

KLÓROZOTT SZÉNHIDROGÉNEK HIDRODEKLÓROZÁSA Pt- ÉS Pd-TARTALMÚ ZEOLITOKON

Ph.D. értekezés

Imre Béla

Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék
Szegedi Tudományegyetem

Szeged
2005

Témavezetők:

Dr. Halász János
Dr. Hannus István
Dr. Kiricsi Imre

TARTALOMJEGYZÉK

1. BEVEZETÉS	1
2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS	2
2.1. A halogéntartalmú szerves vegyületek környezet- és egészségkárosító hatásai	2
2.1.1. Növényvédőszer (peszticidek)	4
2.1.2. Freonok	5
2.1.3. Nem gyúlékony vegytisztító anyagok (zsíroldószer)	6
2.1.4. Poliklórozott aromás vegyületek	7
2.2. A klórtartalmú szerves vegyületek kezelése	8
2.2.1. Katalitikus eljárások	9
2.3. Dealuminálás	15
2.4. Fermi-rezonancia jelensége	16
3. CÉLKITŰZÉS	18
4. KÍSÉRLETI RÉSZ	19
4.1. Felhasznált anyagok	19
4.2. Kísérleti módszerek	20
4.2.1. A használt vákuumberendezés	20
4.2.2. A zeolitminták összetétele	21
4.2.3. A zeolitminták előkezelése	21
4.2.4. A KBr pasztillát alkalmazó infravörös mérések	22
4.2.5. Savasságmérés a piridinadszorpció infravörösspektroszkópiás követésével	22
4.2.6. TEM vizsgálatok	22
4.2.7. Röntgendiffrakciós mérések	22
4.2.8. Felületmérések	23
4.2.9. NMR spektroszkópiás mérések	23
4.2.10. Reaktoros kísérletek	23
5. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK	26
5.1. Pt-tartalmú NaY-FAU katalizátorok savasságának vizsgálata	26
5.1.1. Az OH rezgések tartományának vizsgálata	26
5.1.2. Piridinadszorpció Pt-, Co-, Pt,Co-, H-tartalmú NaY-FAU zeolitokon	29
5.2. Pd-tartalmú zeolitok savassága	37
5.3. Előkezelési eljárások hatása a Pt-klaszterek méretére	39
5.4. Röntgendiffraktometriai (XRD) vizsgálatok	41
5.5. C ₁ halogénvegyületek átalakulásai Pt-tartalmú zeolitokon	43
5.5.1. CFC-12 adszorpciója zeolitokon	43
5.5.1.1. Infravörös spektroszkópiás vizsgálatok	43
5.5.1.2. ¹⁹ F NMR vizsgálatok	45
5.5.2. CHClF ₂ (HCFC-22) adszorpciója/reakciója Pt-tartalmú zeoliton	46
5.5.3. CCl ₄ adszorpciója/reakciója zeolitokon	49

5.5.3.1. Vizsgálatok hidrogén távollétében	49
5.5.3.2. $\text{CCl}_4 + \text{H}_2$ reakciója Pt-tartalmú NaY-FAU zeolitokon	51
5.6. Kétszénatomos halogéntartalmú vegyületek átalakulásai	53
5.6.1. Triklór-etilén + H_2 reakciója Pt-tartalmú zeoliton	53
5.6.2. 1,1,2,2-tetraklór-etán + H_2 reakciója Pt-tartalmú zeolitmintán	54
5.6.3. 1,1,2,2-tetraklór-etán és triklór-etilén hidrodeklórozása Pt- és Co-tartalmú FAU-zeolitkatalizátorokon	56
5.7. Pd-tartalmú zeolitkatalizátorok	57
6. ÖSSZEFOGLALÁS	63
7. ANGOL NYELVŰ ÖSSZEFOGLALÁS (ENGLISH SUMMARY)	65
8. FELHASZNÁLT IRODALOM	66

1. BEVEZETÉS

Az ember miközben igyekszik civilizációs igényeit kielégíteni, egészségét megóvni és életkörülményein javítani, az őt körülvevő világot átalakítja, saját rövidtávú igényei szerint formálja. Mára azonban a rövidtávú gazdaságpolitika érezteti a környezetet érintő nem kívánt mellékhatásait.

