hasonlóan azt tapasztaltuk, hogy oxigén jelenlétében kisebb mértékű a dealuminálódás (kevésbé intenzív a 930 cm^{-1} -es sáv⁴⁸).



34. ábra

CFC-12 adszorpciója H-mordeniten (A) O_2 nélkül és (B) O_2 jelenlétében szobahőmérsékleten (a), 400 K (b), 500 K (c), 600 K (d) és 700 K (e) hőmérsékleten; differenciaspektrumok



35. ábra

H-mordenit szerkezetének változása CFC-12 adszorpciója során; alapspektrum (a), CFC-12 adszorpciója után O₂ távollétében (b) ill. O₂ jelenlétében (c)

5.1.2.3.4. HCFC-22 adszorpciója és reakciója faujazitokon

A HCFC-22 gázfázisban megjelenő sávjainak asszignációját mutatja az 4. táblázat.

4. táblázat

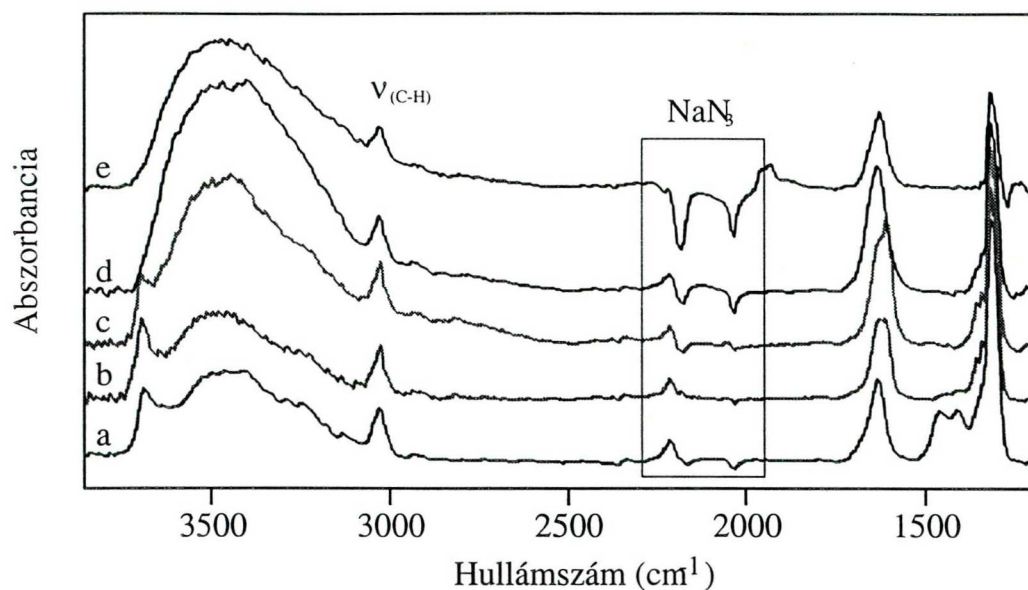
A HCFC-22 rezgési sávjainak asszignációja

Rezgés	Hullámszám (cm ⁻¹)	
	Ref. 105	Jelen munka
$\nu(\text{CH})$	3023	3022
$2\nu_{\text{as}}(\text{CF}_2)$	2222	2213
$\delta(\text{CHF})$	1347	1350
$\delta(\text{CHCl})$	1311	1311
$\nu_{\text{s}}(\text{CF}_2)$	1178	1178
$\nu_{\text{as}}(\text{CF}_2)$	1116	1115
$\nu(\text{CCl})$	809	808
$\delta_{\text{s}}(\text{CF}_2)$	595	596

A HCFC-22 adszorpcióját vizsgálva Na/NaY-FAU zeolitokon a 36. ábra mutatja a kapott eredményeket. 1600 cm⁻¹-nél egy éles sáv jelenik meg (az ábrán nem látszik), ezzel párhuzamosan az OH-tartomány is jelentősen megváltozik, kiszélesedik és eltolódik. 3010 cm⁻¹-nél a gázfázisú reaktáns ν_{CH} rezgése superponálódik a zeolit spektrumára. Az 1600-1800 cm⁻¹-es tartományban dublett nem jelentkezik.

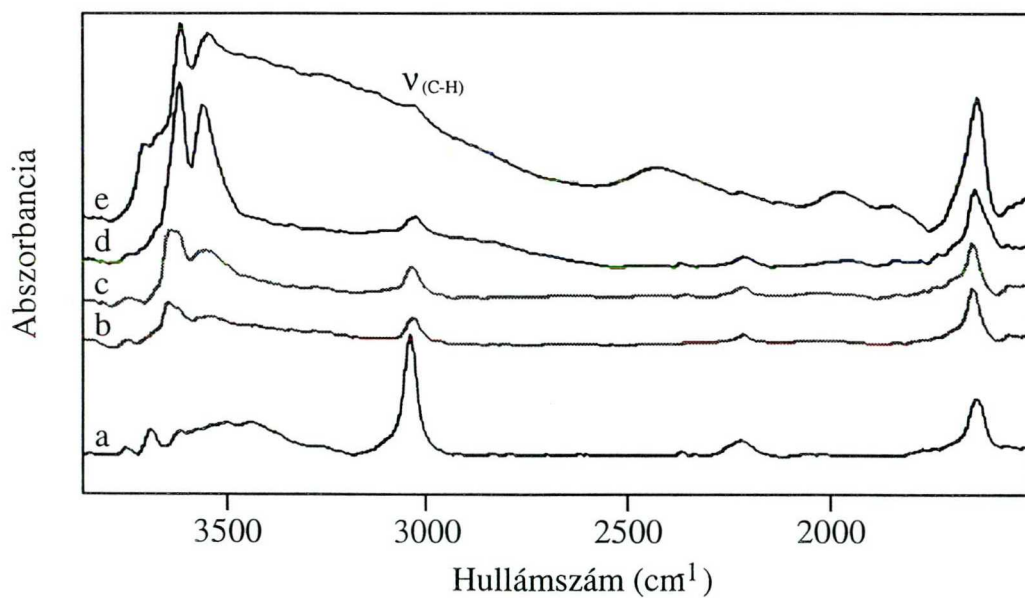
NaY-FAU-on magasabb hőmérsékleteken érdekes változások tapasztalhatók az OH-tartományban (37. ábra), a HY-FAU zeolitra jellemző karakterisztikus OH-sávok jelennek meg 3650 és 3555 cm⁻¹-nél. Ez abból adódik, hogy a HCFC-22 bomlik a

felületen, HCl keletkezik, ami ioncsere reakcióba lépve a töltéskompenzáló Na^+ -ionokkal az OH-sávok kialakulásához vezet.



36. ábra

HCFC-22 adszorpciója Na/NaY-FAU zeoliton szobahőmérsékleten (a), 400 K (b), 500 K (c), 600 K (d) és 700 K (e) hőmérsékleten; differenciaspektrumok

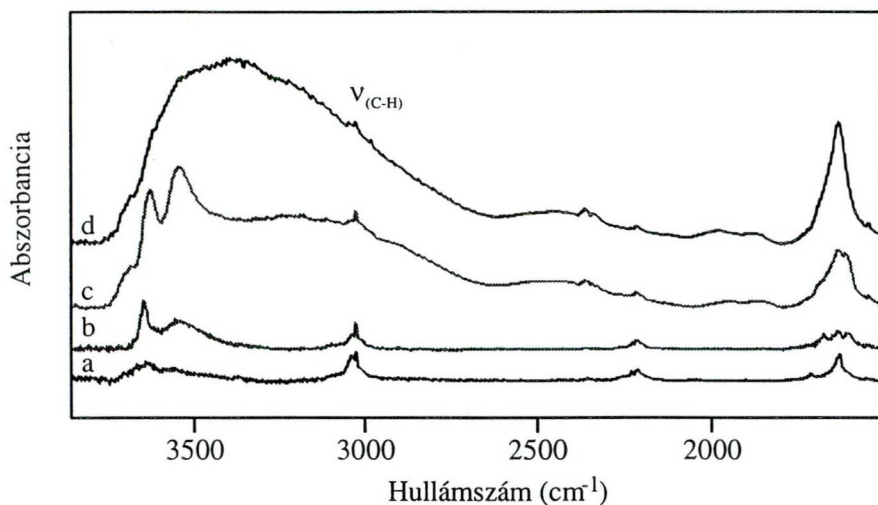


37. ábra

HCFC-22 adszorpciója NaY-FAU zeoliton szobahőmérsékleten (a), 400 K (b), 500 K (c), 600 K (d) és 700 K (e) hőmérsékleten; differenciaspektrumok

HY-FAU zeoliton végzett mérések azt mutatják, hogy ez az erősen savas jellegű zeolit a CFC-12-höz hasonlóan a HCFC-22-t is jó hatásfokkal bontja.

A CrY-FAU zeoliton az OH-tartományban tapasztalt változások hasonlítanak a Na/NaY-FAU-on tapasztaltakhoz, azaz itt is kialakulnak a HY-FAU zeolitra jellemző karakterisztikus OH-sávok (38. ábra).

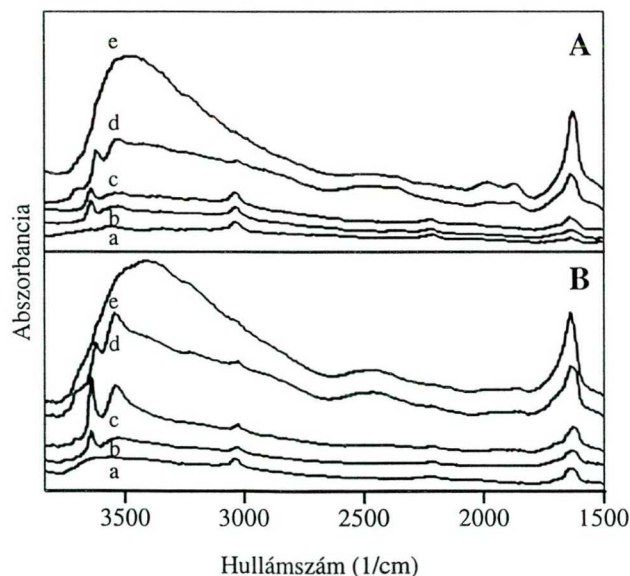


38. ábra

HCFC-22 adszorpciója CrY-FAU zeoliton szobahőmérsékleten (a), 400 K (b), 500 K (c) és 600 K (d) hőmérsékleten; differenciaspektrumok

MnY-FAU zeolit esetén mutatjuk be az oxigén hatását a felületi reakcióra (39. ábra). Jól látszik, hogy a hidrogént nem tartalmazó freonokkal ellentétben, amikor a dublett kialakulása függött attól, hogy van-e oxigén a rendszerben, HCFC-22 adszorpciójára az oxigén kevésbé gyakorolt hatást.

Az összes vizsgált esetben a gázfázisban CO, CO₂, HCl volt detektálható, foszgén nem.

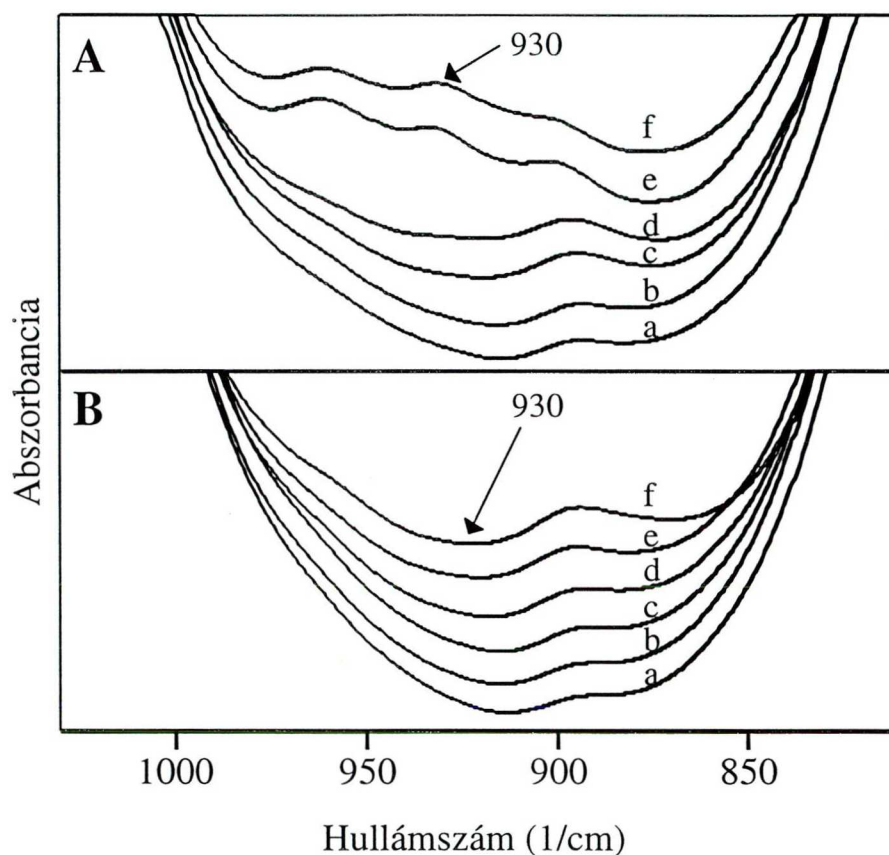


39. ábra

HCFC-22 adszorpciója MnY-FAU zeoliton (A) O₂ nélkül és (B) O₂ jelenlétében 300 K (a), 400 K (b), 500 K (c), 600 K (d) és 700 K (e) hőmérsékleten; differenciaspektrumok

5.1.2.3.5. HCFC-22 adszorpciója és reakciója ZSM-5 zeolitokon

HCFC-22 adszorpcióját mutatja HZSM-5 zeoliton a **40. ábra**. A freon gázspektruma superponálódik a zeolit spektrumára, felismerhető 1311 cm^{-1} -nél a δ_{CH} ill. 3023 cm^{-1} -nél a ν_{CH} rezgés. A zeolit spektrumában 600 K hőmérsékletű kezelés után 930 cm^{-1} -nél új sáv jelenik meg, ami a zeolit dealuminálódására jellemző⁴⁸. Oxigén jelenlétében ez a sáv nem alakul ki, amiből arra következtethetünk, hogy oxigén jelenlétében kevésbé dealuminálódik a zeolit.



40. ábra

HCFC-22 adszorpciójának hatása a HZSM-5 zeolit szerkezetére (A) O_2 nélkül és (B) O_2 jelenlétében; a zeolit alapspektruma (a), HCFC-22 adszorpciója 300 K (b), 400 K (c), 500 K (d), 600 K (e) és 700 K (f) hőmérsékleten

CuZSM-5 és NaZSM-5 esetén vizsgálva HCFC-22 adszorpcióját a HZSM-5-höz hasonló változások következnek be.

5.1.2.4. CFC-13 (CClF₃) és CFC-14 (CF₄) adszorpciója faujazitokon

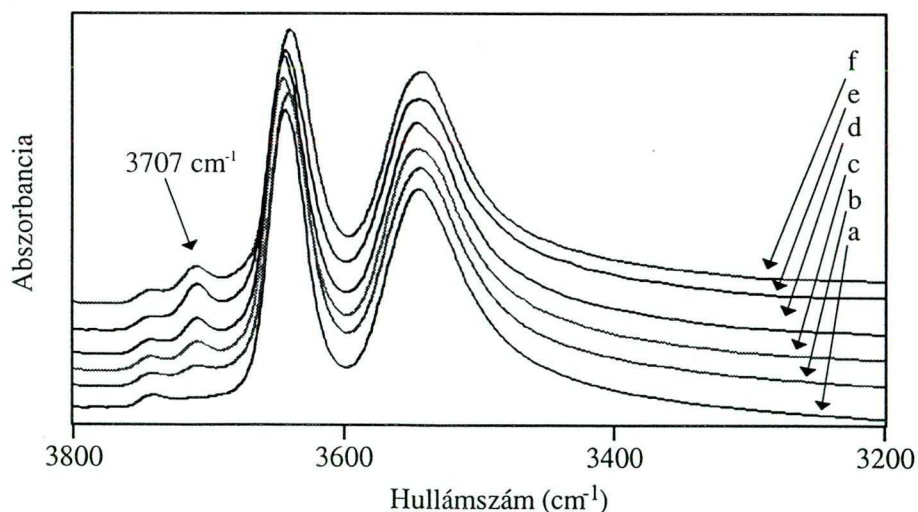
A CFC-13 gázspektrumának asszignációja látható az 5. táblázatban.

5. táblázat
CFC-13 rezgési sávjainak asszignációja

Rezgés	Hullámszám (cm ⁻¹)	
	Ref. 105	jelen munka
$\nu_{as}(\text{CF}_3)$	1212	1215
$\nu_s(\text{CF}_3)$	1105	1107
$\nu(\text{CCl})$	781	782
$\delta_{as}(\text{CF}_3)$	563	566
$\delta_s(\text{CF}_3)$	470	476

Ha összehasonlítjuk a CCl₄-CCl₃F-CCl₂F₂ sorozat adszorpciós tulajdonságait és reaktivitását, akkor megállapíthatjuk, hogy a molekulában a F-atom számának növekedésével csökken a molekula reakcióképessége. Ezt a gondolatmenetet folytatva logikus következtetésnek tűnik, hogy a CFC-13 (CClF₃), de még inkább a CFC-14 (CF₄) már nem fog reakcióba lépni a zeolittal még magasabb hőmérsékleteken sem.

HY-FAU felületén vizsgálva a CFC-13 adszorpcióját azt mondhatjuk, hogy feltevésünk helyes volt (41. ábra). A HY-FAU alapspektrumában 3740 cm⁻¹-nél a terminális, 3650 és 3555 cm⁻¹-nél a savas OH-csoportok sávjai azonosíthatók. Adszorpció után a savas OH-csoportok intenzitása csökken és a sávok eltolódnak az alacsonyabb hullámszámok irányába. Ezzel párhuzamosan a zeolit OH-tartományában új sáv jelenik meg 3707 cm⁻¹-nél, ami a hőmérséklet növelésével 600 K-en éri el maximumát. Ez a sáv olyan OH-csoportokhoz rendelhető, amelyekhez közel OH→F csere játszódott le, ezáltal a savas jellegük felerősödött. A gázfázis vizsgálata azt mutatta, hogy nyomnyi mennyiségben HCl és CO keletkezett.



41. ábra

CFC-13 adszorpciója HY-FAU zeoliton; a zeolit alapspektruma (a), CFC-13 adszorpciója 300 K (b), 400 K (c), 500 K (d), 600 K (e) és 700 K (f) hőmérsékleten

CrY-FAU, CoY-FAU és MnY-FAU zeolitokon hasonló, de kisebb mértékű változások következtek be, NaY-FAU és Na/NaY-FAU zeolitokon pedig nem volt észlelhető felületi reakció még 600 K hőmérséklet fölött sem.

A CFC-14 gázspektrumában 437 cm^{-1} -nél ($\delta_s(\text{CF}_2)$), 630 cm^{-1} -nél ($\delta_{as}(\text{CF}_2)$), 904 cm^{-1} -nél ($\nu_s(\text{CF}_2)$) és 1277 cm^{-1} -nél ($\nu_{as}(\text{CF}_2)$) találhatók elnyelési sávok, jó egyezésben az irodalmi értékekkel¹⁰⁵.

CFC-14 faujazitokon történő adszorpciójakor HY-FAU zeoliton az OH-tartományban volt egy kis eltolódás jelezve azt, hogy gyenge fiziszorpciós kölcsönhatás alakult ki, a többi zeoliton azonban nem volt észlelhető változás.

Oxigén jelenlétében végzett adszorpciós vizsgálatok azt mutatták, hogy a CFC-13 és a CFC-14 ilyen körülmények között sem reagál kimutatható mértékben faujazitokon.

5.1.2.5. Klórozott-fluorozott szénhidrogénekre vonatkozó eredményeink összefoglalása

A klórozott-fluorozott szénhidrogének adszorpciójának vizsgálata során az alábbi következtetéseket vontuk le.

- A CCl_4 erős bázikus centrumokat tartalmazó Na/NaY-FAU zeoliton csak gyengén adszorbeálódik, felületi reakció nem detektálható; a semlegesnek tekinthető NaY-FAU zeoliton 373 K fölött kialakult a Fermi-dublett, tehát jelen volt a felületen egy foszgénszerű átmeneti termék; a savas HY-FAU és CrY-FAU zeolitokon már szobahőmérsékleten kialakult a dublett, ebben az átalakulásban tehát a savas jellegű anyagok aktívabbak.
- Az a tény, hogy az átmeneti termékre jellemző dublett az átmenetifém-iont tartalmazó zeolitokon alacsonyabb hőmérsékleten tűnik el, arra utal, hogy az átmeneti termék stabilitása csökken ezeken az anyagokon.
- A CFC-11 bázikus Na/NaY-FAU zeoliton dizmutációs reakciók révén CCl_4 -ot ad termékül, a többi vizsgált zeolit esetében a CFC-11 bomlása a fő reakció, melynek termékei a gázfázisban megjelenő COCl_2 , CO , HCl és kevés CO_2 .
- Oxigén jelenlétében viszonylag kevesebb foszgén keletkezett, ennek megfelelően a CO és a CO_2 mennyisége több volt.
- A CFC-11 adszorpciójakor (a bázikus minta kivételével) a zeolitok felületén detektáltuk a Fermi-rezonanciát mutató köztitermék kialakulását a CCl_4 esetében megfigyeltnél magasabb hőmérsékleten; az átmenetifém-ionok csökkentették a köztitermék stabilitását.
- A CFC-12 a CCl_4 -hez és a CFC-11-hez hasonlóan viselkedett, azaz a bázikus minta kivételével a faujazit típusú zeolitokon megfigyelhető volt az adszorpciót követően a Fermi-dublett kialakulása az előzőekhez képest magasabb hőmérsékleten.
- Az oxigénnek itt is destabilizáló hatása van az átmeneti termékekre, míg a szubsztrátum bomlása után képződő HCl adszorpcióját stabilizálja.
- A CFC-12 adszorpciójakor ZSM-5 zeolitokon az Y-FAU hoz képest eltérő viselkedést tapasztaltunk. Ez a ZSM-5 zeolitnak a faujazithoz képest szűkebb pórusrendszeréből csak lassan kidiffundáló és sztérikusán gátolt rotációjú foszgén azonosításához vezetett.
- A bontási reakcióban a CuZSM-5 zeolit a $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ rendszer kialakulása miatt különlegesen viselkedett.

- A mordeniten végzett adszorpciós kísérletek azt mutatták, hogy a mordenit az Y-FAU és a ZSM-5 között helyezkedik el tulajdonságai alapján.
- A CFC-12 és a HCFC-22 adszorpciójának összehasonlítása azt mutatta, hogy a HCFC-22 sokkal aktívabb a bomlási reakciókban. A HCFC-22 reagál a bázikus tulajdonságú Na/NaY-FAU mintán és a többi zeoliton is könnyen bomlik, a bomlásakor azonban nem figyelhető meg a Fermi-rezonanciát mutató átmeneti termék. A HCFC-22 felületi reakciója után CO, CO₂ és HCl detektálható a gázfázisban, COCl₂ nem.
- A CFC-13 és CFC-14 nagyon kis reaktivitást mutatott, nem jelent meg dublett és a gázfázisban is csak nyomokban volt kimutatható CO és HCl.

5.1.3. Halogénezett szénhidrogének adszorpciója és reakciója zeolitokon

5.1.3.1. CHCl₃ adszorpciója faujazitokon

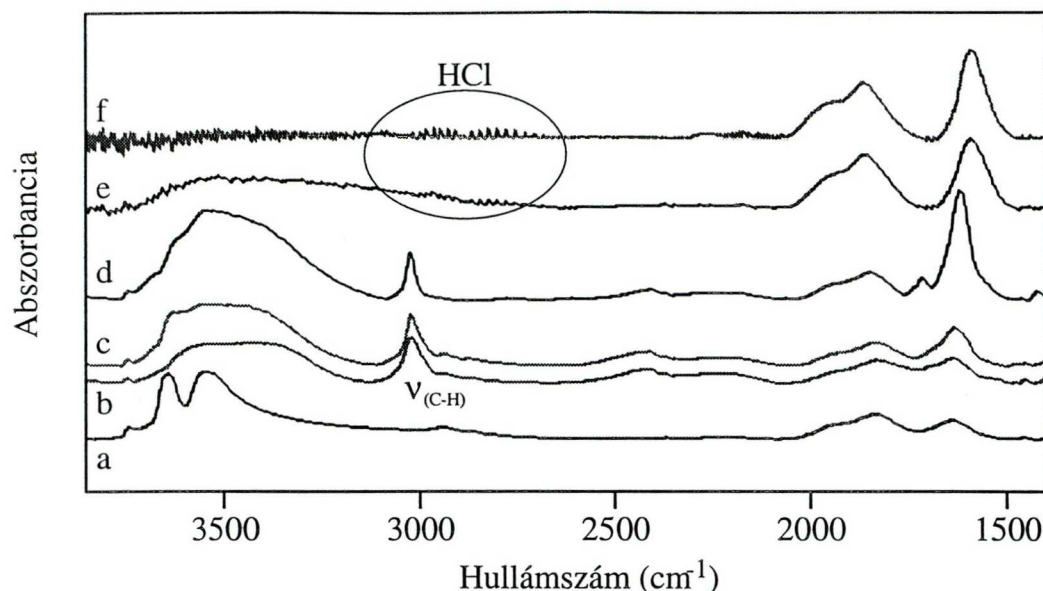
A kloroform gázfázisú spektrumában megjelenő sávok asszignációját mutatja az 6. táblázat.