A kémiai ipar kb. 70000-féle molekulát, anyagot gyárt viszonylag nagy mennyiségben, s a gyártás folyamán kb. 700000-féle melléktermék képződik. Ezek környezeti és egészségügyi hatásait csak részben ismerjük, a teljes feltérképezés szinte lehetetlen. Számos, nagy mennyiségben előállított és felhasználásra került vegyszerről bizonyosodott be, hogy felhalmozódva a környezetben, közvetve vagy közvetlenül veszélyezteti az embert, kifejtve toxikus, karcinogén és mutagén hatását. Ilyenek a halogéntartalmú szerves vegyületek is, melyek között kiemelt helyet foglalnak el a klórozott szénhidrogének. Ezeket a vegyületeket kedvező kémiai és fizikai tulajdonságaik miatt nagy mennyiségben alkalmazták és alkalmazzák az iparban, a mezőgazdaságban és az egészségügyben.

A melléktermékként képződött, valamint az alkalmazás után feleslegessé vált klórtartalmú szénhidrogéneket, melyek általában más szerves vegyületekkel együtt fordulnak elő, a környezet védelme érdekében nem lehetne hulladéklerakóban elhelyezni, vagy a légkörbe juttatni. Így más úton kell ezeket megsemmisíteni, ártalmatlanítani, vagy célszerűen újrahasznosítani [1].

A klórozott szénhidrogének lebontása oxidatív vagy redukzív úton mehet végbe. Az első folyamat eredményeképpen kedvező esetben szén-dioxid, víz és halogéntartalmú szervesetlen anyagok képződnek, melyek ugyan a környezetet nem terhelik, de a szerves anyag elvész. A redukzív folyamat eredményeként újrahasznosítható termékek jöhetnek létre, igaz a folyamatban az olcsó levegő helyett a viszonylag drága hidrogént kell használni. A gazdaságosságot az előállított termékek tisztasága és értéke határozza meg. Így olyan katalizátor kifejlesztése lehet a cél, melyen nagy szelektivitással csak egy adott, gazdaságilag hasznosítható termék képződik.

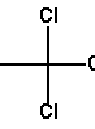
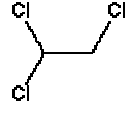
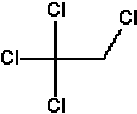
2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

A környezetbe kerülő és azt károsító halogéntartalmú szerves vegyületek lehetséges ártalmatlanítási módszereivel foglalkozó munka kiindulópontjaként e vegyületek tulajdonságaival, környezeti hatásaival kell megismerkednünk. Ezt követően a ma ismert ártalmatlanítási technológiák bemutatásával foglalkozunk.

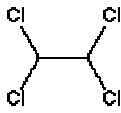
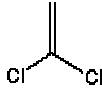
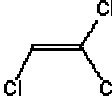
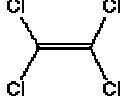
2.1. A halogéntartalmú szerves vegyületek környezet- és egészségkárosító hatásai

Halogénezett szénhidrogének a természetben nem fordulnak elő, természetes úton nem jönnek létre, így biológiai lebontásukra alkalmas mechanizmusok sem alakultak ki. A mesterségesen előállított képviselőiket az élet legkülönbözőbb területein – pl. növényvédelem (DDT), vegytisztítás (triklór-etilén), műanyagok (PVC, teflon) vagy hűtéstechnika (freonok) – lehet hatékonyan használni kedvező kémiai és fizikai tulajdonságaik (nagyfokú ellenálló képesség és stabilitás, specifikus hatás, bizonyos élő szervezetekre gyakorolt mérgező hatás) miatt [2]. Ezek közül mutatok be néhányat az 1. táblázatban [3].

1. táblázat: Kétszénatomos klórtartalmú vegyületek

Név	Összeg-képlet	Szerkezeti képlet	Forráspont (°C)	Felhasználás
etil-klorid	C_2H_5Cl		12-16	műtéti narkotikum, helyi érzéstelenítés, fagyasztás
1,1-diklór-etán	$C_2H_4Cl_2$		57	80-85%-a vinil-klorid gyártás
1,2-diklór-etán	$C_2H_4Cl_2$		83	zsírok, olajok extrakciója, szintetikus kaucsukok
1,1,1-triklór-etán	$C_2H_3Cl_3$		74	oldószer, fémipari tisztítószer, zsírtalanítás, vegytisztítás,
1,1,2-triklór-etán	$C_2H_3Cl_3$		113-114	feltárolás
1,1,1,2-tetraklór-etán	$C_2H_2Cl_4$		138	lakkoldó, extrahálószer,

rovarölöszer

1,1,2,2-tetraklór-etán	$C_2H_2Cl_4$		146,3	
vinil-klorid	C_2H_3Cl		-14	polimerek (PVC) előállítása, hűtőfolyadék, oldószer
1,1-diklór-etilén	$C_2H_2Cl_2$		31	komonomerek
1,2-diklór-etilén	$C_2H_2Cl_2$		cisz: 60 transz: 47	
triklór-etilén	C_2HCl_3		87	80%-a fémek felületi kezelése, zsírtalanítása, tűzálló folyadékokban fagyáspontcsökkentő
tetraklór-etilén	C_2Cl_4		121	90%-a száraz vegytisztítás, feregirtószer

Az előnyös tulajdonságok egy része a szén-klór kötés erősségével és a vegyületek ebből adódó stabilitásával függ össze. A tömeges felhasználásnál azonban ez az előny hátránnyá válik, ugyanis ezek a vegyületek nagyon lassan bomlanak le, illetve a képződő hulladék megsemmisítése is gondot okoz, így veszélyes környezetszennyezési lehetőségeket rejtenek magukban. A nem megfelelő kezelés és elhelyezés eredményeként a természetes felszíni- és talajvizekbe, valamint a talajba és a levegőbe jutnak. Változatos hatásukat mutatja, hogy nem csak lokális vagy regionális, hanem globális problémákért is felelőssé tehetők. Nagymértékben hozzájárulnak az üvegházhatás káros növekedéséhez, a fotokémiai kő kialakulásához, a freonok pedig, melyek a troposzférában rendkívül stabilis vegyületek, csak a sztratoszférában bomlanak le, (ahol a keletkező klórgyökök az ózon molekulákkal láncreakcióban reagálnak), az ózonpajzs elvékonyodását okozzák [4].

A klórozott vegyületek biológiai hatása is jelentős és sokféle. Legtöbbjük a természetben csak nagyon lassan bomlik le. Transzportjuk jelentős mértékű, így szinte nincs a Földnek olyan területe, ahol ne lennének jelen, és a levegővel, az ivóvízzel valamint az élelmiszerekkel nap, mint nap ne terhelnék az emberi szervezetet. Bejuthatnak szervezetünkbe: gőzeiket belélegezve, bőrön, szájon keresztül, zsírszövetbe oldódhatnak,

károsítva a központi idegrendszert, a májat, a vesét. A testben való hosszú tartózkodás miatt rákos megbetegedések alakulhatnak ki [5].

Az utóbbi években, hazánkban a környezetünket veszélyeztető klórtartalmú vegyületek ártalmatlanításának lehetőségeit Garé neve szimbolizálja. A Budapesti Vegyiművek 1987-ig évtizedeken keresztül gyártott fenoxi-ecetsav alapú gyomirtót. A melléktermékként felszaporodó tetraklór-benzolt Baranyában helyezte el. 1979-ig a Garé község mellett hivatalosan létesített hulladéklerakóban, acélhordókban 16 ezer tonna klórtartalmú vegyes anyagot helyeztek el. Miután kiderült, hogy lyukadnak a hordók, 1990-ben határozat született a tároló 2000. év végéig történő felszámolására. A pályázat első győztese helyben épített volna biztonságos égetőt, a következő nyertes Dorogon tervezte, míg a jelenlegi külföldön, Ausztriában és Németországban égetteti. Mára lassan ugyan, de sikerült felszámolni a hulladékot [2].