6. táblázat

A kloroform spektrumában megjelenő sávok asszignációja

Rezgés	Hullámszám (cm ⁻¹)	
	Ref. 105	jelen munka
$\nu(\text{H})$	3040	3033
$\delta(\text{H})$	1214	1219
$\nu_{\text{as}}(\text{CCl})$	755	772
$\nu_{\text{s}}(\text{CCl})$	667	677

A HY-FAU zeoliton adszorbeált CHCl₃ vizsgálatokor felvett spektrumsorozatot mutatja a 42. ábra. Az aktivált zeolit három jellegzetes OH-sávja 3740, 3645 és 3555 cm⁻¹-nél látható. Szobahőmérsékletű adszorpció során 3020 cm⁻¹-nél és 2995-nél két intenzív (ez utóbbi vállként jelentkezik a 3020 cm⁻¹-es sávon), 1396, 1450 és 1473 cm⁻¹-nél pedig három gyenge sáv alakul ki. A terminális OH-csoportra jellemző sáv változatlan, a savas jellegű OH-csoportok sávjának intenzitása csökken és egy eltolódott OH-sáv jelenik meg a 3300-3600 cm⁻¹-es tartományban. Mindezek a változások azt mutatják, hogy (i) az adszorpció a savas OH-csoportokon játszódtott le, (ii) HCl kilépéssel diklór-metoxi-csoportok alakulnak ki a felületen¹¹³, amit a gázfázisú spektrumhoz viszonyított, a Cl- és az O-atom közötti elektronegativitási különbség miatt bekövetkező eltolódások is alátámasztanak. Hőkezelés hatására 500 K-en a 2995 cm⁻¹-es sáv eltűnik, az 1300-1500 cm⁻¹-es tartományban lévő sávok eltolódnak az alacsonyabb hullámszámok irányába és új sáv jelenik meg 1715 és 1618 cm⁻¹-nél. Ezen változások úgy magyarázhatók, hogy a diklór-metoxi-csoportok újabb HCl kilépéssel reagálnak egy szomszédos OH-csoporttal és a zeolitrács megbontásával átmeneti termékként felületi [HCOCl]-csoport alakul ki. Ezzel párhuzamosan az OH-tartomány intenzitása növekszik, mert bár az OH-csoportok száma csökken, az adszorbeált molekulák perturbálják a megmaradó Si-OH kötések energiaszintjeit, növelve ezzel a moláris abszorpciós koefficiens értékét. Tovább emelve a hőmérsékletet a CHCl₃ elbomlik a felületen (különböző bonyolult oligomerizációs folyamatok eredményeként ~1880 és ~1600 cm⁻¹-nél széles sávok alakulnak ki). A gázfázisban 500 K-en CO és HCl detektálható, 600 K fölött pedig CO₂ is megjelenik.



42. ábra

CHCl₃ adszorpciója HY-FAU zeoliton; a zeolit alapspektruma (a), CHCl₃ adszorpciója 300 K (b), 400 K (c), 500 K (d), 600 K (e) és 700 K (f) hőmérsékleten

CuY-FAU és CrY-FAU zeolitokon hasonló változások játszódtak le, NaY-FAU és Na/NaY-FAU zeolitokon a változások mértéke kisebb volt.

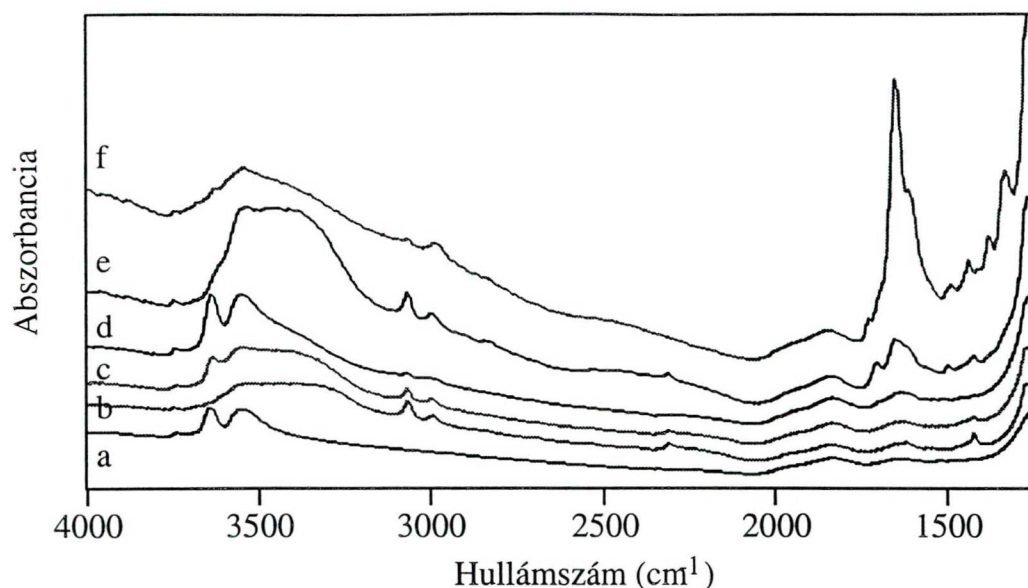
5.1.3.2. CH₂Cl₂ adszorpciója faujazitokon

A diklór-metán gázfázisú spektrumában megjelenő sávok asszignációját mutatja az 7. táblázat.

7. táblázat
CH₂Cl₂ sávjainak asszignációja

Rezgés	Hullámszám (cm ⁻¹)	
	gázfázisban ¹¹⁴	adszorbeált fázisban
$\nu_{as}(\text{CH}_2)$	3004	3004
$\nu_s(\text{CH}_2)$	2987	2987
$\delta(\text{CH}_2)$	1467	1463
CH ₂ wag.	1275	1267
$\rho(\text{CH}_2)$	866	897
$\nu_{as}(\text{CCl}_2)$	760	750
$\nu_s(\text{CCl}_2)$	715	714

A 43. ábrán mutatjuk be a diklór-metán adszorpcióját HY-FAU zeoliton. A zeolit alapspektrumában 3740, 3645 és 3555 cm⁻¹-nél láthatók sorrendben a terminális, a nagyüregben és a hexagonális prizmaiban lévő savas OH-csoportok sávjai. Szobahőmérsékletű adszorpció után a terminális OH-csoportok sávjainak intenzitása nem változik, a savas OH-csoportoké viszont csökken, miközben széles, eltolódott OH-sávok jelennek meg a 3300-3500 cm⁻¹-es tartományban.



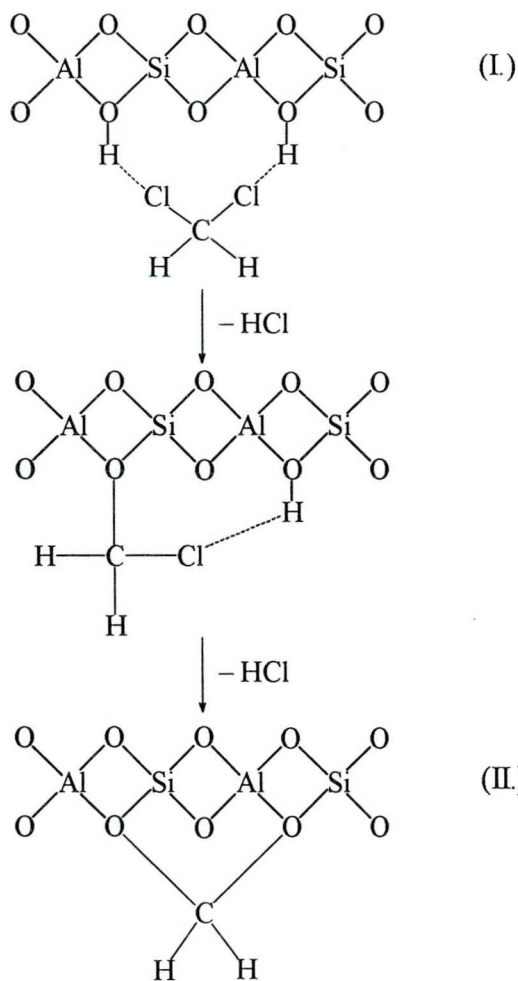
43. ábra

CH₂Cl₂ adszorpciója HY-FAU zeoliton; a zeolit alapspektruma (a), CH₂Cl₂ adszorpciója 300 K (b), 400 K (c), 500 K (d), 600 K (e) és 700 K (f) hőmérsékleten

Ezek a változások azt mutatják, hogy a diklór-metán egy H-hidas szerkezetet kialakítva a savas OH-csoportokon adszorbeálódik (**44. ábra I. szerkezet**). Az adszorpció során a spektrumban megjelennek még az aszimmetrikus és szimmetrikus CH₂-nyújtórezgésnek (3063 és 2994 cm⁻¹) és a CH₂-deformációs rezgésnek (1423 cm⁻¹) megfelelő sávok, amelyek a Cl- és az O-atom elektronegativitása között lévő kis különbség miatt eltolódnak. A hőmérséklet emelésével 500 K-en visszaalakultak az OH-sávok, miközben a gázfázisban HCl volt detektálható.

600 K-en új sávok jelennek meg 1499, 1600, 1650 és 1704 cm⁻¹-nél. Ezen a hőmérsékleten a diklór-metán már mindkét halogénatomjával reagál az OH-csoportokkal (**44. ábra II. szerkezet**), ezáltal adszorbeált CH₂-csoportok jönnek létre a felületen, amelyekből etilén keletkezik. Solymosi és munkatársai Pd/SiO₂ felületen vizsgálták a CH₂Cl₂ adszorpcióját¹¹⁵ és tömegspektroszkópiás módszerrel kimutatták az etilén keletkezését. További hőmérsékletemeléskor újabb sávok jelennek meg 1378 és 1332 cm⁻¹-nél, amelyek egyértelműen az oligomerizációs folyamatok erősödését mutatják, miközben a felületi szénlerakódás nagymértékben növekszik (1649 cm⁻¹-es sáv intenzitása nő). Az ebben az esetben is újraképződő OH-csoportok hidrogénjének a forrása a szubsztrátmolekula hidrogénje.

NaY-FAU és Na/NaY-FAU zeolitok felületén hasonló, de kisebb mértékű változásokat tapasztaltunk.



44. ábra

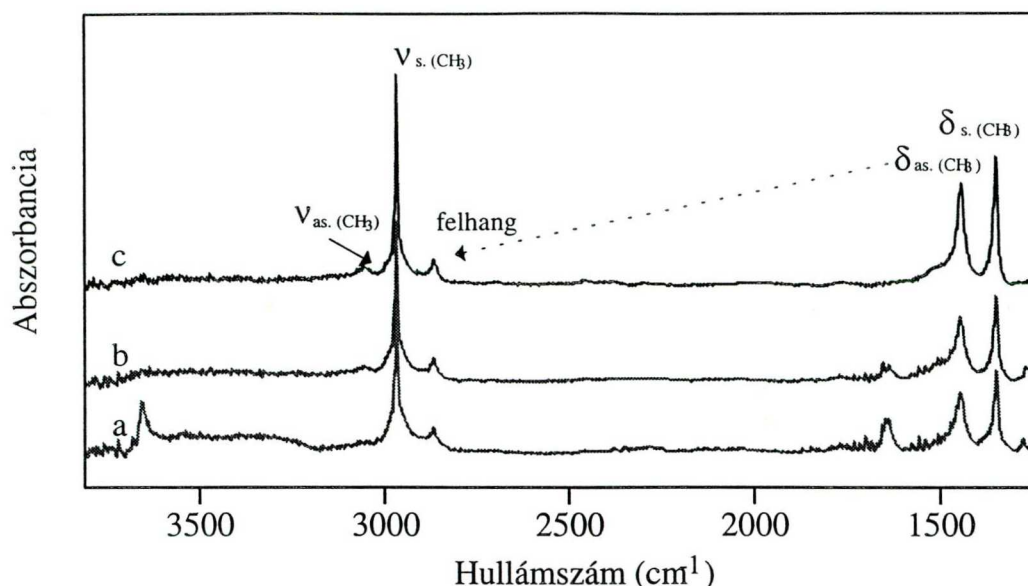
CH₂Cl₂ adszorpciója HY-FAU zeoliton, a felületen kialakuló szerkezetek

5.1.3.3. CH₃Cl adszorpciója faujazitokon

5.1.3.3.1. Adszorpció NaY-FAU-on

A 45. ábra a metil-klorid adszorpciója során felvett spektrumokat mutatja a semlegesnek tekinthető NaY-FAU-on. A spektrumokon könnyen azonosíthatók a metil-klorid jellemző sávjai: az aszimmetrikus C–H nyújtórezgés ($\nu_{as}(\text{CH}_3)$) 3050 cm⁻¹-nél, a szimmetrikus C–H nyújtórezgés ($\nu_s(\text{CH}_3)$) 2966 cm⁻¹-nél, az aszimmetrikus CH₃ deformációs rezgés ($\delta_{as}(\text{CH}_3)$) 1443 cm⁻¹-nél, ennek felhangja ($2\delta_{as}(\text{CH}_3)$) 2862 cm⁻¹-nél és a szimmetrikus CH₃ deformációs rezgés ($\delta_s(\text{CH}_3)$) 1351 cm⁻¹-nél. A C–Cl nyújtórezgés ($\nu(\text{CCl})$ 732 cm⁻¹-nél) nem detektálható adszorbeált állapotban, mert a zeolitrács nagyon intenzív vázrezgése (1200 cm⁻¹ alatt) elnyomja azt. A sávok helye jó egyezést mutat az irodalmi adatokkal¹¹⁶.

Szobahőmérsékleten az adszorpció előrehaladtával a sávok intenzitása kis mértékben növekszik. Ezen a hőmérsékleten vákuumkezelés hatására a sávok eltűnnek (nem látható az ábrán), ami azt jelzi, hogy az adszorbens és az adszorbeátum között gyenge fizisorpció alakult ki.



45. ábra

CH₃Cl adszorpciója NaY-FAU zeoliton szobahőmérsékleten (a), 400 K-en (b) és 600 K-en (c); differenciaspektrumok

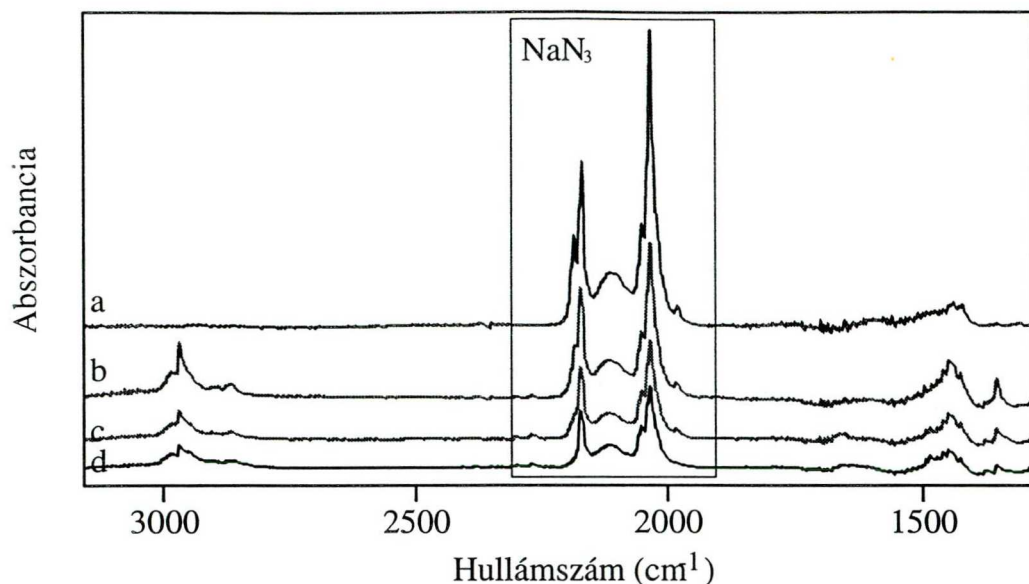
Metil-klorid jelenlétében történő hőkezelés eredményeként irreverzibilis változások következnek be a minta felületén. Növekvő hőmérséklet hatására a sávok intenzitása csökken, az 1443 cm⁻¹-nél lévő aszimmetrikus CH₃ deformációs rezgés (v_s) pedig eltolódik a magasabb hullámszámok felé ($\Delta\nu=10$ cm⁻¹), miközben új sáv jelenik meg 1647 cm⁻¹-nél.

5.1.3.3.2. Adszorpció Na/NaY-FAU-on

A 46. ábra mutatja a metil-klorid adszorpcióját a Na-klasztereket tartalmazó, bázikus tulajdonságú Na/NaY-FAU zeoliton. Látható, hogy a NaY-FAU-on történt adszorpcióhoz hasonlóan itt is 3055, 2963, 2864, 1636, 1447 és 1349 cm⁻¹-nél jelennek meg sávok. Az utóbbi kettő intenzitása szobahőmérsékleten a kontaktidő növekedésével csökken. Hasonló jellegű változás figyelhető meg a CH₃-nyújtórezgések tartományában is, de az jól látható, hogy a sávok alakja nem hasonlít a semleges mintán történt adszorpciókor tapasztaltnak.

Ha növeljük a hőmérsékletet metil-klorid jelenlétében, akkor itt is megfigyelhető az, hogy a sávok intenzitása csökken (kivétel az 1647 cm⁻¹-es sáv, melynek a hőmérséklet emelésével nő az intenzitása), az 1447 cm⁻¹-nél lévő sáv pedig itt is eltolódik a magasabb hullámszámok felé.

Szobahőmérsékletű vákuumkezelés hatására a sávok intenzitása csökkent, de nem tűntek el, tehát a bázikus centrumokon a fiziszorpciós kölcsönhatáson kívül feltételezhetően gyenge elsődleges kémiai kötések is kialakulhatnak.



46. ábra

CH₃Cl adszorpciója Na/NaY-FAU zeoliton; a zeolit alapspektruma (a), CH₃Cl adszorpciója 300K-en (b), 400 K-en (c) és 600 K-en (d)

5.1.3.3.3. Adszorpció HY-FAU-on

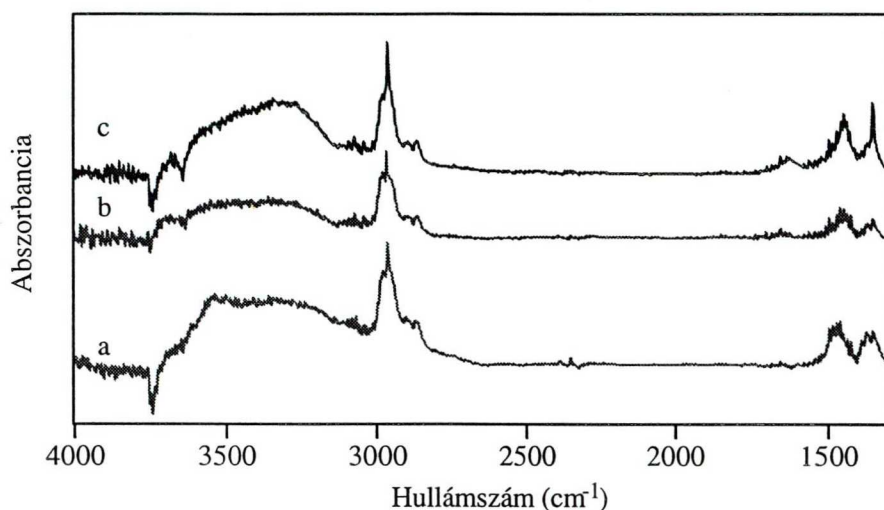
Metil-kloridot adszorbeáltatva az erősen savas tulajdonságú HY-FAU zeolitra, majd szobahőmérsékleten időben követve az adszorpciót, nem tapasztaltunk lényeges változást, azonban a spektrum általános jellemzői az előzőektől jelentősen eltérnek (47. ábra). Az 1447 cm⁻¹-nél megjelenő sáv sokkal szélesebb, mint a semleges, vagy a bázikus tulajdonságú zeoliton való adszorpció után. Az is látható, hogy ez a sáv a gázfázis és az adszorbeált fázis kombinációja (jól kivehető rajta a gázfázisra jellemző rotációs szerkezet). Az 1623 cm⁻¹-nél jelentkező sáv a semleges vagy a bázikus zeolíthoz viszonyítva az alacsonyabb hullámszámok felé tolódott el.

A HY-FAU zeolit és a metil-klorid kölcsönhatása jól követhető az OH-tartományban bekövetkező változásokon keresztül is. A 723 K-en előkezelt HY-FAU minta spektrumában három abszorpciós sáv jelentkezik, 3731 cm⁻¹-nél a nem savas jellegű terminális Si-OH, 3641 és 3545 cm⁻¹-nél pedig két savas jellegű, a nagyüregben ill. a szodalitegységben található hídkötésű OH-csoport. Metil-klorid adszorpciójakor az OH-sávok intenzitása fokozatosan csökken és eltolódnak a kisebb hullámszámok irányába. Az eltolódás mértéke 300-400 cm⁻¹, ami azt jelzi, hogy vagy egy nagyon erős H-kötés, vagy akár egy gyenge kémiai kölcsönhatás is létrejöhet a metil-klorid és az OH-csoportok között. A 3736 cm⁻¹-nél lévő terminális SiOH intenzitásának csökkenéséből arra következtethetünk, hogy ez a csoport is reakcióba lép a metil-kloridtal. Szobahőmérsékleten leszívátva a rendszert az abszorpciós sávok nem tűnnek el (nem látható az ábrán).

Basila metil-klorid adszorpcióját vizsgálta szilícium-dioxidon¹¹⁷, és azt találta, hogy a hidrogénhidas szerkezet kialakulása következtében az OH-sávok eltolódása 106 cm⁻¹. Hertl és Hair még kisebb eltolódásról számolt be ($\Delta\nu=25$ cm⁻¹)¹¹⁸. McGee és munkatársai ugyanezen az anyagon 124 cm⁻¹ nagyságú eltolódást regisztráltak¹¹⁹. Crowell és munkatársai alumínium-oxidon vizsgálta a metil-klorid adszorpcióját¹²⁰,

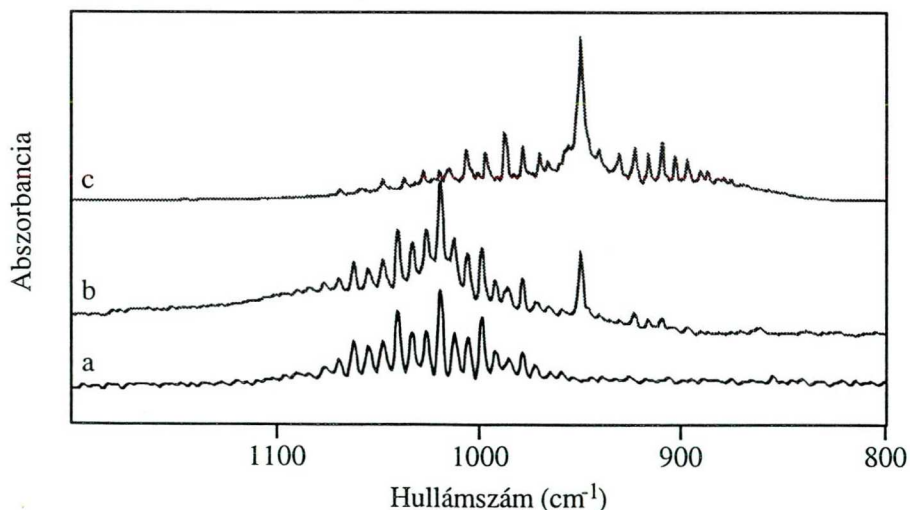
mérései szerint az eltolódás mértéke 136 cm^{-1} . Mivel a HY-FAU a legsavasabb az említett minták közül, az OH-tartomány 400 cm^{-1} -es eltolódása jól illeszkedik a képbe¹²¹.

Metil-klorid jelenlétében emelve a hőmérsékletet igen lényeges változások következnek be. Az 1349 cm^{-1} -nél lévő sáv 400 K felett eltűnik, amivel párhuzamosan az OH-tartomány részlegesen visszatér eredeti állapotába. Az is látható, hogy a spektrumok főleg a CH_3 deformációs tartományban egyre jobban hasonlítanak a metil-klorid gázfázisú spektrumához, sőt 673 K -es hőkezelés után az adszorbeált fázis úgy néz ki, mintha alkéneket adszorbeáltattunk volna savas katalizátoron¹²². A gázfázisban a metil-klorid és a HCl mellett etilén mutatható ki (48. ábra).



47. ábra

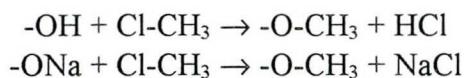
CH_3Cl adszorpciója HY-FAU zeoliton szobahőmérsékleten (a), 400 K -en (b) és 600 K -en (c); differenciaspektrumok



48. ábra

Etilén kialakulása CH_3Cl adszorpciója során HY-FAU zeoliton; CH_3Cl gázspektruma (a), 600 K -es hőkezelés után (b), etilén gázspektruma (c)

A kísérleti tapasztalatok alapján az első lépésben metoxi-csoportok keletkezése várható, ahogyan azt a következő két reakcióséma mutatja:



Az egyenletekből azt kapjuk, hogy a metoxi-csoportok keletkezését az OH-csoportok fogyásának kell kísérnie. Számos kutató vizsgálta OH-csoportokat tartalmazó felületen a metoxi-csoportok kialakulásának lehetőségeit¹²³. Egyértelműen bizonyítható, hogy a metil-klorid a felületi OH-csoportokkal reagálva alakul át. Beebe és munkatársai hozzárendelése szerint a metoxi-csoport aszimmetrikus CH₃-nyújtórezgése 2960 cm⁻¹-nél, a szimmetrikus CH₃-nyújtórezgése pedig 2849 cm⁻¹-nél található meg¹²⁴.

Az egyenletek másik következménye, hogy a metoxi-csoportok keletkezése mellett savas zeolitokon HCl, NaY-FAU és Na/NaY-FAU-n pedig NaCl keletkezik.

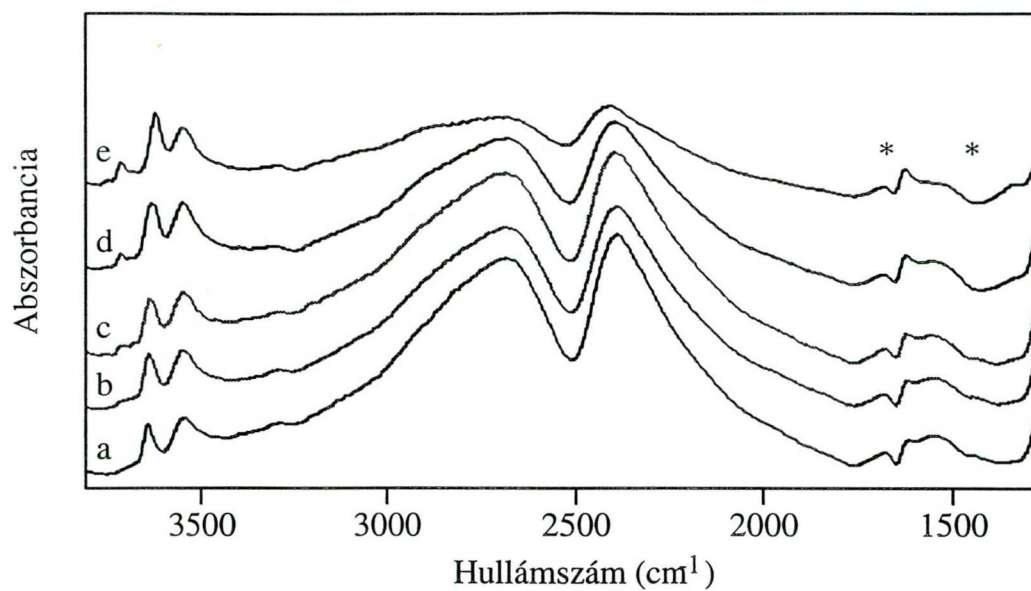
Beebe és munkatársai beszámoltak arról, hogy metil-kloridot adszorbeáltatva alumínium-oxidra HCl képződését lehetett detektálni 400 K hőmérséklet felett¹²⁴. Mivel a HY-FAU jóval erősebb savcentrumokat tartalmaz, mint az alumínium-oxid vagy a szilícium-dioxid¹²⁵, azt várhatjuk, hogy a metoxi-csoportok kialakulása és az ezt kísérő HCl képződése könnyebben megy végbe. Eredményeink ezt igazolták. A HCl keletkezése azonban magában foglalja azt a lehetőséget, hogy a zeolitrács összeomlik, mivel a HCl képes mind az Al–O, mind pedig a Si–O kötések bontására. Ezt a destruktív hatást a víz jelenléte még fel is erősíti. Valójában ez a helyzet a HY-FAU esetén, mivel bizonyítható, hogy a HCl és az OH-csoportok reakciójából víz és a tetraéderestől eltérő kötésszögű Si–O–Si kötés alakul ki. Meg kell jegyezni azt is, hogy a terminális SiOH-csoportok bázikus centrumként viselkedhetnek az igen erősen savas HCl molekulával szemben.

5.1.3.3.4. HCl adszorpció

Az OH-tartományban bekövetkező változások pontosítása érdekében kontroll kísérletként megvizsgáltuk a HCl adszorpcióját is. A 49. ábra mutatja a NaY-FAU zeoliton végbemenő változásokat. Már szobahőmérsékleten megjelenik a terminális SiOH csoport és a savas jellegű hídkötésű OH-csoportok sávja. Magasabb hőmérsékleten a 2700 cm⁻¹ középpontú, az adszorbeált HCl-gázra jellemző sáv laposabbá válik, amivel párhuzamosan az OH-sávok intenzitása nő. Gyenge abszorpciós sávok is megjelennek a 3100-2700 cm⁻¹ régióban, ami azt jelzi, hogy a gázfázisban HCl van jelen.

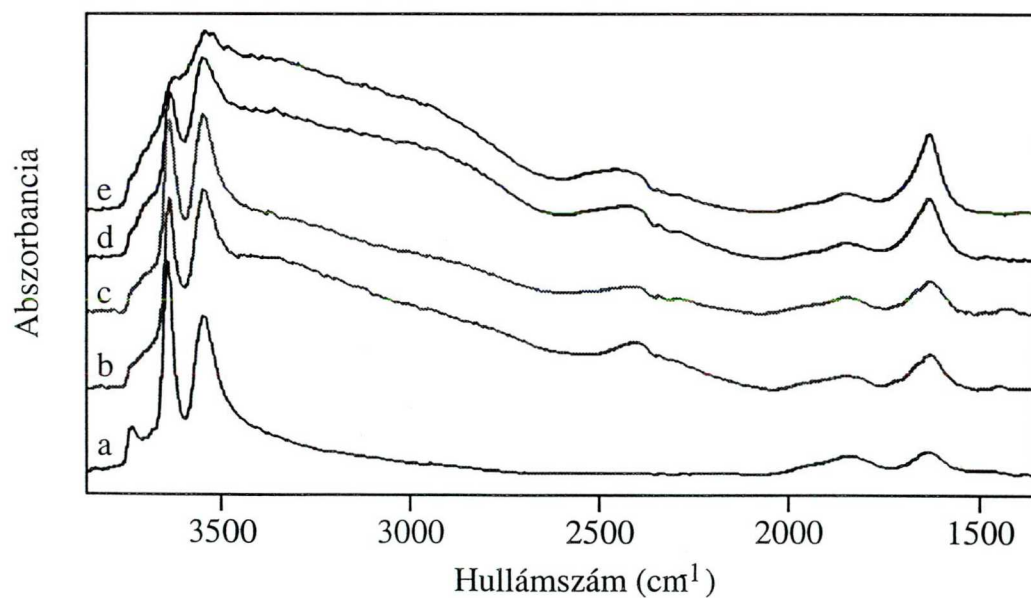
A bázikus tulajdonságú Na/NaY-FAU zeolit esetében a NaY-FAU-hoz hasonló változások következnek be. Mindkét esetben az tapasztalható, hogy szobahőmérsékletű vákuumkezelés hatására a spektrum nem nyeri vissza eredeti alakját.

HY-FAU esetén a 3736 cm⁻¹-nél jelentkező terminális Si–OH HCl adszorpciója esetén eltűnik, a savas OH-csoportok intenzitása a hőmérséklet emelésével csökken (50. ábra).



49. ábra

HCl adszorpciója NaY-FAU zeoliton 300 K (a), 400 K (b), 500 K (c), 600 K (d) és 700 K (e) hőmérsékleten; differenciaspektrumok (az adszorpció miatt a zeolit vázrezgésének megváltozása nem valós csúcsok megjelenéséhez vezet)*



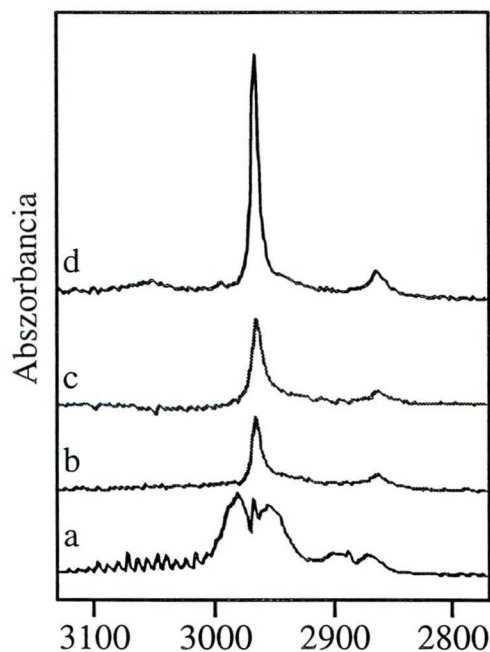
50. ábra

HCl adszorpciója HY-FAU zeoliton 300 K (a), 400 K (b), 500 K (c), 600 K (d) és 700 K (e) hőmérsékleten; differenciaspektrumok

5.1.3.3.5. A CH_3Cl spektrumában jelentkező Fermi-rezonancia paramétereinek változása adszorpció esetén

Megvizsgáltuk a metil-klorid adszorpcióját savas (HY-FAU), semleges (NaY-FAU) és bázikus (Na/NaY-FAU) zeoliton. Látható, hogy az azonos körülmények között felvett spektrumok alakja jelentős eltérést mutat (51. ábra). A NaY-FAU esetén a $\nu_s(\text{CH}_3)/2\delta_{as}(\text{CH}_3)$ arány csökken az adszorpció hatására. Ugyanez a helyzet a másik két esetben is, bár a jelenség kevésbé kifejezett.

A 8. táblázatban feltüntettük a számolt Fermi-rezonancia paramétereket. A számításokat a McGee és munkatársai¹¹⁹ által leírt módon végeztük, összehasonlításképp pedig feltüntettük a Crowell és munkatársai¹²⁰ által meghatározott adatokat is. Mivel Δ , W_α és W_β értékei nem mutatnak jelentős eltérést a bázicitás függvényében, feltételezhető, hogy az adszorpciós kölcsönhatás hasonló jellegű a különböző adszorbensek felületén. Crowell mutatta meg, hogy minél kisebb abszolút értékben Δ , annál teljesebb, erősebb a rezonancia. Összehasonlítva a gázfázisban ill. az adszorbeált fázisban számított paramétereket az látható, hogy adszorbeált fázisban jelentősen csökken a rezonancia erőssége.



51. ábra

CH_3Cl adszorpciója faujazitokon;
gázspektrum (a), adszorpció HY-FAU-
on (b), Na/NaY-FAU-on (c) és
NaY-FAU-on (d);
differenciaspektrumok

8. táblázat

A CH_3Cl abszorpciós sávjai és a számított Fermi-rezonancia paraméterek

Rezgési módok	gázfázis		zeoliton adszorbeált			adszorbeált	
	ref. 116	jelen	HY-	NaY-	Na/NaY-	SiO_2	Al_2O_3
$\delta_s(\text{CH}_3)$	1355	1354	1349	1351	1349	1351	1352
$\delta_{as}(\text{CH}_3)$	1455	1457	1447	1443	1447	1445	1446
$2\delta_{as}(\text{CH}_3)$	2879	2886	2865	2862	2864	2865	2861
$\nu_s(\text{CH}_3)$	2966	2966	2965	2966	2963	2965	2965
$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	3042	3046	3054	3050	3055	3039	3044
Fermi-rezonancia							
Δ	12,5	12	21	28	19,5	25	21
b^2	3706	3128	4749	5016	4710	4688	5292
W_α	56	62	71	80	69	75	73
W_β	-31	-28	-29	-24	-30	-31	-31
E_α	2965	2976	2965	2966	2963	2965	2965
E_β	2879	2886	2865	2862	2864	2865	2861

5.1.3.4. Metil-jodid, etil-klorid és etil-jodid adszorpciója faujazitokon

Összehasonlító vizsgálatokat végeztük CH_3I , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ és $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ adszorpciójával annak érdekében, hogy a zeolitrácshoz kötött metoxi-csoportok kialakulásának mechanizmusát jobban megismerjük.

NaY -FAU zeoliton adszorbeált CH_3I esetén a CH_3Cl -hoz képest sokkal komplexebb változások tapasztalhatók (52. ábra). Szobahőmérsékletű adszorpció során három, kémiaiilag különböző felületi termék azonosítható:

- adszorbeált CH_3I , amire a 3064, 2958, 1429 és 1249 cm^{-1} -nél lévő sávok utalnak¹²⁶,
- zeolithoz kötött metoxi-csoport, amelynek abszorpciós sávjai 2978, 2868, 1369 cm^{-1} -nél láthatók¹²⁷,
- adszorbeált CH_3 -csoport, ami a $\text{CH}_3\text{I}^{(\text{adsz.})} \rightarrow \text{CH}_3^{(\text{adsz.})} + \text{I}^{(\text{adsz.})}$ reakcióban keletkezik és jellemző sávjai a CH_3I -hoz képest az alacsonyabb hullámszámok felé eltolódva 2920 és 1233 cm^{-1} -nél detektálhatók^{128,129}.

Az adszorbeált CH_3 -csoportokhoz rendelhető sávok az időben növekedést mutatnak, ami azt jelzi, hogy a felületen adszorbeálódó CH_3I -molekulák folyamatosan bomlanak. A fizisorbeált benzolszármazékokra jellemző két gyenge sáv (1494 és 1510 cm^{-1}) megjelenése és folyamatos növekedése azt jelzi, hogy a képződő CH_3 -csoportok dehidrogéneződve összekapcsolódhatnak és akár aromás vegyületek is létrejöhetnek.

Murray és munkatársai kimutatták, hogy a metil-halogenidek felületi reakciója során C-C kötés jön létre¹³⁰. A reakció analóg a Forester és Howe által az ún. methanol-to-gasoline (MTG) folyamat esetén bemutatott C-C kötés kialakulásával¹²⁷, amely etoxi-csoportokon keresztül zajlik.

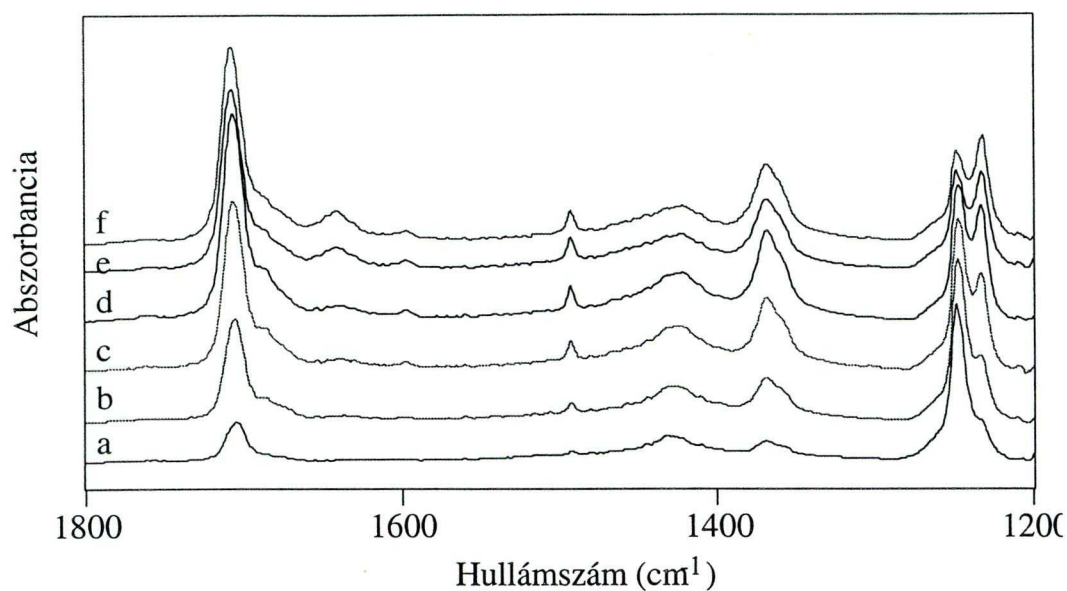
A CH_3I és a CH_3Cl adszorpciójából kapott eredményeket összehasonlítva azt mondhatjuk, hogy (i) a metil-jodid reaktivitása jóval nagyobb, mint a metil-kloridé, ami azzal magyarázható, hogy a jodid jobb távozó-csoport, (ii) a felületen kialakult metoxi-csoportok abszorpciós sávjainak helye kismértékben függ ugyan a távozó-csoport minőségétől, az adszorpció jellegében azonban nincs különbség¹²⁷.

Az 9. táblázat mutatja az etil-klorid gázfázisú spektrumában megjelenő sávok asszignációját.

9. táblázat
Az etil-klorid sávjainak asszignációja

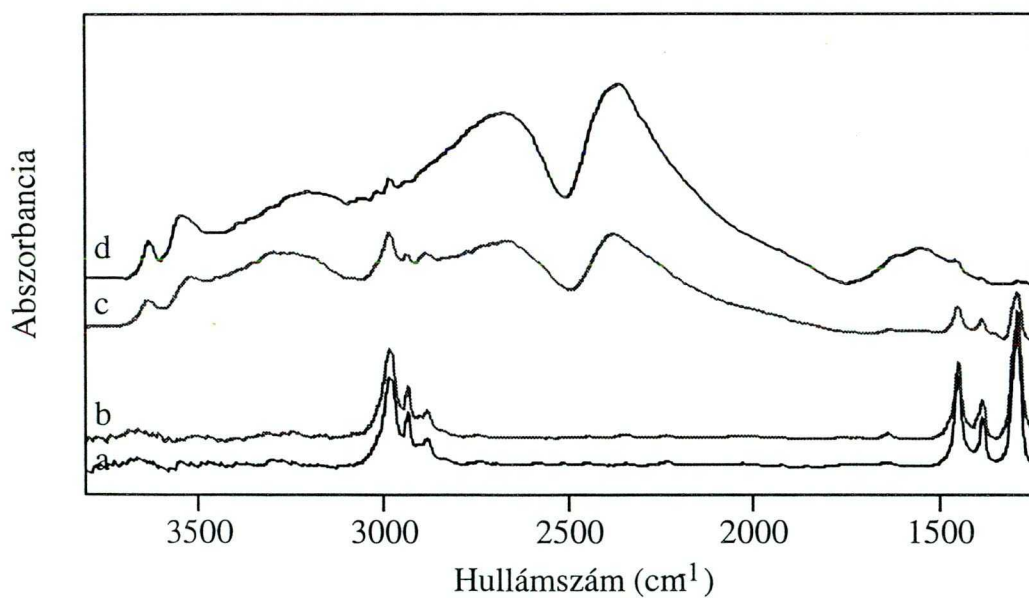
Rezgés	Hullámszám			
	Etil-klorid		Etil-jodid	
	Ref. 131	Jelen munka	Ref. 75	Jelen munka
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	3014	3014	3025	3025
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	2995	2996	2991	2989
$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	2946	2943	2929	2927
$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	2887	2887	2878	2878
$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	1448	1448	1446	1445
$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	1385	1383	1387	1386
(CH_2) wag.	1289	1287	1213	1212
$\nu(\text{C-C})$	974	973	954	955
(CH_3) rock.	786	785	744	741
$\nu(\text{CCl})$	677	676	-	-

Az etil-klorid NaY-FAU zeoliton történt adszorpciója során felvett IR spektrumokat mutatja az **53. ábra**.



52. ábra

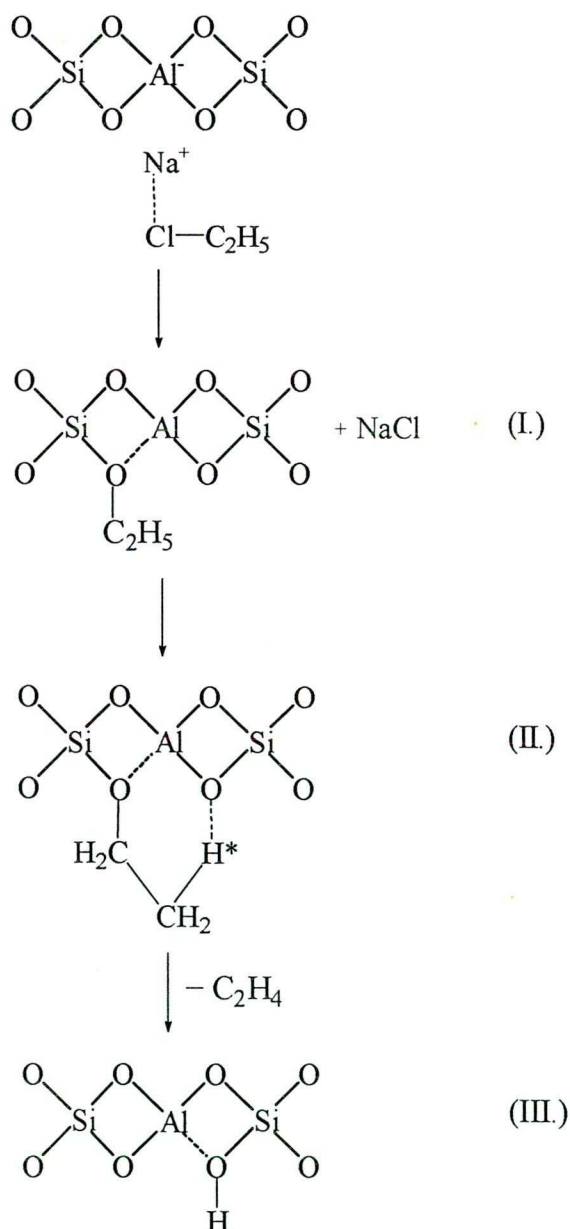
CH₃I adszorpciója NaY-FAU-on szobahőmérsékleten közvetlen az adszorpció után (a), majd 10 (b), 30 (c), 60 (d), 90 (e) és 120 (f) perc elteltével; differenciaspektrumok



53. ábra

Etil-klorid adszorpciója NaY-FAU-on szobahőmérsékleten (a), 400 K-en (b), 500 K-en (c) és 600 K-en (d); differenciaspektrumok

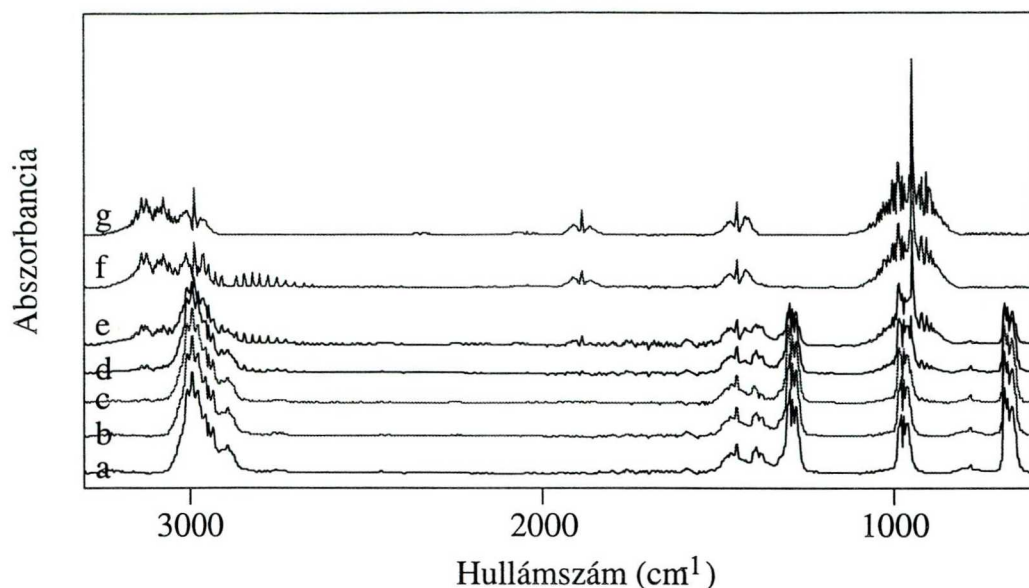
Szobahőmérsékleten 2980, 2932, 2902, 2879 cm^{-1} -nél a CH_x -nyújtórezgések, 1642, 1448, 1381 és 1287 cm^{-1} -nél a CH_x -deformációs rezgések tartományában jelentek meg abszorpciós sávok. Megfigyelhető, hogy a gázfázishoz képest minden sáv az alacsonyabb hullámszámok felé tolódik el és kiszélesedik, ami egyrészt az adszorpcióval, másrészt az ioncsere pozícióban lévő Na^+ -kationnal történt reakció során kialakult etoxi-csoportok megjelenésével magyarázható (54. ábra I. szerkezet). Kvantumkémiai számítások¹³² azt mutatják, hogy a kialakult etoxi-csoport C-H* kötéstávolsága növekszik, az O-H* kötéshossz, az Al-O-H* és az Al-O-C kötésszög pedig csökken (54. ábra II. szerkezet). Ez a spektrumokban úgy jelentkezik, hogy 400 K hőmérsékleten a sávok tovább szélesednek, sőt két jól kivehető váll is megjelenik ~1482 és ~1400 cm^{-1} -nél. További hőmérsékletemelés hatására etilén keletkezik, miközben új OH-csoportok generálódnak (54. ábra III. szerkezet). A keletkezett etilén 700 K-en krakkolódik a felületen, amit 1600 cm^{-1} -nél egy széles sáv megjelenése mutat.