2.1.1. Növényvédőszerek (pesticidok)

A rovarirtást Paul Müller svájci vegyész forradalmasította, aki 1948-ban a diklór-difenil-triklóretán (2,2-bisz-para-klórfenil-1,1,1-triklór-etán; jól ismert rövidítéssel: DDT) kedvező rovarirtó hatásának felfedezéséért (az 1930-as évek II. fele) élettani (orvosi) Nobel-díjat kapott.

A DDT hatásmechanizmusa eltér a legtöbb rovarölőszertől. A kontaktmérgek közé sorolt vegyszer nem a gyomorba jutva öl, hanem a rovar talpán keresztül hatol be, és idegméregként előbb megbénítja, majd megöli. Emberre, háziállatra az alkalmazott mennyiségben ártalmatlan, vélték akkor.

Iparszerű gyártását 1942-ben kezdték. Használata a II. Világháborúban és utána emberek százazreit mentette meg a tetvesedéstől és a tifusztól. Tömeges használatát azonban negatív tapasztalatok is kísérték. A szer nem szelektív hatású, a hasznos rovarokat is pusztítva ökológiai zavarokat okozott. Az anyagcserébe került növényvédő szerek káros hatását állatkísérletek és embereken tett megfigyelések bizonyítják [4, 6].

Gábor Dénes, aki 1971-ben fizikai Nobel-díjat kapott a holográfiai módszer felfedezéséért és a fejlesztéséhez való hozzájárulásáért így vélekedik a DDT-ről:

„Hálásak lehetünk Rachel Carsonnak, aki *Silent Spring* (Néma tavasz, 1962) című művében először emelte fel szavát a rovarölő szerek válogatás nélküli használata ellen. A DDT, ez a hatásos idegméreg, még nem is olyan régen a malária, az álomkór és más, rovarok által terjesztett betegség legjobb fegyverének számított, de az utóbbi években már nemcsak az

énekes madarakat irtotta ki, hanem az emberre is fenyegetést jelentett. Nyomait még a pingvinekben is megtalálták. Ma még nem ismert, mi foglalja el a helyét. A DDT értéke – szinte minden hosszú ideig használt szerhez hasonlóan – továbbt az ellenálló rovarfajok szelektív kitenyésztődésével. A természet ezen a fronton is, akárcsak sok más helyen visszaütött, tehát állandó éberségre lesz szükségünk” [7].

Bármilyen hatékony peszticidnek is bizonyult, a DDT-t a legtöbb helyen – hazánkban a világon elsőként – betiltották. Helyette metoxi-származékát, a „metoxi-klórt” alkalmazzák, mely hasonlóan nagyhatású szer, de kevésbé perzisztens, így a melegvérűekben nem halmozódik fel és mérgező koncentrációja is nagyságrendekkel magasabb [8].

Fél évszázad telt el azóta, hogy a DDT rendkívüli inszekticid hatását felismerték, és harminc éve, hogy használatát a fejlett országokban betiltották. A „DDT sztori”-nak azonban még nincs vége. Amerikai kutatók nemrég arról számoltak be, hogy a DDT fő metabolitja a testben hatásos antiandrogén anyag, amely a magzati életben gátolja a férfijelleg kialakulását, az ivarszervek normális fejlődését [9].

2.1.2. Freonok

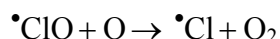
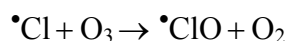
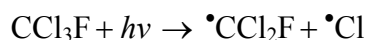
A klór-fluor-szénhidrogéneket (CFC-k, hidrogéntartalmú vegyületeknél HCFC, a klórt nem tartalmazóknál HFC) az 1930-as években fejlesztették ki a DuPont cégnél az ammónia és a kén-dioxid hűtőanyagok biztonságos alternatívájaként. Számos előnyös tulajdonságuk révén (stabilis vegyületek, nem reakcióképesek, nem mérgezők, nem gyúlékonyak, szagtalanok, íztelenek, kicsi a hővezetőképességük, nagy a hőkapacitásuk és a párolgáshőjük, stb.) széles körben kerültek és kerülnek jelenleg is alkalmazásra.