54. ábra

Etil-klorid NaY-FAU-on történt adszorpciója során kialakuló szerkezetek

A gázfázisban 500 K-es hőkezelés után HCl jelenik meg, mennyisége további hőmérsékletemelés hatására növekszik, miközben etilén keletkezik (55. ábra).

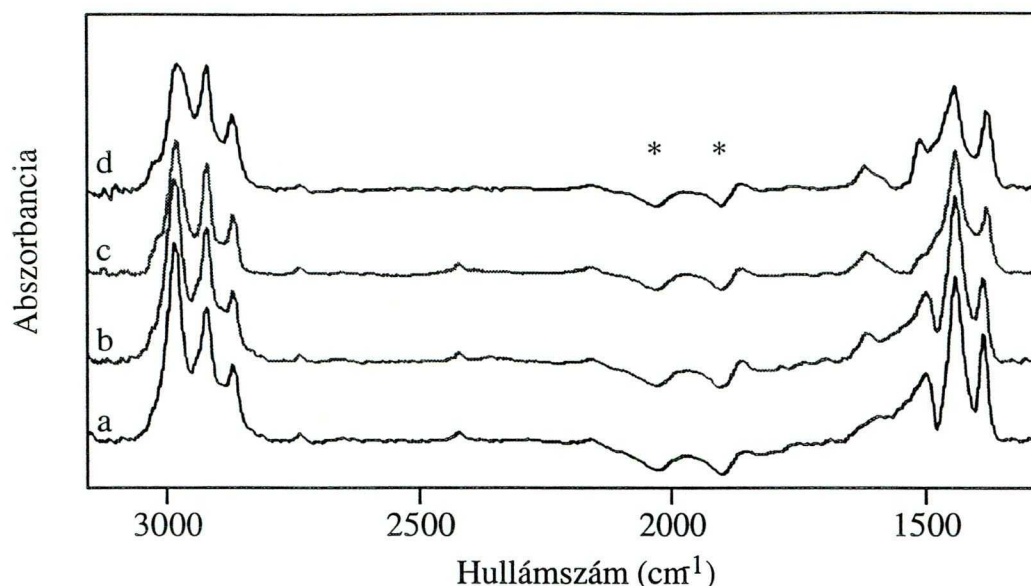


55. ábra

Etilén kialakulása etil-klorid adszorpciója során NaY-FAU zeoliton; etil-klorid gázspektruma (a), ill. 400 (b), 450 (c), 500 (d), 550 (e), 600 K-es (f) hőkezelés után és (g) az etilén gázspektruma

Na/NaY-FAU zeoliton nagyon hasonló változásokat tapasztaltunk, HY-FAU zeoliton viszont a savas jellegű OH-csoportok miatt a krakkreakciók már jóval alacsonyabb hőmérsékleten előtérbe kerültek.

Etil-jodid adszorpciója faujazitokon hasonló eredményekhez vezetett (56. ábra). A CH_x nyújtórezgések tartományában 3010, 2919, 2892 és 2865, a CH_x deformációs rezgések tartományában pedig 1588, 1496, 1442 és 1387 cm^{-1} hullámszámoknál találunk abszorpciós sávokat. A spektrumot összehasonlítva a $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ adszorpciójakor kapott spektrumokkal megállapíthatjuk, hogy az adszorpció során a két különböző molekulából hasonló felületi termék jött létre. A jelenség úgy értelmezhető, hogy a C-I és a C-Cl kötés az adszorpció során megnyúlik, így a halogénatom minősége már csak kis mértékben befolyásolja a felületen kialakuló $[\text{C}_2\text{H}_5]$ -csoportok abszorpciós sávjainak a helyét. A reaktáns jelenlétében emelve a hőmérsékletet a sávok kiszélesednek és eltolódnak, ami a felületi etoxicsoportok kialakulásával magyarázható. Ezzel párhuzamosan a reakcióban HI, majd ebből azonnal I_2 képződik, ami a kuvetta hidegebb részein barna verődék formájában jelenik meg.



56. ábra

Etil-klorid adszorpciója NaY-FAU-on szobahőmérsékleten (a), 400 K-en (b), 500 K-en (c) és 600 K-en (d); differenciaspektrumok (az adszorpció miatt a zeolit vázrezgésének megváltozása nem valós csúcsok megjelenéséhez vezet)*

5.1.3.5. Halogénezett szénhidrogénekre vonatkozó eredményeink összefoglalása

A klórozott metán-származékok adszorpcióját vizsgálva faujazitokon az alábbi megállapításokat tettük:

- CHCl_3 adszorpciója HY-FAU zeoliton a savas centrumokon játszódik le HCl és CO képződése közben. Semleges és bázikus zeolitokon csak kismértékű változások észlelhetők.
- CH_2Cl_2 adszorpciójakor hídkötésű CH_2 -csoportok alakulnak ki a felületen, HCl keletkezése mellett.
- Metil-klorid adszorpciójakor savas karakterű anyagon metoxi-csoportok és HCl keletkezik. A HCl igen erősen adszorbeálódik a zeolit felületén, ezáltal megakadályozza további metil-klorid-molekulák adszorpcióját. Ez azt eredményezi, hogy kevesebb metil-klorid lesz adszorbeált fázisban, több marad a gázfázisban, a kapott spektrum pedig a gáz- és az adszorbeált fázis átfedéseként értelmezhető.
- CH_3Cl adszorpciója során a gázfázisban meglévő Fermi-rezonancia gyengül adszorbeált fázisban.
- A víz, mint a reakcióban keletkezett termék szerepe szintén igen fontos, mivel ez is nagyon erősen kötődik a zeolithoz, ezáltal csökkentve az adszorpciós kapacitást. Magasabb hőmérsékleten ez a reakció a faujazit típusú zeolitoknál a rács részleges vagy teljes összeomlását eredményezheti. Ez a hatás még erősebb H-formájú zeolitok esetén.
- CH_3I adszorpciója során a felületen háromféle részecske jelenik meg, az adszorbeált CH_3I , az adszorbeált CH_3 -csoportok és a zeolithoz kötött metoxicsoportok. A hőmérséklet emelésével a felülethez kötött metoxicsoportok reakciója során C-C kötés alakul ki, ami végeredményben etilén képződéséhez vezet.

- Az etil-klorid és az etil-jodid adszorpciójának vizsgálata azt mutatta, hogy a két különböző molekulából a felületen hasonló termék jön létre. A reakció végterméke a metil-jodidhoz hasonlóan etilén.

5.2. NMR spektroszkópiás eredmények

^{29}Si , ^{27}Al és ^{23}Na MAS NMR spektroszkópiát alkalmaztunk zeolitok szerkezetének vizsgálatára freonokkal való reakció előtt és után.

5.2.1. ^{29}Si MAS NMR vizsgálatok

Az **57. ábra** mutatja a NaY-FAU zeolit ^{29}Si NMR spektrumait különböző freonokkal való reakció után. Az aktivált, NaY-FAU spektrumában (**57. ábra a** spektrum) jól látható, hogy a minta 5 különböző környezetű Si-atomot tartalmaz, sorrendben a Si(4Al) -85, Si(3Al) -90, Si(2Al) -95, Si(1Al) -100 és Si(0Al) -105 ppm-nél. A spektrumból számítható Si/Al arány 2,44-nek adódott. A **58. ábrán** példaként bemutatjuk egy spektrumon annak szimulációját, ami az öt komponens alatti területet szolgáltatja. Ezekből a területekből lehet meghatározni a 2.2.1. fejezetben leírt módon a Si/Al arányt.

CCl_4 és CFC-11 reakciója a zeolitrács összeomlásához vezet, amit egy széles NMR jel megjelenése mutat -102 pmm körül (**57. ábra b,c** spektrum).

Az előzőekhez képest a CFC-12 kisebb reaktivitást mutatott. A zeolitrács a reakció során csak részben veszítette el kristályosságát, a Si(4Al) jele -85 ppm-nél csökkent, a Si(1Al) és a Si(0Al) jelei -100 ill. -105 ppm-nél pedig növekedtek. A spektrumból számított Si/Al arány 500 K-es hőkezelés után 3,10-nek (a dealuminálás foka 16 %), 600 K-en pedig 3,22-nek adódott (18 %). Ezek az eredmények kísérleti bizonyítékai a zeolitok freonokkal előidézett dealuminálódásának (**57. ábra d,e** spektrum).

A NaY-FAU szerkezete gyakorlatilag nem változik a CFC-13-al és a CFC-14-el végzett reakciók után, amint azt az **57. ábra f** és **g** spektruma mutatja. A számított Si/Al arány megegyezik a kiindulási zeolitéval.

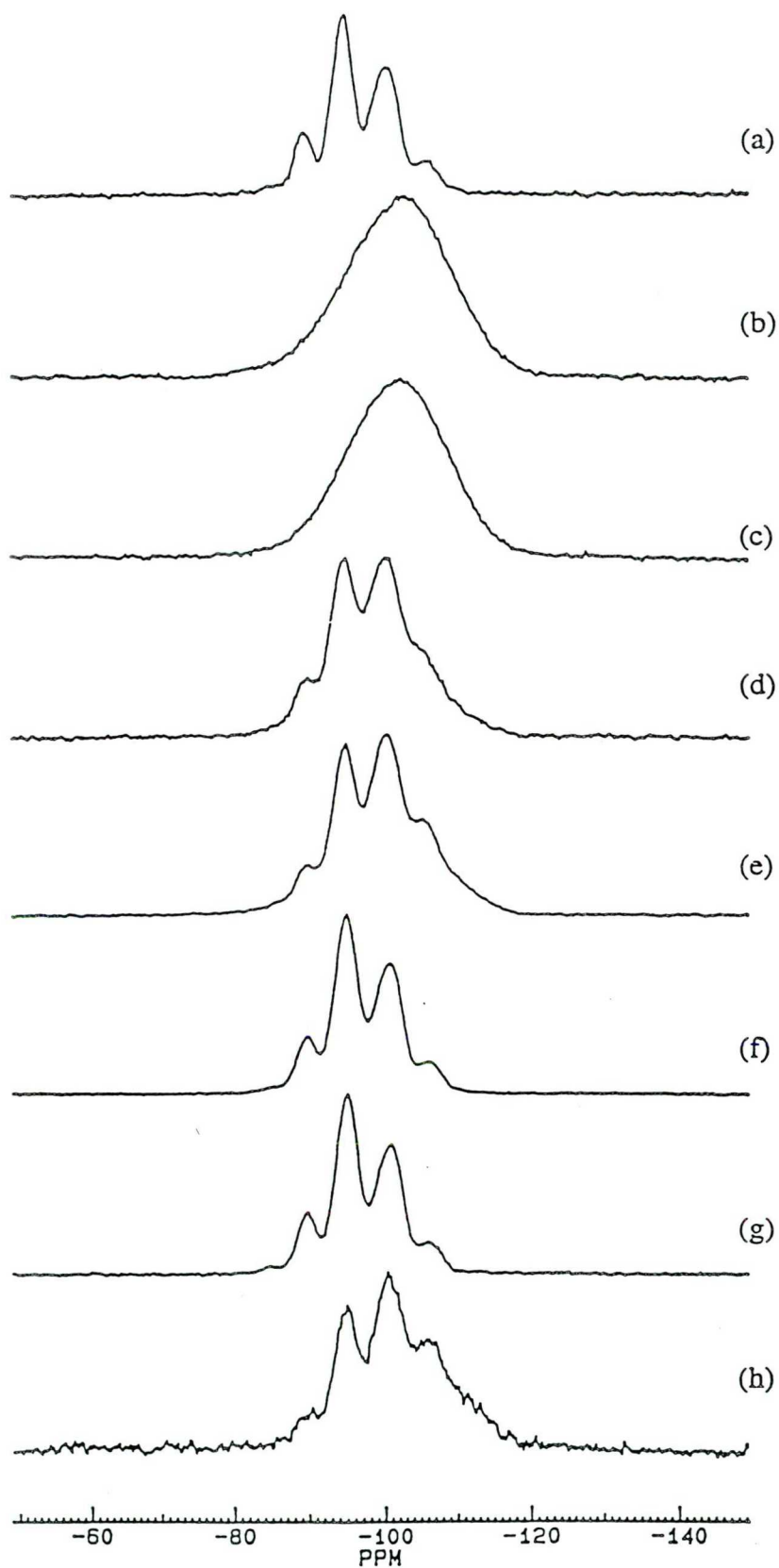
A HCFC-22 a CFC-12-höz hasonlóan reagál, a reakció után azonban a Si/Al arány (3,63) és a dealuminálódás foka (26 %) is magasabb, mint a CFC-12-nél volt (**57. ábra h** spektrum).

A Na/NaY-FAU zeolit szerkezetében a NaY-FAU zeolitéhoz hasonló változások következtek be a freonokkal való reakció következtében.

A **59. ábrán** a HY-FAU zeolit ^{29}Si NMR spektrumait láthatjuk a különböző freonokkal való kölcsönhatás után. Az erősen savas jellegű HY-FAU sokkal reaktívabbnak bizonyult, mint a semleges NaY-FAU vagy a bázikus Na/NaY-FAU, a zeolitrács összeomlását tapasztaltuk CCl_4 , CFC-11 és CFC-12 reakciója után, de kismértékben még a CFC-13, sőt a CFC-14 is okozott változást a zeolit szerkezetében. Ez utóbbi két esetben a spektrumból számított Si/Al arány 2,72 (9 %) és 2,82 (10 %) volt. A HY-FAU aktivitása hidrogén-tartalmú HCFC-22 esetén is nagyobb volt, a Si/Al 4,18-nak adódott, ami 34 %-os dealumináltságnak felel meg.

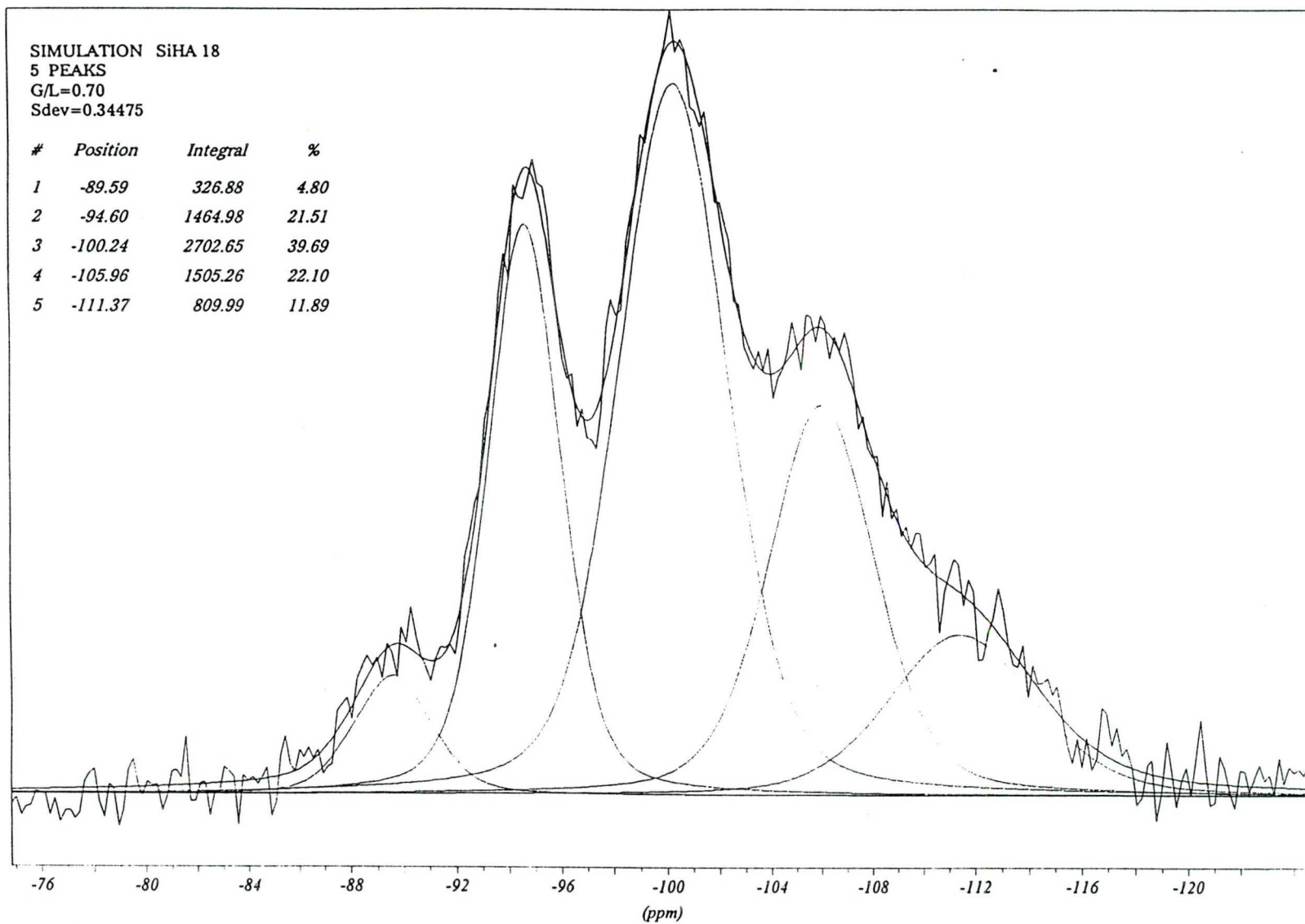
A **60. ábra** azt mutatja, hogy a CuY-FAU zeolit még a HY-FAU zeolitnál is nagyobb reaktivitással rendelkezik a freonok bontási reakcióiban, továbbá, hogy a CCl_4 - CF_2Cl_2 - CHClF_2 esetekben megszűnik a zeolit kristályossága.

CoY-FAU és CrY-FAU zeolitoknál a 723 K-es, vákuumban történt hőkezelés (aktiválás) után a zeolitrács összeomlott, a minták elvesztették kristályosságukat. Ezekben az esetekben a zeolit víztartalmát az átmenetifém-ionok heterolizálják és az így kialakuló helyi erős savas göcök a zeolitrács összeomlását okozzák.

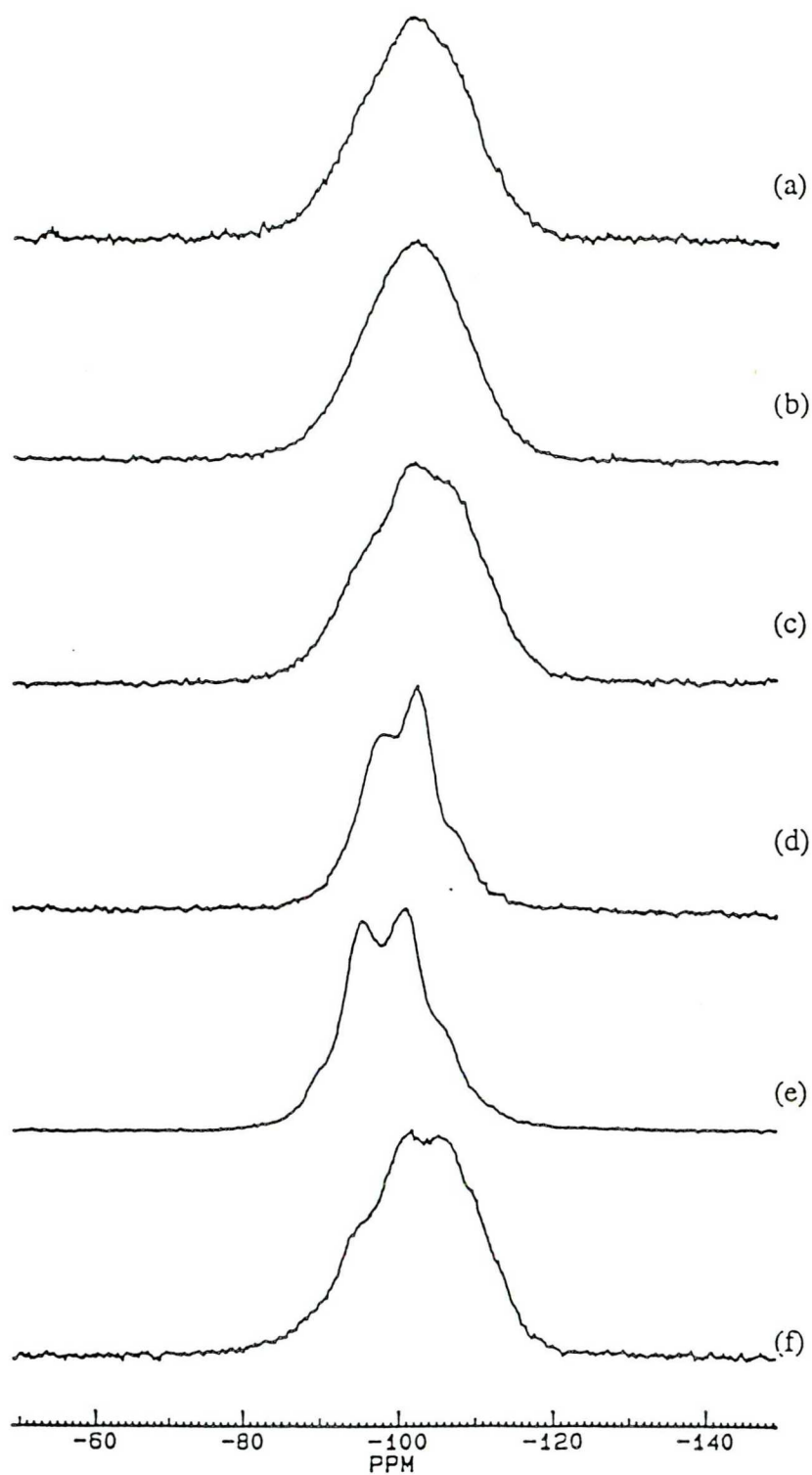


57. ábra

NaY-FAU ^{29}Si NMR spektrumai; aktivált zeolit (a), ill. CCl_4 (b), CFC-11 (c), CFC-12 500 K-es (d) és 600 K-es (e), CFC-13 (f), CFC-14 (g) és HCFC-22 (h) adszorpciója után

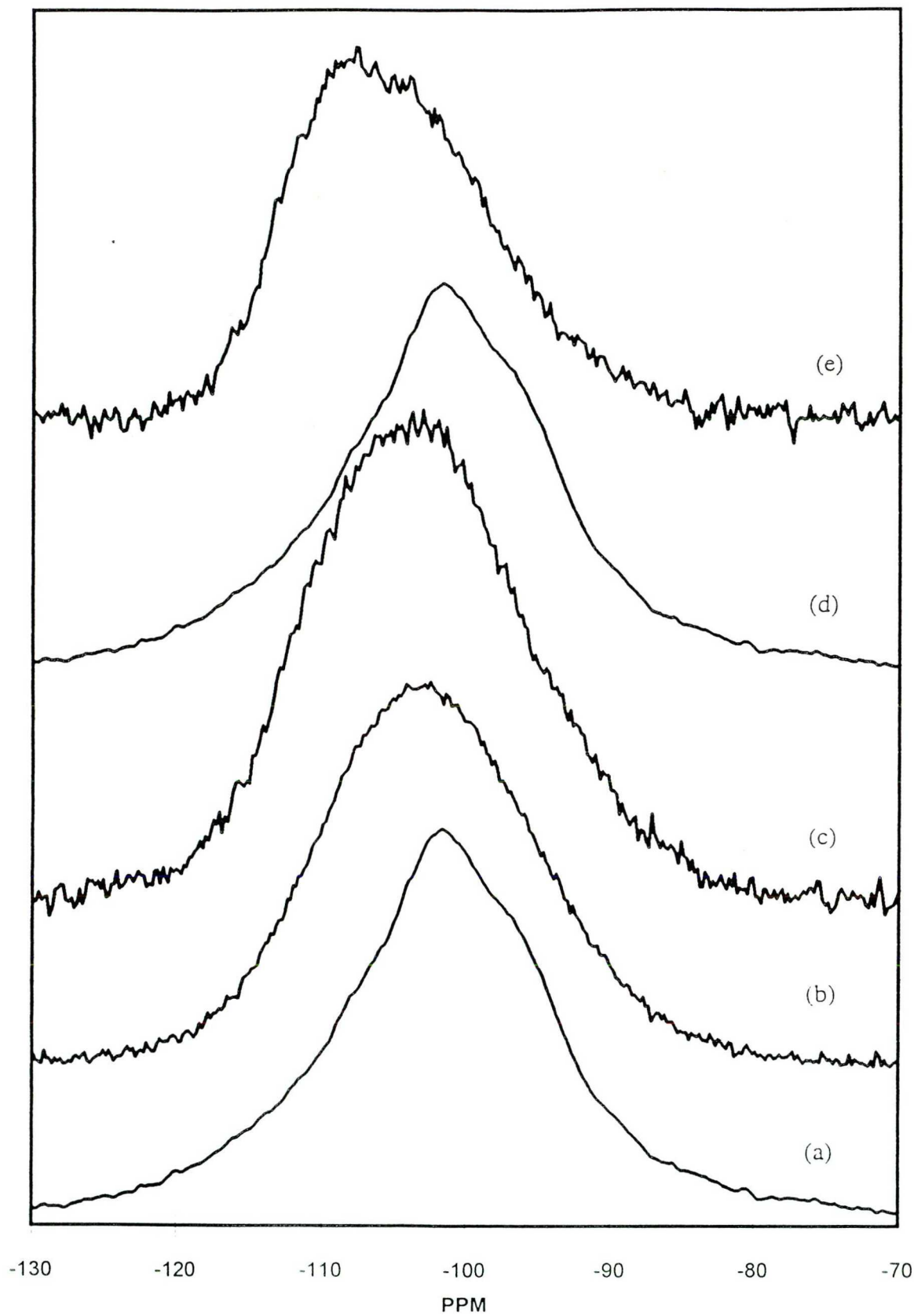


58. ábra
Si/Al arány meghatározása



59. ábra

HY-FAU ^{29}Si NMR spektrumai CCl_4 (a), CFC-11 (b), CFC-12 (c), CFC-13 (d), CFC-14 (e) és HCFC-22 (f) 600 K-es adszorpciója után



60. ábra

CuY-FAU ^{29}Si NMR spektrumai; aktivált zeolit (a), ill. CCl_4 (b), CFC-12 (c), CFC-14 (d) és HCFC-22 (e) 600 K-es adszorpciója után

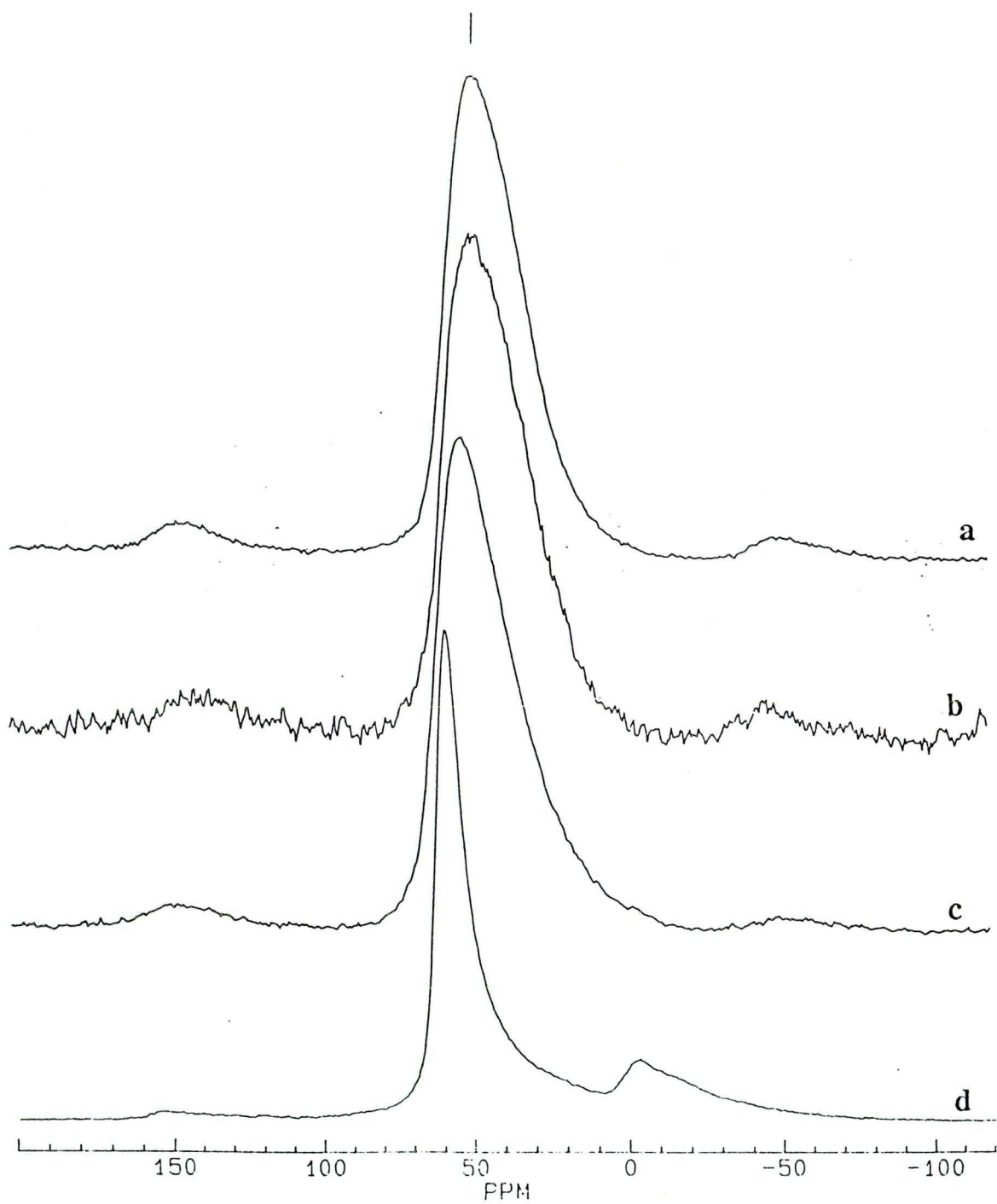
5.2.2. ^{27}Al MAS NMR vizsgálatok

Az **61. ábra** mutatja a CFC-12-vel különböző hőmérsékleteken kezelt NaY-FAU zeolit ^{27}Al NMR spektrumait. Az aktivált NaY-FAU spektrumában 50 ppm-nél látható a zeolitrácsban elhelyezkedő, tetraéderes koordinációjú Al csúcsa. 500 K hőmérsékletig a spektrumokban nem detektálható 0 ppm-nél az oktaéderes koordinációjú, rácson kívüli Al, a 50 ppm-nél lévő, tetraéderes Al-hoz tartozó sávok azonban az alacsonyabb térerősség felé kiszélesednek, a detektált jel tehát valószínűleg két különböző NMR-jel eredője. A nagyobb térerősségek felé 50 ppm-nél van a "valós" tetraéderes jel, 25 ppm körül pedig egy torzult tetraéderes vagy pentakoordinált Al-hoz tartozó jel¹³³. 600 K-es hőkezelés hatására megjelenik az oktaéderes koordináltságú Al a spektrumban, ezzel párhuzamosan a 50 ppm-es sáv szélessége csökken. Mindezek a jelenségek arra utalnak, hogy egy erős kemisorpciós kölcsönhatás előzi meg a dealuminálódást.

A **62. ábrán** a különböző freonokkal 600 K hőmérsékleten kezelt NaY-FAU zeolit spektrumai láthatók. A reaktánsorozatból a CF_4 a legkevésbé reaktív, amit az mutat, hogy a reakció előtt felvett spektrumhoz képest alig változott a sáv alakja. (CFC-13 esetén hasonló eredményre jutottunk.) A legérdekesebb reaktáns a CFC-12 volt, ahol jól elkülöníthetően detektáltuk a rácspan lévő tetraéderes Al (59 ppm) és a rácson kívüli, oktaéderes Al (-3,4 ppm) jelét. CFC-11 és CCl_4 esetén oktaéderes koordinációjú Al nem jelent meg, a minta kismértékű dealuminálódását a jel kiszélesedése, a 30 ppm körüli torzult tetraéderes vagy pentaéderes koordinációjú Al megjelenése mutatta.

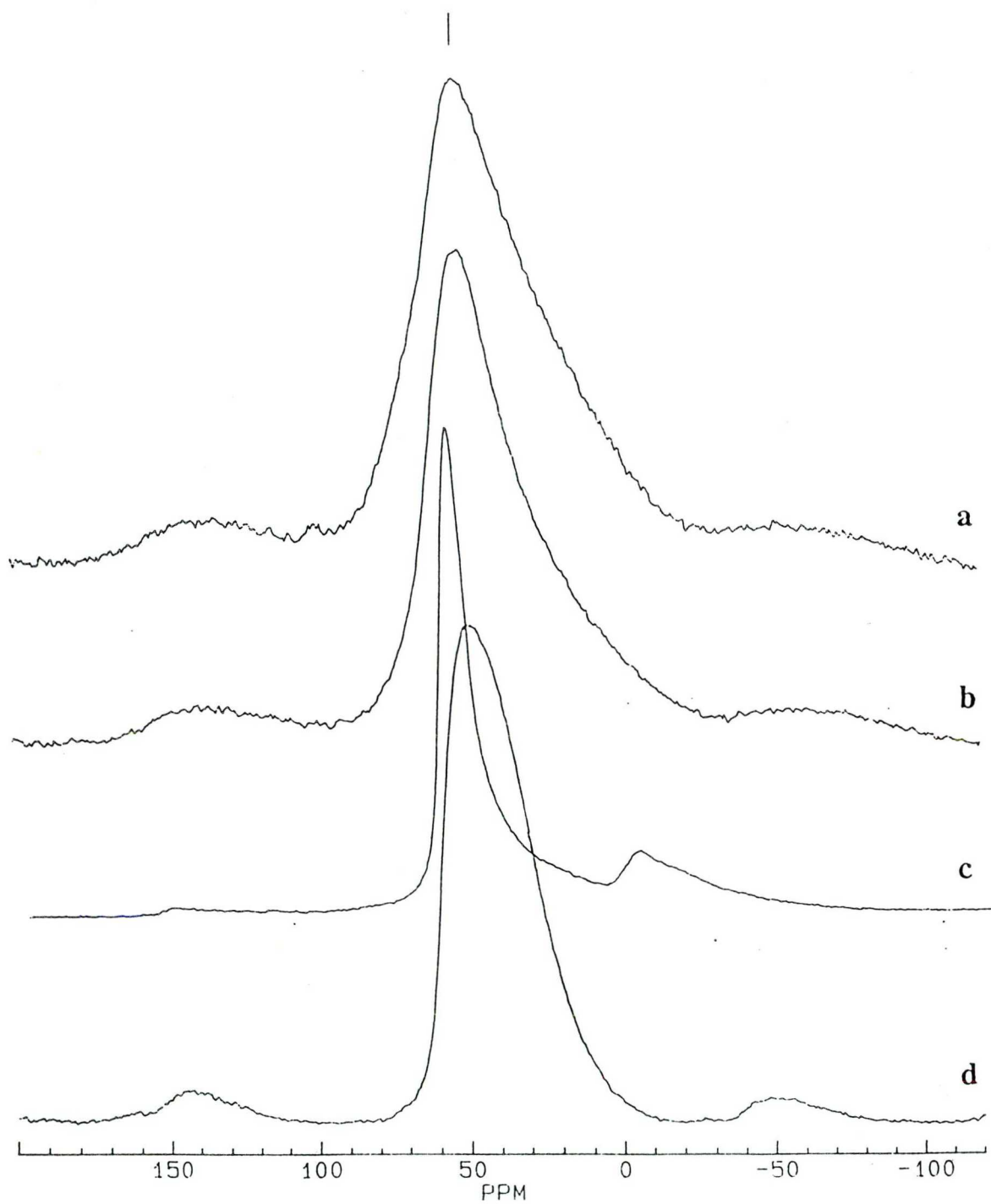
A **63. ábrán** a HY-FAU spektrumai láthatók freonokkal való reakció után. Ezen a zeoliton is a CF_4 bizonyult a legkevésbé reaktív, a spektrumban csak a tetraéderes (50 ppm) és a torzult tetraéderes vagy pentakoordinált (30 ppm) Al jele látható. A többi freon esetében a rácspan kívüli, oktaéderes Al jele is megjelenik (0 ppm).

A CFC-12 és a HCFC-22 reaktivitásának összehasonlítását mutatja a **64. ábra** Na/NaY-FAU zeoliton. Látható, hogy a CFC-12 a Na/NaY-FAU zeolittal hasonlóan reagál, mint NaY-FAU-val, a HCFC-22 reakciója során azonban nagy mennyiségben keletkezik rácspan kívüli, oktaéderes koordinációjú Al, tehát a HCFC-22 a bázikus centrumokat tartalmazó zeolitot jobban dealuminálja.

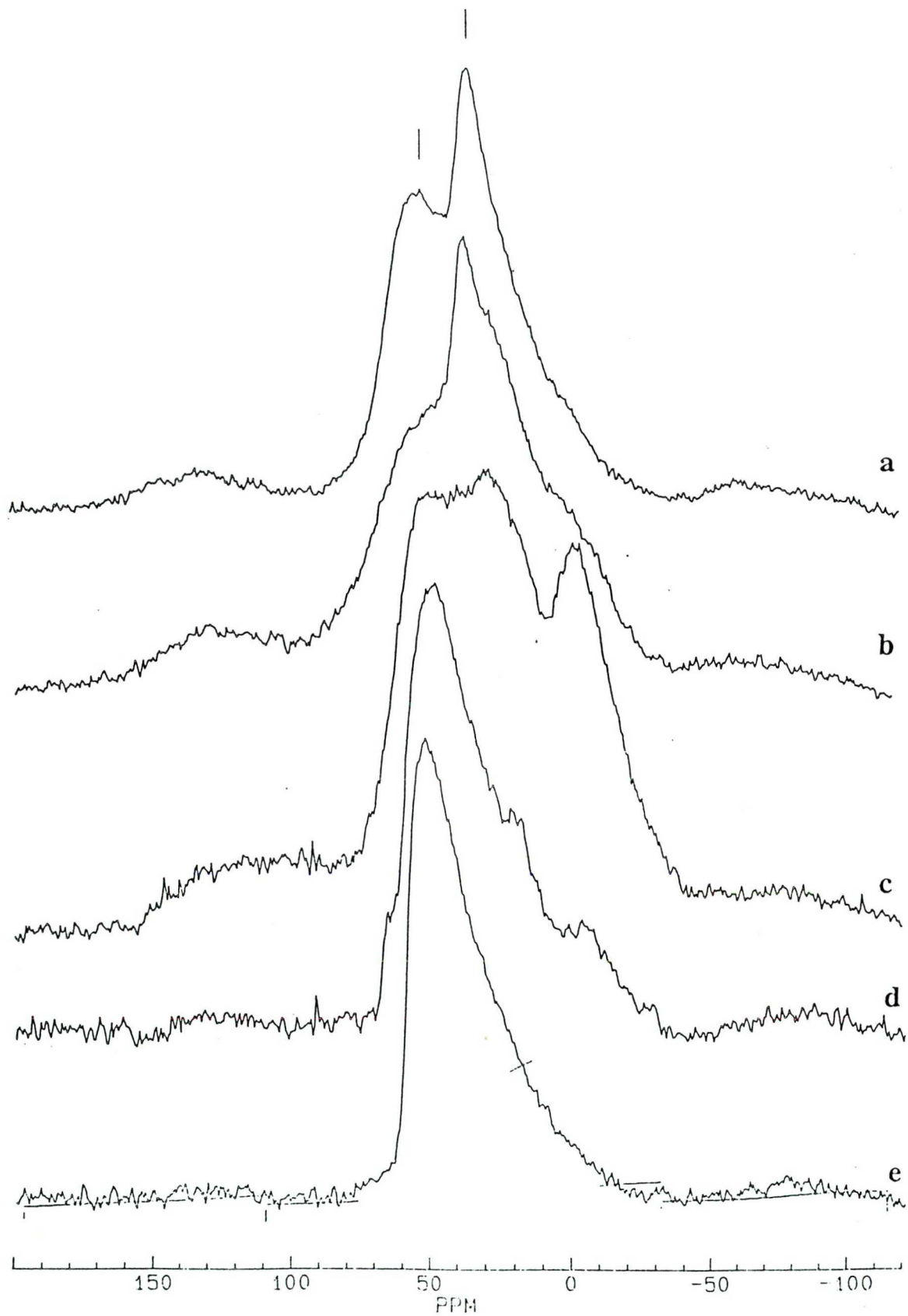


61. ábra

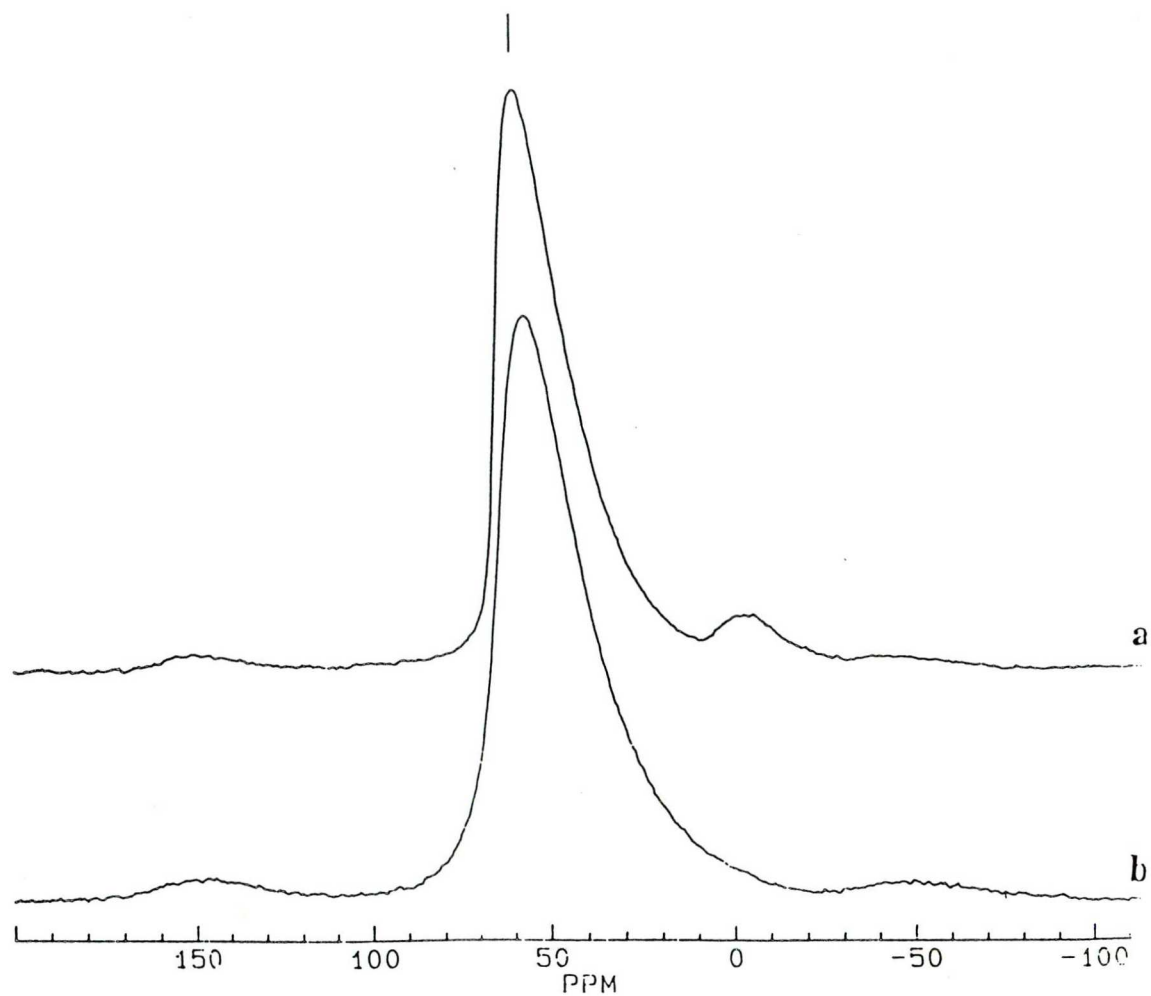
CFC-12-vel különböző hőmérsékleteken kezelt NaY-FAU zeolit ^{27}Al NMR spektrumai; aktivált zeolit (a), ill. 400 (b), 500 (c) és 600 K-es (d) hőkezelés hatása



62. ábra
NaY-FAU ^{27}Al NMR spektrumai CCl_4 (a), CFC-11 (b), CFC-12 (c) és CFC-14 (d) 600 K-es adszorpciója után



63. ábra
 HY-FAU ^{27}Al NMR spektrumai CCl_4 (a), CFC-11 (b), CFC-12 (c), CFC-13 (d) és
 CFC-14 (e) 600 K-es adszorpciója után



64. ábra

A CFC-12 (a) és a HCFC-22 (b) Na/NaY-FAU-on történt 600 K-es adszorpciója után kapott ^{27}Al NMR spektrumok összehasonlítása

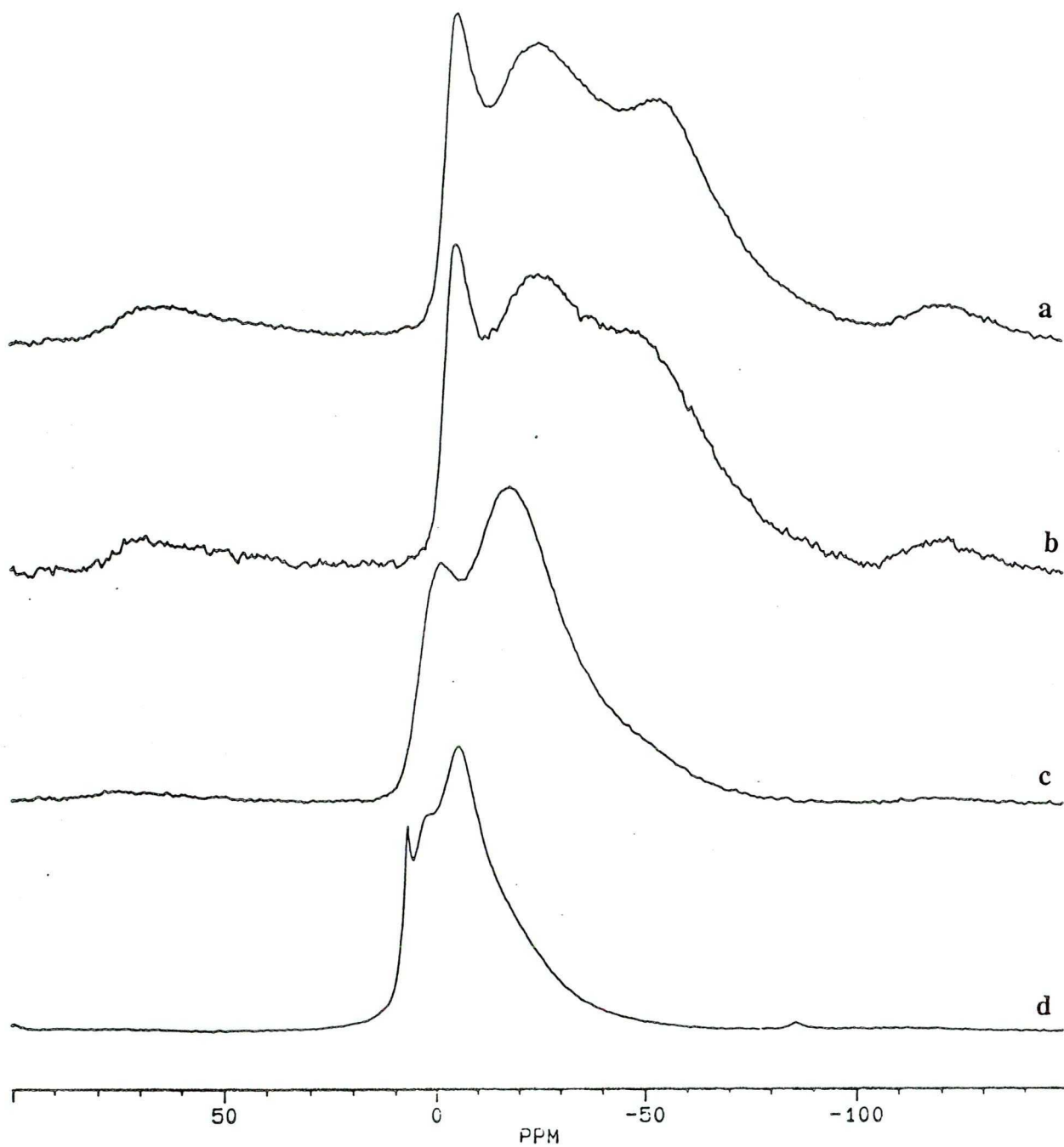
5.2.3. ^{23}Na NMR vizsgálatok

A **65. ábra** a CFC-12-vel különböző hőmérsékleteken kezelt NaY-FAU spektrumait mutatja. Az aktivált minta spektrumán három jel volt elkülöníthető, -6 ppm-nél a hexagonális prizmában, -25 ppm-nél a szodalitegységben és -55 ppm-nél a nagyüregben lévő Na^+ -ionok jele¹³⁴. A hőmérséklet emelésével kapott eredmények jó egyezést mutatnak a ^{27}Al NMR spektrumokból levonható következtetésekkel. 400 K-en a nagyüregben lévő Na^+ -ionok jelének intenzitása csökken, ami azt jelenti, hogy az adszorpció itt játszódik le elsődlegesen. Jól látható, hogy 500 K-en indul be a tényleges reakció, melynek során dealuminálódik a zeolit, ezzel párhuzamosan NaCl (6 ppm) és amorf alumino-fluoro-szilikát (1 ppm) képződik.

A $\text{CCl}_4\text{-CF}_4$ reaktáns-sorozat jelenlétében 600 K-en hőkezelt NaY-FAU spektrumait láthatjuk a **66. ábrán**. CCl_4 és CFC-11 reakciója után egy éles, keskeny jel látszik 6 ppm-nél, ami NaCl keletkezésére utal, a -20 ppm-nél megjelenő széles sáv pedig a ^{29}Si spektrumok tárgyalásánál már leírt amorf alumino-szilikát fázishoz rendelhető (**66. ábra a,b** spektrum). CFC-12 reakciója után az előzőektől teljesen eltérő változások következtek be. A CFC-12 elreagált a nagyüregben (-55 ppm) és a szodalitegységben (-25 ppm) lévő Na^+ -ionokkal, a hexagonális prizmában elhelyezkedő Na^+ -ionok jele azonban megmaradt. A reakcióban NaCl (6 ppm) és amorf alumino-fluoro-szilikát (1 ppm) képződött (**66. ábra c** spektrum).

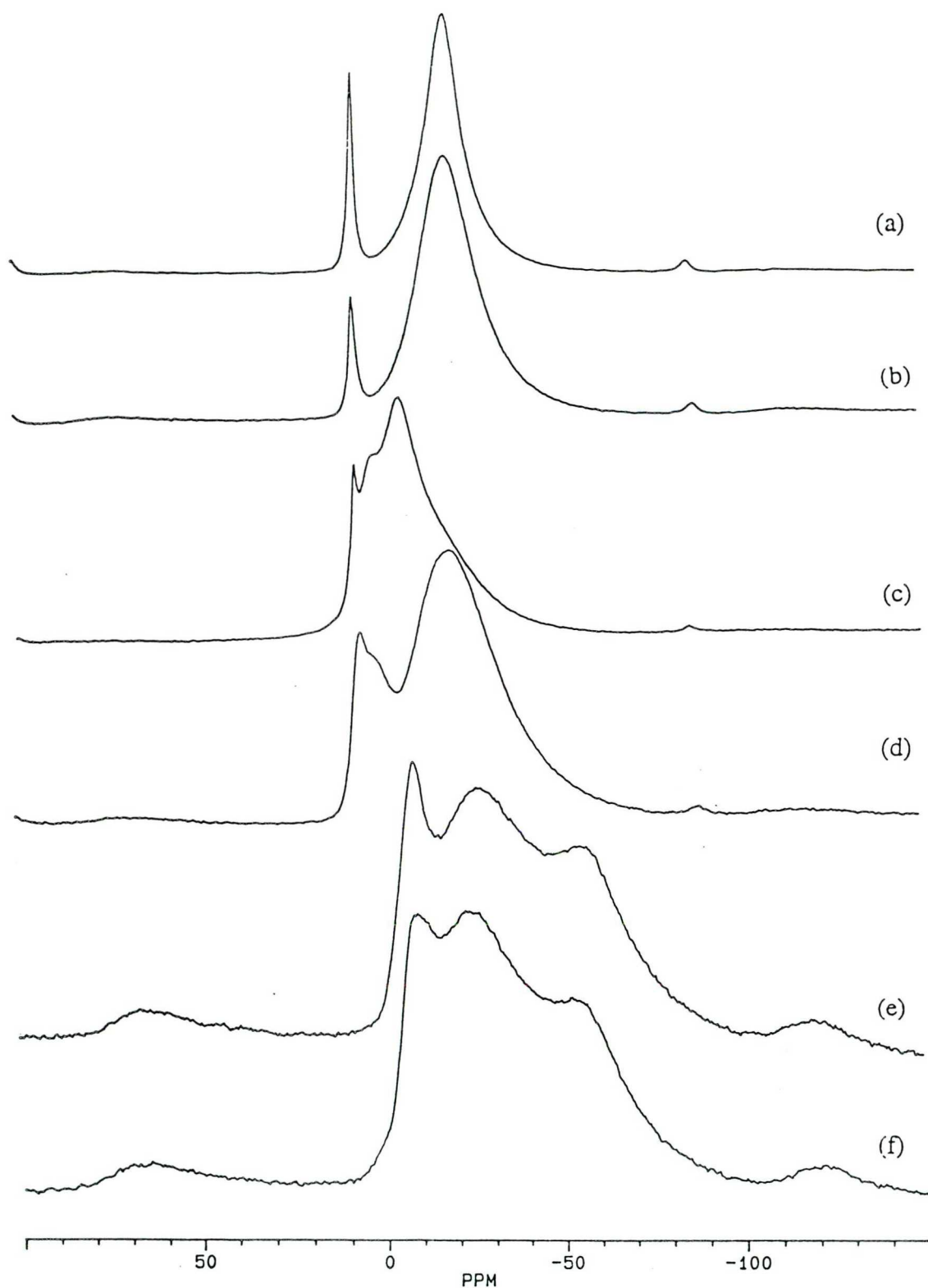
A HCFC-22 a ^{23}Na NMR mérések alapján is reaktívabbnak bizonyult, mint a CFC-12. A detektált spektrum hasonlít a CCl_4 és a CFC-11 esetén kapottakhoz azzal a különbséggel, hogy a keletkező NaCl jele (6 ppm) kevésbé intenzív és megjelenik a CFC-12-nél leírt amorf alumino-fluoro-szilikát fázis (1 ppm) is (**66. ábra d** spektrum).

CFC-13 és CFC-14 a ^{27}Al NMR és ^{29}Si NMR vizsgálatokkal összhangban nem, vagy csak nagyon kis mértékben reagált a zeolittal, így a kapott spektrumok nem térnek el lényegesen a kiindulási zeolit spektrumától (**66. ábra e,f** spektrum).



65. ábra

CFC-12-vel különböző hőmérsékleteken kezelt NaY-FAU zeolit ^{23}Na NMR spektrumai; aktivált zeolit (a), ill. 400 (b), 500 (c) és 600 K-es (d) hőkezelés hatása



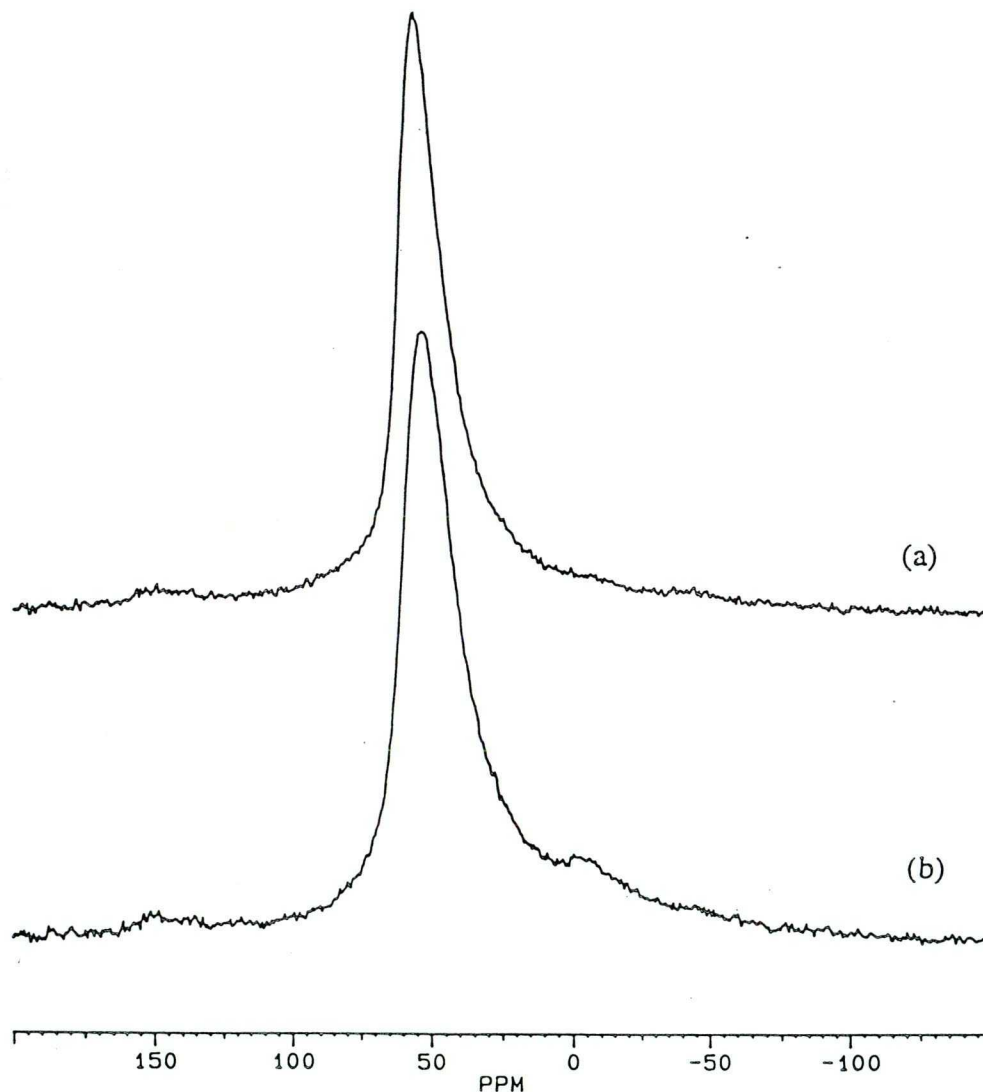
66. ábra

NaY-FAU ^{23}Na NMR spektrumai CCl_4 (a), CFC-11 (b), CFC-12 (c), HCFC-22 (d), CFC-13 (e) és CFC-14 (f) 600 K-es adszorpciója után

5.2.4. O₂ jelenlétének hatása a reakció során a zeolitrács szerkezetére

Az infravörös vizsgálatokhoz hasonlóan ²⁷Al-NMR méréseket is végeztünk annak felderítésére, hogy az oxigén hogyan befolyásolja a zeolitok szerkezetének változását a freonokkal való reakcióban. Modellvegyületként a CFC-12 freont alkalmaztuk.

Az **67. ábra** mutatja a CFC-12 adszorpcióját és reakcióját CuY-FAU zeoliton oxigén jelenlétében ill. távollétében. A spektrumokból az látszik, hogy oxigén jelenlétében rácson kívüli, oktaéderes koordinációjú Al nem jelenik meg 0 ppm-nél, a dealuminálódás kisebb mértékű.

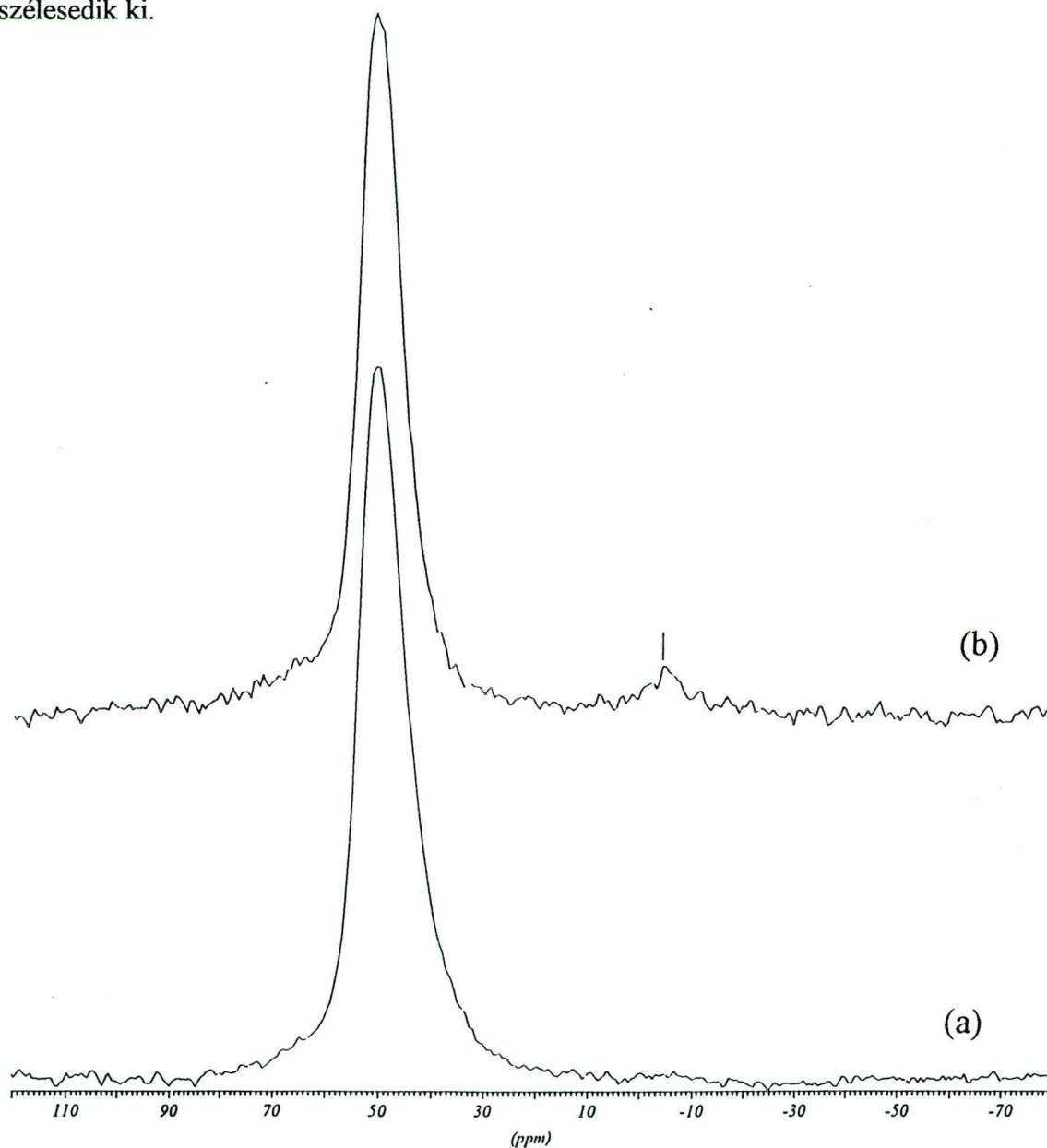


67. ábra

CFC-12 adszorpciója CuY-FAU zeoliton O₂ jelenlétében (a), ill. O₂ nélkül (b); ²⁷Al NMR spektrumok

NaY-FAU zeolit esetén a spektrumokban a CuY-FAU zeolithez hasonló különbségek mutatkoztak az oxigén jelenlétében ill. távollétében végzett reakciók után.

Az **68. ábra** mutatja a H-mordenit reakcióját CFC-12-vel 600 K hőmérsékleten O_2 jelenlétében ill. távollétében. Látható, hogy a CuY-FAU zeolit esetén tapasztaltakhoz hasonlóan itt is kisebb mértékben dealuminálódott a zeolit O_2 jelenlétében, ami abból látszik, hogy ebben az esetben rácsonkívüli, oktaéderes koordinációjú Al nem jelenik meg 0 ppm-nél és az 53 ppm-nél jelentkező, rácspan lévő tetraéderes Al jele sem szélesedik ki.



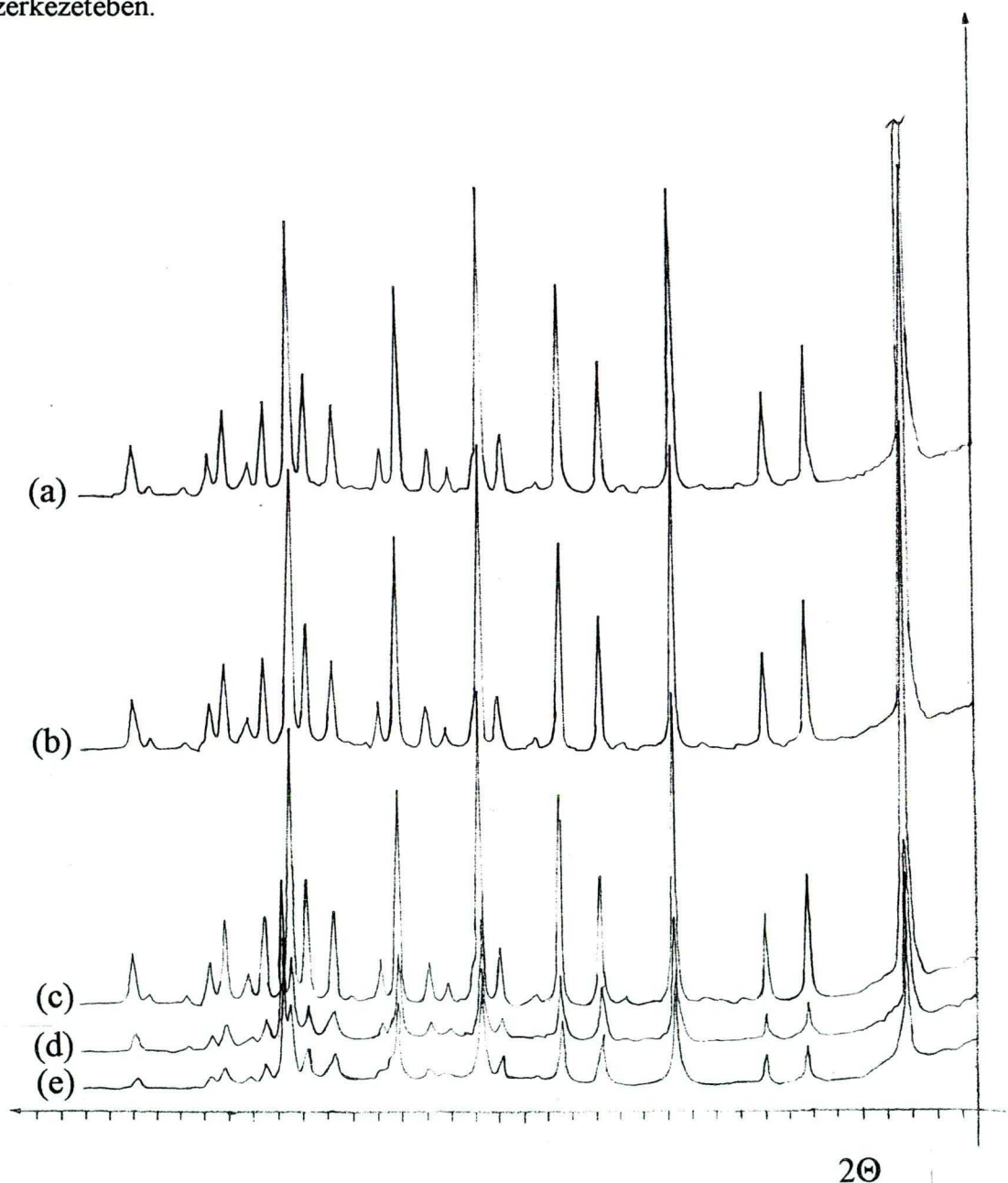
68. ábra

CFC-12 adszorpciója H-mordeniten O_2 jelenlétében (a), ill. O_2 nélkül (b); ^{27}Al NMR spektrumok

A leírt tapasztalatok, összhangban az infravörös spektroszkópiás mérésekkel, egyértelműen azt bizonyítják, hogy O_2 jelenlétében a zeolit–freon reakcióban kisebb mértékű a zeolitrács dealuminálódása, mint O_2 távollétében.

5.3. Röntgendiffrakciós vizsgálatok eredményei

A röntgendiffrakciós vizsgálatok alátámasztották az infravörös- és az NMR-spektroszkópiás méréseink eredményeit. Példaként bemutatjuk a NaY-FAU zeolit CFC-12 freonnal történő reakciójának a zeolitszerkezetre gyakorolt hatását (69. ábra). Látható, hogy a szobahőmérsékletű adszorpció után a reaktáns jelenlétében emelve a hőmérsékletet 500 K-ig a zeolit kristályossága gyakorlatilag nem változik (*a, b, c* görbe), 600 ill. 700 K-en (*d, e* görbe) azonban már jelentős változások detektálhatók a zeolit szerkezetében.



69. ábra

CFC-12-vel különböző hőmérsékleteken kezelt NaY-FAU zeolit XRD spektrumai; aktivált zeolit (*a*), ill. 400 (*b*), 500 (*c*), 600 (*d*) és 700 K-es (*e*) hőkezelés hatása

6. Eredmények értékelése

6.1. A klórozott-fluorozott szénhidrogének bontásának lehetőségei

Az irodalom feldolgozásában rámutattunk, hogy a klórozott-fluorozott szénhidrogének (freonok) ártalmatlanítása szempontjából a leginkább járható útnak a heterogén katalitikus oxidáció tűnik, azonban még nem sikerült olyan katalizátort találni, ami gazdaságosan felhasználható lenne ilyen célra. A zeolitok a freonok bontásában ugyan aktívnak bizonyultak, katalizátorkénti felhasználásukat azonban korlátozza a folyamatban tapasztalt rövid élettartamuk. A zeolitok gyors dezaktiválódásának okait vizsgáltuk szisztematikus infravörös- és mágneses magrezonancia spektroszkópia felhasználásával. A dolgozatban leírt eredményeket az alábbi csoportosításban foglaljuk össze:

- a hidrogént nem tartalmazó freonok faujazitokon való adszorpciójának és reakciójának függése a F-atomok számától,
- hidrogént tartalmazó és hidrogént nem tartalmazó freonok adszorpciójának és reakciójának összehasonlítása,
- oxigén jelenlétének hatása a zeolit szerkezetére, a freon bontására,
- a zeolit szerkezetének és ioncserével való módosításának hatása a freonok bontási reakcióira.

6.1.1. Hidrogént nem tartalmazó freonok adszorpciója és reakciója faujazitokon

Hannus és munkatársai leírták a foszgén zeolitokon történt adszorpciójakor bekövetkező változásokat és a Fermi-rezonancia megjelenését⁷⁸. További mérésekkel kimutatták, hogy CCl_4 zeolittal való reakciójából a foszgénhez hasonló felületi termék jön létre és ebben az esetben is megjelenik a Fermi-rezonanciát jelző dublett az infravörös spektrumban. A munka folytatásaként kimutattuk, hogy adszorpció és felületi reakció során az infravörös spektrumban 1720 és 1805 cm^{-1} -nél megjelenő, a Fermi-rezonanciára jellemző dublett alkalmas a foszgén-szerű köztitermék megjelenésének, és ezáltal a reakció előrehaladásának követésére.

Szisztematikus IR- és NMR-spektroszkópiás vizsgálatokat végeztünk a freonok és a különböző zeolitok reakciójának tanulmányozására.

Bizonyítottuk, hogy a CCl_4 - CF_4 sorozatban a F-atomok számának növekedésével a molekula egyre kevésbé bontható meg. A CCl_4 a savas karakterű HY-FAU, CrY-FAU és CuY-FAU zeolitokon már szobahőmérsékleten, a semlegesnek tekinthető NaY-FAU zeoliton 373 K fölött bomlik és kialakul a foszgén a felületen. A CFC-11 molekula a CCl_4 -hoz nagyon hasonló viselkedést mutat, a felületi reakció a savas zeolitokon itt is már szobahőmérsékleten beindul. Mágneses magrezonancia spektroszkópiás mérések azt igazolták, hogy CCl_4 és CFC-11 adszorpciója és felületi reakciója a zeolitrács teljes összeomlásához vezet, amit ^{23}Na -NMR spektrumban a NaCl és az amorf Na-alumino-fluoro-szilikát, a ^{27}Al -NMR spektrumban 30 ppm-nél a torzult tetraéderes vagy pentakoordinált Al, a ^{29}Si -NMR spektrumban pedig az amorf alumino-szilikát megjelenése mutat.

Környezetvédelmi szempontból a legfontosabb a CFC-12 (CF_2Cl_2) freon, hiszen a legártott összes klórozott-fluorozott-szénhidrogéneknek közel 75 %-át teszi ki. A CFC-12 adszorpciója során a semlegesnek tekintett NaY-FAU zeoliton 400 K fölött jelenik meg az infravörös spektrumban a Fermi-rezonancia dublettje, jelezvén a felületi foszgén kialakulását. A Brönsted-savas centrumokat tartalmazó faujazitok (HY-FAU,

CrY-FAU, ...) az előző reaktánsokhoz hasonlóan a CFC-12 bontásában is aktívabbnak mutatkoztak. Az NMR vizsgálatok azt mutatták, hogy a CFC-12 felületi reakciója nem okozza a zeolitrács teljes összeomlását, NaY-FAU esetében pl. a dealuminálódás foka 600 K-en 18 % volt. A ^{29}Si -NMR vizsgálatokkal kísérletileg bizonyítottuk a zeolitok freonokkal előidézett dealuminálásának lehetőségét. A ^{27}Al -NMR spektrumokban az oktaéderes koordinációjú Al-ra jellemző rezonancia (0 ppm) megjelenéséből arra következtettünk, hogy a CCl_4 és a CFC-11 esetén tapasztaltakkal ellentétben a CFC-12 felületi reakciója kiszakította az alumíniumot a zeolitrácsból. Az infravörös spektrumokban 600 K hőmérséklet fölött, 930 cm^{-1} hullámszámnál megjelenő abszorpciós sáv szintén a minta dealuminálódására utal.

A CFC-13 és CFC-14 nagyon kis reaktivitást mutatott, faujazitokon történt adszorpció során még 700 K hőmérsékleten sem jelent meg a foszgénre jellemző dublett és a gázfázisban is csak nyomokban volt kimutatható CO és HCl. Az NMR-vizsgálatok alátámasztották az infravörös spektroszkópiás eredményeinket. Ebből arra következtettünk, hogy ezeknek az anyagoknak a bontásához az általunk használnál "erősebb" kísérleti körülmények kellenek.

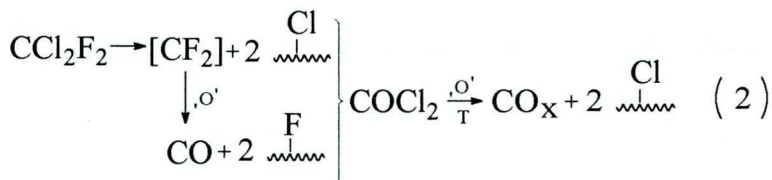
6.1.2. Hidrogént tartalmazó és hidrogént nem tartalmazó freonok adszorpciójának és reakciójának összehasonlítása

Ismert, hogy 1996. január 1. után tilos minden olyan anyag felhasználása, ami károsítja a Földet körülvevő ózonréteget. Mivel ez a rendelkezés elsősorban a hidrogént nem tartalmazó freonokat (CFC-k) érinti, kézenfekvő, hogy az eddig óriási mennyiségben felhasznált CFC-11 és CFC-12 helyettesítésére megfelelő anyagot kell találni. Úgy tűnik, hogy a hidrogént tartalmazó freonok (HCFC-k) alkalmasak erre a célra, mivel már a légkör alacsonyabb rétegeiben elbomlanak, ezáltal nem károsítják az ózonréteget.

Vizsgáltuk egy hidrogént nem tartalmazó freon (CFC-12) és egy hidrogént tartalmazó freon (HCFC-22) adszorpcióját és reakcióját zeolitokon. Kimutattuk, hogy a hidrogént tartalmazó HCFC-22 sokkal aktívabb a bomlási reakciókban, a zeolitok felületén való adszorpció és reakció során azonban nem alakul ki a foszgén-szerű köztitermék, az infravörös spektrumban nem jelenik meg a Fermi-rezonanciát jelző dublett. A 70. ábrán

mutatjuk be a HCFC-22 és a CFC-12 freonok felületi reakciójára javasolt mechanizmust. (A bontáshoz szükséges oxigén eredetét a következő alfejezetben részletezzük.)

Kimutattuk, hogy a freonok bontásához a C-Cl kötés léte szükséges, mivel a felületi reakció első lépése a C-Cl kötés



70. ábra

A HCFC-22 és a CFC-12 felületi reakciójára javasolt mechanizmus

hasadása. A HCFC-22 esetén ezután a felületen képződött $[\text{CF}_2]$ -csoportokból CO ill. CO_2 keletkezik, a két F-atom pedig a felületen marad. CFC-12 esetén a $[\text{CF}_2]$ -csoportok

átalakulásából keletkező CO reagál a felületen lévő Cl-atomokkal és foszgén képződik, ami magasabb hőmérsékleten a zeolittal reagálva tovább alakul CO-dá és AlCl_3 -dá.

Az NMR spektroszkópiás vizsgálatok azt mutatták, hogy a HCFC-22 és a CFC-12 hasonlóan reagál a zeolitokkal, a reakció után azonban a Si/Al arány és a dealuminálódás foka magasabb HCFC-22 esetén.

6.1.3. Oxigén jelenlétének hatása a zeolit szerkezetére a freonok bontási reakcióiban

Vizsgáltuk a freonok adszorpcióját és reakcióját zeolitokon oxigén jelenlétében és távollétében. Infravörös spektroszkópiás módszerrel megállapítottuk, hogy oxigén jelenlétében a felületen magasabb hőmérsékleten alakul ki a foszgén-szerű köztitermék, és a mennyisége is kevesebb, mint oxigén távollétében. Oxigén távollétében a zeolit vázrezgéseinek tartományában, 930 cm^{-1} hullámszámnál, megjelenik egy abszorpciós sáv, ami a tetraéderestől eltérő szögű Si-O-Si kötések, az Al kilépése után visszamaradt "hibahelyek" megjelenését mutatja. Ez a sáv oxigén jelenlétében nem, vagy kisebb intenzitással jelentkezik. Ebből azt a következtetést vontuk le, hogy az oxigén jelenléte az adszorpció és reakció során megnöveli a zeolit élettartamát.

^{27}Al -NMR spektroszkópiás vizsgálatokkal kimutattuk, hogy oxigén jelenlétében végzett reakció során nem jelenik meg a rácson kívüli, oktaéderes koordinációjú Al, azaz a zeolitok dealuminálódásának foka alacsonyabb ebben az esetben.

Az előző alfejezetben ajánlottunk egy reakciómechanizmust a freonok adszorpciójának és felületi reakciójának magyarázatára. Ebben igen fontos szerepe van az oxigénnek. Ha a freonokat oxigén távollétében reagáltatjuk zeolitokkal, akkor nagyfokú dealuminálódás figyelhető meg annak köszönhetően, hogy az adszorpció során keletkező átmeneti termékek reagálnak a zeolittal és az Al-O-Si kötések elszakítva "kivonják" a rácsból az oxigént. Oxigén jelenlétében végzett kísérletek azt mutatták, hogy az átmenetifém-iont tartalmazó és a H-formájú zeolitok képesek a reakcióterben lévő oxigént aktiválni, így az adszorpció során képződő átmeneti termékek az átalakulásukhoz nem a zeolitrács oxigénjét használják fel. Természetesen a dealuminálódás kisebb mértékű ebben az esetben, az oxigén mintegy megvédi a zeolitrácsot. Petunchi és munkatársai CuY-FAU^{135} , Lago és munkatársai szilícium-dioxidon hordozott CuCl^{136} esetén tapasztaltak ehhez hasonló jelenséget.

6.1.4. A zeolit szerkezetének és módosításának hatása a freonok bontási reakcióira

A freonok zeolitokon való adszorpciója és reakciója során keletkező átmeneti termékek szerkezetének pontosabb megismerése céljából vizsgálatokat végeztünk különböző zeolitokkal.

Összehasonlítva a különböző szerkezetű zeolitokat (faujasit, ZSM-5 és mordenit) azt mondhatjuk, hogy a freonokkal való reakcióban két tényező játszik fontos szerepet:

- a Si/Al arány, ezáltal a katalitikusan aktív centrumok száma,
- a zeolit pórusainak mérete.

A Si/Al arány növelésével a zeolit szerkezete stabilabbá válik, de ezzel párhuzamosan csökken a katalitikusan aktív centrumok száma. A ZSM-5 típusú zeolitoknál magas a Si/Al arány, ráadásul ezeknél a zeolitoknál a pórusok bejárata viszonylag szűk, $5,3 \times 5,6\text{ Å}$ átmérőjű, tehát a csatornák a reaktánsok szempontjából nehezen járhatók át. Ez okozza azt a jelenséget, hogy a ZSM-5 zeolit csatornáiban képződő foszgénmolekula csak nehezen fér el a zeolitban, ezért a C=O nyújtórezgés P és



R ágának aránya a szabad gázfázisú molekulához képest jelentősen megváltozik. Ioncserével különböző átmenetifém-ionokat (Cu^{2+} , Co^{2+} , La^{3+}) juttatva a ZSM-5 típusú zeolitba megállapítottuk, hogy ezek valamelyest növelik a freonok bontási reakcióinak hatékonyságát, de nem olyan mértékben, hogy katalizátorként alkalmazhatók legyenek.

A mordenit igen stabil a freonokkal való reakcióban, de mivel a Si/Al arány még itt is nagy (5,0), a bontás hatásfoka alacsony.

Faujazit típusú zeolitokban mind a csatornák átmérője, mind az aktív centrumok sűrűsége megfelelő a freonok bontásához. Itt viszont a kis Si/Al arány okoz gondot, mivel a sok alumínium miatt a zeolitrács stabilitása már viszonylag alacsony. Mivel a freonok zeolitokkal lejátszódó reakciója során igen reaktív termékek (HCl , COCl_2) keletkeznek, a faujazit típusú zeolitok könnyen elveszíthetik kristályosságukat. Ezt infravörös és NMR spektroszkópiás vizsgálatokkal is alátámasztottuk.

Megállapítottuk, hogy a faujazit típusú zeolitok a freonok bontásában aktívak, de katalizátorkénti felhasználásuk nem javasolható, mivel a reakcióban dealuminálódnak és a zeolitrács összeomlik.

Különböző tulajdonságú faujazitokat állítottunk elő ioncserével, és vizsgáltuk ezen zeolitok viselkedését a freonok bontási reakcióiban, különös tekintettel a dezaktiválódásra.

Savas, semleges és bázikus centrumokat tartalmazó Y-FAU zeolitok (sorrendben HY-FAU, NaY-FAU és Na/NaY-FAU) reakcióit hasonlítottuk össze. Megmértük piridin-adszorpciók technikával a zeolitok savasságát, a kapott eredményeket a **10. táblázat** tartalmazza.

10. táblázat
A különböző zeolitok savassági adatai

zeolit	Savasság (cm^{-1}/mg)		Brönsted/Lewis arány	ioncsere fok %
	Brönsted	Lewis		
NaY-FAU	0,031	0,938	0,04	-
HY-FAU	0,782	0,094	8,32	72
CoY-FAU	0,130	0,972	0,13	69
CuY-FAU	0,331	0,794	0,42	66
CrY-FAU	0,063	0,536	0,12	62
MnY-FAU	0,054	0,861	0,06	55

Megállapítottuk, hogy a legaktívabbnak mind a hidrogént tartalmazó, mind a hidrogént nem tartalmazó freonokkal végzett kísérletekben a HY-FAU bizonyult. A semlegesnek tekintett NaY-FAU csak magasabb hőmérsékleten bontotta a freonokat, a bázikus Na/NaY-FAU zeoliton pedig csak a hidrogént tartalmazó HCFC-22 reagált kimutatható mértékben. Ezeket az eredményeket a **10. táblázat** adataival összevetve azt mondhatjuk, hogy a freonok bontási reakcióiban a zeolit savassága igen fontos szerepet játszik. Ezt támasztják alá az infravörös spektroszkópiás eredmények is, amelyekkel kimutattuk, hogy a freonok adszorpciója és reakciója a savas jellegű OH-csoportokon játszódik le a legintenzívebben. NMR spektroszkópiás mérésekkel bizonyítottuk, hogy a savas, semleges és bázikus centrumokat tartalmazó HY-FAU, NaY-FAU és Na/NaY-FAU zeolitok közül a HY-FAU a legaktívabb, azonban a reakció következtében maga a zeolitrács is súlyosan sérül.

Az irodalomban korábban leírták, hogy átmeneifémionokat (Cr^{3+} , Co^{2+}) tartalmazó faujazitok freonok bontásában igen aktívnak mutatkoztak és a dezaktiválódás sem olyan gyors, mint HY-FAU esetén⁴³. Ioncserével előállítottunk Cu^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} ,

Mn²⁺ átmenetifém-ionokat tartalmazó Y-FAU típusú zeolitokat. Kimutattuk, hogy a CuY-FAU és a CrY-FAU zeolitok a freonok bontásában a HY-FAU zeolithoz hasonló viselkedést mutatnak, a MnY-FAU és a CoY-FAU aktivitása pedig a HY-FAU és a NaY-FAU között van. A CCl₄, CFC-11 és CFC-12 adszorpciója és reakciója során képződő foszgén-szerű átmeneti termék ezeken az anyagokon alacsonyabb hőmérsékleten bomlik el, ami arra utal, hogy csökken ezen köztitermék felületi stabilitása.

NMR spektroszkópiás vizsgálatok eredményei alapján kimutattuk, hogy abban az esetben, amikor a freonok adszorpcióját és reakcióját CuY-FAU-on oxigén jelenlétében vizsgáltuk, a zeolitrács kevésbé roncsolódott. A jelenséget úgy magyaráztuk, hogy a freonok bomlásához szükséges oxigén ebben az esetben nem a zeolitrácsból, hanem a gázfázisból származott.

6.2. A klórozott metán-származékok reakciója zeolitokon

Vizsgáltuk a CCl₄-CH₃Cl sorozat adszorpciós tulajdonságait és felületi reakcióját faujazitokon. (Az irodalmi adatok szerint a CH₃Cl-zeolit reakció során köztiterméként metoxi- és etoxicsoportok képződnek. A felületi reakció mechanizmusának pontosabb megismerése céljából elvégeztük a méréseket CH₃I, C₂H₅Cl és C₂H₅I esetén is.)

Kimutattuk, hogy CH_xCl_y vegyületek zeolitokon történő adszorpciójakor minden esetben a C-Cl kötés hasadása jelenti a felülettel való erősebb kölcsönhatás kezdetét. Ez a reakció savas centrumokat tartalmazó zeolitok esetén a legkifejezettebb, ezen anyagokon az adszorpció a zeolit savas OH-csoportjain játszódik le, amit az infravörös spektrumban az OH-tartomány kisebb hullámszámok irányába történt eltolódása mutat. Ha a savcentrumok egymástól való távolsága kicsi (pl. HY-FAU zeolit), az adszorbeálódott molekula két savcentrummal is kölcsönhathat, ezáltal hídszerű felületi termékek jöhetnek létre (gondoljunk a CH₂Cl₂ adszorpciója során magasabb hőmérsékleten kialakuló hídkötésű CH₂-csoportokra).

Zeolitokon a klórozott metánok származékok felületi reakciója révén CO, CO₂, HCl és savas zeolitok esetén víz keletkezik, amelyeket a gázfázisban detektálhatunk. A HCl és a víz szerepe igen fontos, mivel ezek nagyon erősen kötődnek a zeolithoz, ezáltal csökkentve az adszorpciós kapacitást. Magasabb hőmérsékleten ezek jelenléte a faujazit típusú zeolitoknál a rács részleges vagy teljes összeomlását eredményezheti. Ez a hatás a legerősebben H-formájú zeolitok esetén jelentkezik.

Metil-jodid adszorpciója során három különböző felületi alakulatot mutattunk ki. A szobahőmérsékleten adszorbeált CH₃I a felületen a $\text{CH}_3\text{I}^{(\text{adsz.})} \rightarrow \text{CH}_3^{(\text{adsz.})} + \text{I}^{(\text{adsz.})}$ reakcióban bomlik. A folyamat jól követhető az adszorbeált CH₃-csoportok sávjának időben való növekedésével. Kimutattuk, hogy a hőmérséklet emelésével a felületen egy két szénatomos átmeneti terméken keresztül etilén képződik, a küvetta hidegebb részein pedig I₂ jelenik meg.

Adszorpciós vizsgálatokat végeztünk etil-kloriddal és etil-jodiddal is. Kimutattuk, hogy az adszorpció során a C-Cl ill. a C-I kötés megnyúlik, így a halogénatom minősége csak kis mértékben befolyásolja a felületen kialakuló részecske abszorpciós sávjainak a helyét. A hőmérséklet emelésével a reakció végterméke etilén, ami alátámasztja azt a feltételezést, hogy a metil-halogenidek adszorpciója és felületi reakciója esetén képződő etilén egy két szénatomos, etoxi-szerű köztiterméken keresztül alakul ki.

6.3. Fermi-rezonancia

Mint már részletesen leírtuk, Fermi-rezonancia akkor jön létre, ha egy alaprezgés és egy ezzel azonos szimmetriájú felhang vagy kombinációs rezgés energiaszintjei elég közel kerülnek egymáshoz. Ez az infravörös spektrumban a rezonancia erősségétől függően aszimmetrikus dublettként jelentkezik. Minél erősebb a rezonancia, annál szimmetrikusabb a dublett.

A freonok bontási reakcióinak vizsgálata és a hozzá kapcsolódó kutatások során gyakran találkozhatunk a Fermi-rezonancia jelenségével. Mivel az adszorpció és a felületi reakció mechanizmusának feltérképezéséhez elengedhetetlenül szükséges a kialakuló átmeneti termékek szerkezetének ismerete, elméleti szempontból is vizsgáltuk a különböző rezonanciatípusokat. A dolgozatnak ebben a részében röviden összefoglaljuk a Fermi-rezonancia adszorbeált fázisban való megjelenésének alábbi négy esetét:

- az adszorpció során megőrzött Fermi-rezonancia,
- az adszorpció révén kialakuló Fermi-rezonancia,
- felületi reakció révén kialakuló Fermi-rezonancia,
- felülettel való reakció során kialakuló Fermi-rezonancia.

6.3.1. Adszorpció során megőrzött Fermi-rezonancia

A metil-klorid gázfázisú spektrumában megfigyelhető Fermi-rezonancia a C-H szimmetrikus nyújtórezgés ($\nu_s(\text{CH}_3)$) és az aszimmetrikus CH_3 -deformációs rezgés felhangja ($2\delta_{as}(\text{CH}_3)$) között jön létre⁷⁵. Vizsgáltuk a CH_3Cl adszorpcióját savas, semleges és bázikus zeolitokon. Az **51. ábra** a gázfázisú és a különböző zeolitokon adszorbeált molekula jellemző spektrumrészletét mutatja, a **8. táblázatban** pedig a spektrumokból számított Fermi-rezonancia paramétereket tüntettük fel. Egyértelműen látszik, hogy a Fermi-rezonancia az adszorpció során is megmaradt, de erőssége lényegesen csökkent. A savas, semleges és bázikus zeolitok összehasonlításából arra következtethetünk, hogy a sav-bázis karakter nem befolyásolja lényegesen a rezonancia erősségét.

6.3.2. Adszorpció révén kialakuló Fermi-rezonancia

A gázállapotú foszgén infravörös spektrumában nem észlelhető Fermi-rezonancia, mivel viszonylag nagy az energiakülönbség a $\text{C}=\text{O}$ vegyértékrezgés (ν_1) 1827 cm^{-1} -nél jelentkező sávja és a CCl_2 aszimmetrikus nyújtórezgés ($2\nu_4$) 1677 cm^{-1} -nél észlelhető felhangja között. A foszgén adszorpciója során a C-Cl kötéshossz rövidül, a $\text{C}=\text{O}$ kötés nyúlik, ennek megfelelően a $2\nu_4$ a nagyobb, a ν_1 a kisebb hullámszámok irányába tolódik el⁷⁸. A két energiaszint annyira közel kerül egymáshoz, hogy létrejön a Fermi-rezonancia (**8. ábra**).

6.3.3. Felületi reakció révén kialakuló Fermi-rezonancia

Ha CO/Cl_2 elegyet adszorbeáltatunk NaY-FAU zeoliton, ugyanolyan dublettet kapunk az infravörös spektrumban, mint foszgén adszorpciója esetén⁸². Ez mindkét esetben azonos felületi komplexet feltételez, amely tartalmaz C-Cl kötést, mivel ezen rezgés megléte szükséges a rezonancia kialakulásához. Tanulmányoztuk a két gáz különböző sorrendben végzett adszorpcióját⁹¹. Mindkét sorrend esetén megkaptuk a dublettet, de míg a Cl_2 adszorpcióját követő CO adszorpció során azonnal kialakult a két

sáv, addig fordított esetben először gyengén kötött CO–Cl₂ felületi komplexnek tulajdonítható sávrendszer jött létre, amiből fokozatosan alakult ki a már leírt dublett.

A Fermi-rezonancia bizonyítására ¹³CO-dal is végeztünk kísérleteket. A ¹³CO/Cl₂ elegy adszorpciója, majd felületi reakciója nyomán ugyancsak kaptunk egy dublettet az infravörös spektrumban, de a ¹²C-¹³C cserének megfelelően alacsonyabb hullámszámmal. A kísérletileg mért és a tömegnövekedésből számított eltolódás jól egyezett egymással. Ezek az eredmények bizonyították, hogy CO/Cl₂ elegy adszorpciójakor foszgén jellegű felületi termék keletkezik.

Kiszámítottuk a Fermi-rezonancia paramétereit és a bemutattuk a rezonancia kialakulásának feltételeit a rendszer energiadiagramján. Mint korábban leírtuk, a rezonancia annál tökéletesebb, minél kisebb a Δ paraméter abszolút értéke és minél közelebb van egymáshoz W_α és W_β. Az adatok azt mutatták, hogy a ¹³CO/Cl₂ ill. ¹³COCl₂ esetén a rezonancia teljesebb, mint ¹²CO/Cl₂ ill. ¹²COCl₂ esetén.

Az oxalil-klorid gázfázisú és zeoliton történt szobahőmérsékletű adszorpciója után felvett infravörös spektrumában nem jelenik meg a Fermi-rezonancia. A hőmérsékletet emelve azonban megjelenik a foszgén esetén már leírt dublett. A reakció során az első lépésben a felületen kötött oxalil-klorid molekulák C–Cl kötése hasad, amit a C–C kötés hasadása, majd CO keletkezése követ. A C–C bontásához viszonylag magas hőmérséklet szükséges, a folyamat 600 K körül indul be. A gázfázisú CO readszorpciója a Cl-atomokkal borított felületre foszgén keletkezéséhez és a Fermi-rezonancia megjelenéséhez vezet.

A CO/Cl₂ elegy mintájára vizsgáltuk a CO és a Br₂ együttes adszorpcióját is. Megállapítottuk, hogy sem adszorpció, sem felületi reakció során nem alakul ki olyan részecske, ami az infravörös spektrumban Fermi-rezonanciát mutatna.

6.3.4. Felülettel való reakció során kialakuló Fermi-rezonancia

Sem a gázfázisban, sem a NaY-FAU zeolitra történt szobahőmérsékletű adszorpció után nem találunk dublettet CCl₄ infravörös spektrumában. Ha azonban emeljük a hőmérsékletet, 373 K fölött már megjelenik a foszgén esetén leírt rezonancia^{78,137}. Szilárdfázisú ¹³C NMR mérések eredményei bizonyították, hogy a zeolit és a CCl₄ közötti felületi reakció köztterméke 373 K-en foszgén. A reakciót időben vizsgálva kimutatható, hogy a foszgén jelének intenzitása maximumgörbe szerint változik, míg az adszorbeált CO₂-nak, mint a reakció végtermékének mennyisége folyamatosan nő.

A CCl₄-es eredményekhez hasonlóan a környezetvédelmi szempontból igen fontos CFC-11 (CCl₃F) és CFC-12 (CCl₂F₂) adszorpciója és felületi reakciója során is tapasztaltuk a felületi foszgénre jellemző dublett kialakulását 400 K hőmérséklet felett. A hőmérséklet további növelésével a gázfázisban is megjelenik a foszgén, azonban sem F₂-t, sem HF-ot nem detektáltunk, ami azt bizonyítja, hogy a freon molekula felületi reakciója után a fluoratomok a felületen maradnak.

Összefoglalás

Jelen dolgozatban egy környezetvédelmi szempontból igen fontos területtel, a freonok zeolitokon való heterogén katalitikus bontási lehetőségeivel foglalkoztunk.

Vizsgáltuk a különböző összetételű CO/Cl_2 , $^{13}\text{CO}/\text{Cl}_2$, CO/Br_2 gázelegyek és oxalil-klorid adszorpciója és felületi reakciója során képződő felületi termékeket különféle ionokkal módosított zeolitokon. Kimutattuk, hogy a gázelegeknél az adszorpció sorrendje befolyásolja a felületen kialakuló köztitermékek képződését. A CO/Br_2 gázelegy kivételével az adszorpció, ill. felületi reakció minden esetben Fermi-rezonanciát mutató felületi termék kialakulásához vezetett. Részletesen tanulmányoztuk a Fermi-rezonancia kialakulásának és eltűnésének körülményeit a különböző zeolitokon.

Kimutattuk, hogy a freonok közül a hidrogénatomot tartalmazó HCFC-22 sokkal "enyhébb" reakciókörülmények között bomlik, mint a hidrogént nem tartalmazók (pl. CFC-12). A $\text{CFC-10} \rightarrow \text{CFC-14}$ sorban a legalább két klóratomot tartalmazók (CFC-10, CFC-11, CFC-12) foszgén-szerű átmeneti terméken keresztül bomlanak, míg azok, amelyek nem, vagy csak egy klóratomot tartalmaznak, az általunk alkalmazott kísérleti körülmények között inertnek bizonyultak.

Eredményeink azt mutatták, hogy a savas és az átmenetifém-iont tartalmazó zeolitok aktívak a freonok bontásában, a bázikus centrumokat tartalmazó Na/NaY-FAU zeolit azonban csak a hidrogént tartalmazó HCFC-22-t képes jó hatásokkal bontani.

Az oxigén jelenlétében végzett adszorpciós vizsgálatok azt mutatták, hogy az oxigén a felületi reakcióra gyorsítólag hat és eközben a zeolitrács is kisebb mértékben károsodik. Az oxigén "szerkezetvédő" hatása legkifejezettebben az átmenetifém-iont tartalmazó mintáknál mutatkozott meg.

A kísérletek során alkalmazott zeolitok típusa, ami determinálja a zeolit pórusszerkezetét, Si/Al arányát és csatornáinak átmérőjét, jelentősen befolyásolja az adszorpció és a felületi reakció tulajdonságait.

A metil-halogenidek adszorpciójának tanulmányozása során megállapítottuk, hogy a metil-klorid gázfázisú infravörös spektrumában észlelhető Fermi-rezonancia erőssége zeolitokon való adszorpció következtében gyengül. Kimutattuk, hogy a metil-halogenidekből magasabb hőmérsékleten etilén képződik. Etil-klorid és etil-jodid adszorpciójának tanulmányozása alapján arra a feltevésre jutottunk, hogy a metil-halogenidekből egy etoxi-szerű átmeneti terméken keresztül alakul ki az etilén.

Irodalomjegyzék

- ¹ S.A. Skene, I.C. Dewhurst, M. Greenberg, *Hum. Toxicol.*, 173. **8**. 1989.
- ² M. J. Molina, F.S. Rowland, *Nature*, 810. **249**. 1974.
- ³ Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer, Final Report, United Nations Environmental Programme, New York, 1987.
- ⁴ J.C. Farman, B.G. Gardiner, J.D. Shanklin, *Nature*, 207. **315**. 1985.
- ⁵ World Meteorological Organization, "Scientific Assessment of Ozone Depletion: 1994", Global Ozone Research, Monitoring Project - Report No. 37, WMO, Geneva, 1994.
- ⁶ J. W. Elkins, T. M. Thompson, T. H. Swanson, J. H. Butler, B. D. Hall, S. O. Cummings, D. A. Fisher, A. G. Raffo, *Nature*, 780. **364**. 1993.
- ⁷ J.W.A. Lustenhouwer, K. Olie, O. Hutzinger, *Chemosphere*, 501. **9**. 1980.
- ⁸ W. Loewenstein, *Am. Mineral.*, 92. **32**. 1954.
- ⁹ W.M. Meier, D.H. Olson, Ch. Baerlocher, *Atlas of Zeolite Structure Types*, Butterworth London, 4th Rev. Ed., 1996.
- ¹⁰ R.M. Barrer, *Pure Appl. Chem.*, 1091. **51**. 1979.
- ¹¹ D.W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use*, John Wiley & Sons, New York, 1974.
- ¹² Z. Gabelica, J. B.Nagy, E.G. Derouane, J.-P. Gilson, *Clay Miner.*, 803. **19**. 1984.
- ¹³ E.T. Lippmaa, M.A. Alla, T.J. Pekk, J. Engelhardt, *J. Am. Chem. Soc.*, 1929. **100**. 1978.
- ¹⁴ G. Engelhardt, D. Michael, *High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites*, Wiley, Chichester, 1987.
- ¹⁵ J. B.Nagy, E.G. Derouane, *ACS Symp. Ser. 368.*, American Chemical Society, 1987.
- ¹⁶ A. Samoson, E. Lippmaa, A. Pines, *Molec. Physics*, 1013. **65**. 1988.
- ¹⁷ E.M. Flanigen, H. Khatami, H.A. Szymanski, in *Advances in Chemistry Ser.*, R.E. Gould (Ed.), American Chemical Society, Washington D.C., Vol. 101. 201. oldal, 1971.
- ¹⁸ H. Fichtner-Schmittler, U. Lohse, H. Miessner, H.-E. Maneck, *Z. Phys. Chemie, Leipzig*, 69. **271**. 1990.
- ¹⁹ S.S. Kumaram, K.P. Lim, J. V. Michael, A.F. Wagner, *J. Phys. Chem.*, 8673. **99**. 1995.
- ²⁰ M.C. Su, S.S. Kumaram, K.P. Lim, J. V. Michael, A.F. Wagner, D.A. Dixon, J.H. Kiefer, J. DiFelice, *J. Phys. Chem.*, 15827, **100**, 1996.
- ²¹ S. Karmakar, H.L. Greene, *J. Catal.*, 394. **151**. 1995.
- ²² H.H. Kung, "Transition Metal Oxides: Surface Chemistry, Catalysis", 1st ed. Elsevier, New York, 1989.
- ²³ A.K. Ghosh, R.A. Kydd, *J. Catal.*, 399. **103**. 1987.
- ²⁴ K.A. Becker, K. Fabianska, S. Kowalak, in "Heterogeneous Catalysis" (Proc. VIth Int. Symp., Sophia), Part 2, p. 187. 1987.
- ²⁵ A.K. Ghosh, R.A. Kydd, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 539. **27**. 1985.
- ²⁶ G.L. Li, I. Tatsumi, M. Yoshihiko, T. Yusaku, *Appl. Catal. B: Env.*, 239. **9**. 1996.
- ²⁷ D.F. McMillen, D.M. Golden, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 493. **33**. 1982.
- ²⁸ A. Wiersma, E.J.A.X. van de Sandt, M. Makkee, C.P. Luteijn, H. van Bekkum, J.A. Moulijn, *Catal. Today*, 257. **27**. 1996.
- ²⁹ B. Coq, J.M. Cognion, F. Figueras, D. Tournigant, *J. Catal.*, 21. **141**. 1993.

- 30 H. Windawi, Z.C. Zhang, *Catal. Today*, 99. **30**. 1996.
- 31 B. Chen, C. Bai, R. Cook, J. Wright, C. Wang, *Catal. Today*, 15. **30**. 1996.
- 32 E. Kemnitz, A. Hess, G. Rother, S. Troyanov, *J. Catal.*, 332. **159**. 1996.
- 33 A. Hess, E. Kemnitz, A. Lippitz, W.E.S. Unger, D.-H. Menz, *J. Catal.*, 270. **148**. 1994.
- 34 K. Mizukami, H. Takaba, Y. Oumi, M. Katagiri, M. Kubo, A. Stirling, E. Broclawik, A. Miyamoto, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Vol. 105/C. 1811. 1997.
- 35 S. Kobayashi, K. Mizuno, S. Kushiyama, R. Aizawa, Y. Koinuma, H. Ohuchi, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2340. **30**. 1991.
- 36 L.T. Hill, *J. Chem. Phys.*, 441. **14**. 1946.
- 37 B. Ramachandran, H.L. Greene, S. Chatterjee, *Appl. Catal. B: Env.*, 157. **8**. 1996.
- 38 S. Chatterjee, H.L. Greene, Y.J. Park, *J. Catal.*, 179. **138**. 1992.
- 39 D. Fevrier, P. Mignon, J.L. Vernet, *J. Catal.*, 390. **50**. 1977.
- 40 G.K.S. Prakash, J.W. Bausch, G.A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.*, 3203. **113**. 1991.
- 41 S. Imamura, T. Shiomi, S. Ishida, K. Utani, H. Jindia, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1758. **29**. 1990.
- 42 S. Karmakar, H.L. Greene, *J. Catal.*, 364. **138**. 1992.
- 43 S. Karmakar, H.L. Greene, *J. Catal.*, 524. **148**. 1994.
- 44 S. Kowalak, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1.*, 2035. **84**(6). 1988.
- 45 D.R. Stull, *JANAF Thermochemical Tables*, 1970.
- 46 M. Tajima, M. Niwa, Y. Fujii, Y. Koinuma, R. Aizawa, S. Kushiyama, S. Kobayashi, K. Mizuno, H. Ohuchi, *Appl. Catal. B: Env.*, 167-177. **9**. 1996.
- 47 D.J. Wylie, R.P. Cooney, J.M. Seakins, G.J. Miller, *Vibr. Spect.*, 245. **9**. 1995.
- 48 P. Fejes, I. Hannus, I. Kiricsi, *Zeolites*, 73. **4**. 1984.
- 49 I. Bucsí, G.A. Olah, *Catal. Lett.*, 27. **16**. 1992.
- 50 J. Burdeniuc, R.H. Crabtree, *Science*, 340. **270**. 1996.
- 51 R.M. Barrer, M.B. Makki, *Can. J. Chem.*, 1481. **42**. 1964.
- 52 J. Scherzer, *ACS Symp. Ser. 248.*, (Eds. T.E. Whyte et al.) Washington DC, 1984. 157. oldal
- 53 C.V. McDaniel, P.K. Maher, *Conf. Mol. Sieves, Soc. of Chem. Ind., London, Monogr.* 186. 1968.
- 54 V.J. Frillette, M.K. Rubin, *J. Catal.* 310. **4**. 1965.
- 55 G.T. Kerr, *J. Phys. Chem.*, 2594. **72**. 1968.
- 56 R. Beaumont, D. Barhtomeuf, *J. Catal.* 218. **26**. 1972.
- 57 G.W. Skeels, D.W. Breck, *Proc. 6th Int. Zeolite Conf., Reno, Nevada, 1983.* 87. oldal
- 58 D.W. Breck, H. Blass, G.W. Skeels, *US. Pat.* 4 503 023
- 59 G. Garrolon, V. Fornés, A. Corma, *Zeolites*, 268. **10**. 1988.
- 60 H.K. Beyer, I. Belenykaja, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 203. **5**. 1980.
- 61 H.K. Beyer, I. Belenykaja, F. Hange, M. Tielen, P.J. Grobet, P.A. Jacobs, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1.*, 2889. **81**. 1985.
- 62 P. Fejes, I. Kiricsi, I. Hannus, Á. Kiss, Gy. Schöbel, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 481. **14**. 1980.
- 63 P. Fejes, I. Kiricsi, I. Hannus, *Magyar Szabadalom* 180 815, 1979.
- 64 P. Fejes, I. Kiricsi, I. Hannus, Gy. Schöbel, *Magy. Kém. Folyóirat*, 264. **89**. 1983.
- 65 P. Fejes, Gy. Schöbel, I. Kiricsi, I. Hannus, *Acta Phys. et Chem.*, Szeged, 119. **31**. 1985.
- 66 P. Fejes, I. Kiricsi, I. Hannus, *Acta Phys. et Chem.*, Szeged, 173. **28**. 1982.

- 67 N.Y. Chen, F.A. Smith, *Inorg. Chem.*, 295. **15**. 1976.
- 68 J. Scherzer, *J. Catal.*, 285. **54**. 1978.
- 69 V. Bosacek, V. Patzelova, Z. Tvaruzkova, D. Freude, U. Lohse, W. Schirmer, H. Stach, H. Thamm, *J. Catal.*, 435. **61**. 1980.
- 70 G.T. Kerr, *J. Phys. Chem.*, 4155. **71**. 1967.
- 71 D.W. Breck, G.W. Skeels, *Proc. 6th Int. Congr. On Catalysis, London, 1976*. 645. oldal
- 72 D.W. Breck, G.W. Skeels, *Molecular Sieves, II. ACS. Symp. Ser. 271*. **40**. 1977.
- 73 G.T. Kerr, J.N. Miale, R.J. Mikovsky, *US Pat.* 3 493 519.
- 74 E. Fermi, *Z. Physik*, 250. **71**. 1931.
- 75 G. Herzberg, *Molekula-Színképek II.*, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1959.
- 76 E.M. Stuve, R.J. Madix, B.A. Sexton, *Chem. Phys. Lett.*, 48. **89**. 1982.
- 77 L.R.M. Martens, P.J. Grobet, P.A. Jacobs, *Nature*, 568. **315**. 1985.
- 78 I. Hannus, I. Kiricsi, Gy. Tasi, P. Fejes, *Appl. Catal.*, L7. **66**. 1990.
- 79 Gy. Tasi, I. Hannus, I. Kiricsi, I. Pálkó, *J. Mol. Struct.*, 1. **351**. 1991.
- 80 I. Náray-Szabó, *Szervetlen Kémia*, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1956. I. 53. oldal
- 81 P. Fejes, É. Hajdú, A. Gilde, Gy. Schöbel, K. Varga, I. Hannus, *Catal. Today*, 467. **3**. 1988.
- 82 I. Kiricsi, Gy. Tasi, H. Förster, P. Fejes, *Acta Phys. et Chem.*, Szeged, 69. **33**. 1987.
- 83 P. Fejes, I. Kiricsi, I. Hannus, Gy. Schöbel, *Magy. Kém. Folyóirat*, 264. **89**. 1983.
- 84 I. Kiricsi, I. Hannus, Gy. Schöbel, P. Fejes, *Magy. Kém. Folyóirat*, 529. **90**. 1984.
- 85 J. Halász, Z. Kónya, Á. Fudala, A. Béres, I. Kiricsi, *Catal. Today*, 293. **31**. 1996.
- 86 L. Guczi, Z. Kónya, Z. Koppány, G. Stefler, I. Kiricsi, *Catal. Lett.*, 44. **7**. 1997.
- 87 D. Freude, W. Oehme, H. Schmiedel, B. Staudte, *J. Catal.*, 123. **49**. 1977.
- 88 G. Engelhardt, D. Michel, *High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites*, Wiley, Chichester, 1987.
- 89 D.E.H. Jones, J.L. Wood, *J. Chem. Soc. (A)*, 1140. 1967.
- 90 P. Fejes, I. Kiricsi, Gy. Tasi, I. Hannus, I. Bertóti, T. Székely, *Zeolites*, 392. **9**. 1989.
- 91 D. Bodlaki, Z. Kónya, I. Hannus, I. Kiricsi, *Vib. Spectrosc.*, nyomtatásban
- 92 G.C. Pimentel, A.L. McClellan, *"The Hydrogen Bond"*, Freeman, San Fransisco & London, 1960.
- 93 G.A. Ozin, S. Özkar, D. Stucky, *J. Phys. Chem.*, 7562. **94**. 1990.
- 94 D. Hadzi, *Pure Appl. Chem.*, 435. **11**. 1965.
- 95 R. Somorjai, D.F. Hornig, *J. Phys. Chem.*, 1980. **36**. 1962.
- 96 M.F. Claydon, N. Sheppard, *Chem. Commun.*, 1431. 1969.
- 97 N. Sheppard, *"Hydrogen Bonding"*, Pergamon, London, 85. oldal, 1959.
- 98 J.C. Evans, N. Wright, *Spectrochim. Acta*, 352. **16**. 1960.
- 99 J.C. Evans, *Spectrochim. Acta*, 994. **16**. 1960.
- 100 A. Zecchina, S. Bordiga, G. Spoto, D. Scarano, G. Spanò, F. Geobaldo, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 4863. **92(23)**. 1996.
- 101 A.G. Pelmenschikov, J.H.M.C. von Wolput, J. Jänchen, R.A. van Santen, *J. Phys. Chem.*, 3612. **99**. 1995.
- 102 S.W. Bunte, J.B. Miller, Z.S. Huang, J.E. Verdasco, C. Wittig, R.A. Beaudet, *J. Phys. Chem.*, 4140. **96**. 1992.
- 103 S.W. Bunte, C.F. Chabalowski, C. Wittig, R.A. Beaudet, *J. Phys. Chem.*, 5864. **97**. 1993.

- 104 G. Herzberg, *Molekula Színképek I.*, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1959.
- 105 E.K. Plyler, W.S. Benedict, *J. Res. NBS.*, 202. **47**. 1951.
- 106 Z.-J. Sun, A.L. Schwaner, J.M. White, *J. Chem. Phys.*, 4279. **103**. 1995.
- 107 J. Sárkány, *Zeolites*, 7. **14**. 1994.
- 108 J. Sárkány, *Catal. Lett.*, 241. **16**. 1992.
- 109 H.G. Karge, G. Borbély, H.K. Beyer, G. Onyestyák, *Proc. 9th Int. Congress on Catalysis*, Calgary, Kanada, P396, 1988.
- 110 A.V. Kucherov, A.A. Slinkin, *Zeolites*, 175. **6**. 1986.
- 111 R.-S. Li, R.-W. Wen, W.-Y. Zhang, Q. Wei, *Zeolites*, 229. **13**. 1993.
- 112 J.A. van Bokhoven, A. Kentgens, J.T. Miller, D.C. Koningsberger, *Proc. III. Int. Acid-Base Catal.*, Rolduc, Hollandia, O20, 1997.
- 113 J.C. Lavalley, *Catal. Today*, 377. **27**. 1996.
- 114 T. Shimanuchi, I. Suzuki, *J. Mol. Spectrosc.*, 222. **8**. 1962.
- 115 F. Solymosi, J. Raskó, *J. Catal.*, 74. **155**. 1995.
- 116 D.C. Harris, M.D. Bertolucci, "Symmetry and Spectroscopy", Oxford Univ. Press, New York, 224. oldal, 1978.
- 117 M.R. Basila, *J. Chem. Phys.*, 1151. **35**. 1961.
- 118 W. Hertl, M.L. Hair, *J. Phys. Chem.*, 4676. **72**. 1968.
- 119 K.C. McGee, A.T. Capitano, V.H. Grassian, *Langmuir*, 632. **10**. 1994.
- 120 J.E. Crowell, T.P. Beebe, Jr., J.T. Yates, Jr., *J. Chem. Phys.*, 3668. **87**. 1987.
- 121 Z. Kónya, I. Hannus, I. Kiricsi: *Appl. Catal. B: Env.*, 391. **8**. 1996.
- 122 I. Hannus, I. Kiricsi, Gy. Schöbel, P. Fejes, I. Bertóti, T. Székely, *Magy. Kém. Folyóirat*, 79. **96**. 1990.
- 123 I. Hannus, Gy. Tasi, I. Kiricsi, J.B. Nagy, H. Förster, P. Fejes, *Thermochim. Acta*, 285. **249**. 1995.
- 124 T.P. Beebe, J.E. Crowell, J.T. Yates, Jr., *J. Phys. Chem.*, 1296. **92**. 1988.
- 125 L. Kubelkova, J. Novakova, B. Wichterlova, P. Jiru, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 3101. **45**. 1980.
- 126 J. Raskó, J. Bontovics, F. Solymosi, *J. Catal.*, 138. **143**. 1993.
- 127 T.R. Forester, R.F. Howe, *J. Am. Chem. Soc.*, 5076. **109**. 1987.
- 128 S.A. Castello, B. Roop, Z.M. Liu, J.M. White, *J. Phys. Chem.*, 1019. **92**. 1988.
- 129 Y. Zhou, M.A. Anderson, W.M. Feng, J.M. White, *Surf. Sci.*, 386. **224**. 1989.
- 130 D.K. Murray, J.-W. Chang, J.F. Haw, *J. Am. Chem. Soc.*, 4732. **115**. 1993.
- 131 F.A. Miller, F.E. Kiviat, *Spectrochim. Acta*, 1363. **25(A)**. 1969.
- 132 V.B. Kazansky, I.N. Senchenya, *J. Catal.*, 108. **119**. 1989.
- 133 W.Lutz, E. Löffler, M. Fechtelkord, E. Schreier, R. Bertram, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 439. **105**. 1997.
- 134 U. Tracht, A. Seidel, B. Broddenberg, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 525. **105**. 1997.
- 135 J.O. Petunchi, G. Marcelin, W.K. Hall, *J. Phys. Chem.*, 9967. **96**. 1992.
- 136 R.M. Lago, M.L.H. Green, S.C. Tsang, M. Odlyha, *Appl. Catal. B: Env.*, 107. **8**. 1997.
- 137 I. Hannus, I.I. Ivanova, Gy. Tasi, I. Kiricsi, J. B. Nagy, *Colloids Surface, A: Phys. Chem. Eng.*, 101. **199**. 1995.

Summary

Adsorption and reactions of halogen containing compounds over zeolites

The use of chlorofluorocarbons (CFCs) began in the 30's as safe refrigerants. Applications of CFCs grew to use as aerosol propellants, in air conditioning, as blowing agents for expanded foam insulation and packing, and as cleaning solvents. As non-flammable chemicals with low toxicity and reactivity, CFCs were acceptable from the standpoint of worker and consumer safety.

The Montreal Protocol was first agreed upon in 1987 and has been ratified by over 100 countries. The latest amendments call for a complete phase-out of CFCs by 1996 in developed countries. It is now well established that the growth rates of CFCs (mainly CFC-11 and CFC-12) in the atmosphere have already started to decline, reflecting the rapid switch into alternatives in many applications ahead of their phase-out.

The zeolites as good adsorbents and catalysts in hydrocarbon processes are promising candidates in the decomposition of halogenated hydrocarbons, too.

Chlorinated hydrocarbons

We have studied the behaviour of methyl chloride adsorbed on basic, neutral and acidic zeolites by means of IR spectroscopy. Bands characteristics of physisorbed CH_3Cl are seen at 3050 cm^{-1} (ν_4 , asymmetric C–H stretching), 2966 cm^{-1} (ν_1 , symmetric C–H stretching), 2862 cm^{-1} ($2\nu_5$, overtone), 1443 cm^{-1} (ν_5 , asymmetric C–H deformation) and 1352 cm^{-1} (ν_2 , symmetric C–H deformation vibration). In the gas phase spectrum of the CH_3Cl molecule, an unusual spectral feature, the Fermi resonance phenomenon, is generally observed. Fermi resonance occurs between ν_1 , the C–H symmetric stretching, and $2\nu_5$, the first overtone of the asymmetric C–H deformation levels. We found that this resonance is preserved after adsorption. The calculated Fermi resonance parameters are in good agreement with those published by others on alumina and silica. No influence of the acidity of the adsorbents was observed.

Heat treatment of the wafer in the presence of CH_3Cl vapour induced irreversible changes. With increasing temperature, the intensities of the bands decreased meanwhile, a new band appeared at 1647 cm^{-1} . The same trend was established for the bands in the cases of basic and acidic zeolites, but at lower temperatures and at lower wavenumbers than on neutral sample. These results showed that the adsorption of CH_3Cl on zeolites led to its decomposition at (for HY and Na/NaY) and above (for NaY) ambient temperature.

Chlorinated hydrocarbons can be decomposed with good conversion on HY-FAU zeolite and its ion-exchanged derivatives, such as CoY-FAU having the highest activity in the decomposition of CH_2Cl_2 and CCl_4 . The first step in the mechanism of the reaction is the adsorption of the molecules on Brønsted acid sites. This was followed by IR spectroscopy in the OH region. The intermediate of CCl_4 reacted with the zeolite is phosgene. The conversion in the decomposition of CH_2Cl_2 and CCl_4 is 100% above 673 K, but the Y-FAU zeolite is deactivated very quickly, because of the collapse of the zeolite framework.

Spectra of CCl_4 adsorbed on NaY-FAU showed two bands with equal intensities developed at 1715 and 1805 cm^{-1} . Adsorption induced Fermi resonance phenomenon was reported for species generated on adsorption of phosgene despite the fact that gaseous phosgene does not show this peculiar behaviour.

Chlorofluorohydrocarbons

Adsorption and decomposition of CFC-10, -11, -12 and HCFC-22 were investigated on ion exchanged Y-FAU zeolite by infrared spectroscopy. Adsorption and interaction of CFC-11 and -12 with the OH groups present in zeolite HY-FAU results in the shift and broadening of the bands associated with both the non acidic silanol (at 3745 cm^{-1}) and acidic (at 3650 and 3555 cm^{-1}) OH groups. The development of the doublet (due to the Fermi resonance of the surface phosgene) was observed. The gas phase spectra of starting CFCs and the products formed at room temperature, 473 and 573 K reveals HCl, CO_2 and phosgene (and traces of CO) as products.

On CoY-FAU formation of CO_2 , phosgene and some HCl was observed, the doublet appeared at 523 K and disappeared at 623 K. Similar spectral feature was found for CrY-FAU, i.e., the doublet appears only in a very narrow temperature range, around 550 K.

Both the zeolites and the CFCs used can be classified into two groups. As far as the zeolites are concerned, Na/NaY-FAU, a basic material proved to be inactive in the decomposition of CFCs having no hydrogen. From this follows that basic sites are not involved in the decomposition of CFCs.

On the other samples possessing Brønsted acidity even in very low concentration (for instance NaY-FAU), the decomposition of CFCs takes place via formation of phosgene as intermediate product. The molecules interact with the Brønsted acid sites, as is proven by the shift of the vibration frequencies of OH groups. After high temperature treatment of the zeolite in presence of CFC, the OH spectrum could not be restored by evacuation. This shows that Brønsted acidity is consumed irreversibly supplying the hydrogen to HCl formation. $\text{CFC-10} > \text{CFC-11} > \text{CFC-12}$ was the established decomposition order of CFCs on acidic zeolites.

In the case where the structure of the reactant does not allow the generation of the surface intermediate characterized by the Fermi resonance doublet, formation of phosgene was not detected in the gas phase either. This is the case for CHClF_2 .

For a better understanding of the mechanism of zeolite dealumination which is assumed as the reason of catalyst deactivation during the decomposition of CFCs, solid state MAS ^{29}Si , ^{27}Al and ^{23}Na NMR investigations were carried out.

The ^{29}Si NMR spectra revealed that NaY-FAU is practically not affected by CClF_3 and CF_4 , while CHClF_2 reacted similarly to CCl_2F_2 as the structure of NMR pattern shows.

By the ^{27}Al NMR spectra of HY-FAU, also the CF_4 proved to be the least reactive compound since only the tetrahedral Al is detected at 50 ppm in the spectrum. For the other cases three signals appeared: tetrahedral Al near 50 ppm, octahedral (extraframework) Al near 0 ppm and a new signal near 35-25 ppm. It is suggested, that this new signal is due to a deformed tetrahedral framework or pentacoordinated Al in intermediate position during the dealumination.

The ^{23}Na NMR spectra of NaY-FAU reacted with CFC-12 at different temperatures showed three signals: at -6 ppm due to the sodium ions in the hexagonal prism, at -25 ppm due to the ions in the sodalite unit and at -55 ppm due to ions in the supercage. At 400 K the decreasing of the intensity of the signal due to the Na^+ in the supercage proves that the adsorption of the reactant took place on these ions.

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnék köszönetet mondani Dr. Fejes Pál és Dr. Kiricsi Imre egyetemi tanároknak, hogy tanszékükön minden szükséges feltételt biztosítottak számomra a Ph.D. dolgozatom elkészítéséhez.

Külön köszönet illeti témavezetőimet, Dr. Hannus István egyetemi docent és Dr. Kiricsi Imre egyetemi tanárt, akik hasznos és nélkülözhetetlen segítséget nyújtottak feladataim elvégzéséhez.

Köszönetet szeretnék mondani a JATE Alkalmazott Kémiai Tanszék valamennyi munkatársának, amiért megteremtették azt a légkört, amiben dolgozhattam.