Felhasználási területeik a következők:

- hűtőközegek hűtő-, fagyasztó-, légkondicionáló készülékekben,
- aeroszolok (szórópalackok) hajtógázai,
- műanyag habok gyártása: habosítók, szigetelőanyagok,
- tűzoltóanyagok,
- elektronikai berendezések, nyomtatott áramkörök, precíziós mechanikai elemek tisztítása,
- száraz vegytisztítás, textiltisztítás.

Kedvező tulajdonságaikat és széleskörű alkalmazásait tekintve természetes tehát, hogy évről évre egyre nagyobb mennyiségű freont állítottak elő. A termelés a '70 -'80-as években elérte a 800000 tonnát [10].

Az 1970-es években mutatott rá M. J. Molina és F. S. Rowland arra, hogy a freonok a felső atmoszférában az életet óvó ózonréteget pusztíthatják [11]. Az ózon visszatartja a nap ultraibolya sugarait, amelyek bőrrákot, a terméshozamok csökkenését és egyéb káros hatásokat okozhatnak. Az igen stabilis CFC-k az atmoszféra felső rétegeibe vándorolnak, ahol az intenzív napsugárzás hatására már elbomlanak, és klóratomok válnak szabaddá. A klór ózonréteget károsító gyökös láncreakciót indít el [12]:



Molina és Rowland (kémiai Nobel díj, 1995) hatására a freon-probléma központi ügy lett, és az ENSZ Környezeti Programja nemzetközi bizottságot hozott létre azzal a céllal, hogy rendszeresen értékeljék az ózonréteg állapotát. A kapott jelentések eredményeként először a freonok termelésének és felhasználásának csökkentését, majd teljes betiltását irányozta elő. 1996-tól kezdve tilos ezen vegyületek használata a fejlett országokban, így Magyarországon is. A freonok mellett betiltották a szén-tetraklorid és a metil-kloroform (1,1,2-triklór-etán) használatát is. Szükség volt ilyen határozott lépésre, mert csak így válik visszafordíthatóvá az ózonzugyás folyamata, de még legalább 50 év kell, hogy a légkörben a freonok használata előtti alacsony klór koncentráció visszaálljon, és az eredeti ózommennyiség ismét kialakuljon.

Felmerül a kérdés, hogy mivel helyettesíthetők a betiltott freonok.

A szórópalackoknál egyrészt előtérbe kerültek a pumpás megoldások (pl. kozmetikai ipar), másrészt hajtógázként szén-dioxidot, propán-butánt, pentánokat használnak. Utóbbi vegyületek hátránya azonban, hogy szénhidrogének lévén gyúlékonyak, tűzveszélyesek. A hűtőtechnikában cseppfolyós szénhidrogének alkalmazásával próbálkoznak. A betiltottak helyettesítésére a lágý freonok (HCFC-k) ideiglenesen, és a klórt nem tartalmazó „zöld” freonok (HFC-k) korlátozás nélkül használhatók [2].

2.1.3. Nem gyúlékony vegytisztító anyagok (zsíroldószerek)

A fémiparban illetve az elektronikai iparban rendkívül fontos a megmunkálásra kerülő felületek olaj- és zsírmntesítése, illetve a vegytisztítás területén a textíliák olaj- és zsírszennyezéseinek eltávolítása. Erre a célra korábban robbanásveszélyes mosóbenzint használtak, újabban a kis szénatomszámú klórozott szénhidrogének, elsősorban triklóretilén,

tetraklóretán izomerek és a tetraklór-etilén használatosak. Az oldószerek csak adott határig tudják felvenni a szennyezést, további használatuk nem lehetséges, ezért regenerálni vagy ártalmatlanítani kell azokat. Az oldószerek regenerálása desztillációval elvileg megoldható, azonban a legtöbb esetben olyan szennyező elegyeket kell kezelni, amelyek fizikai és kémiai tulajdonságai gyakorlatilag lehetetlenné teszik a teljes elválasztást. Az ártalmatlanítás lehetősége így az égetés lenne, azonban az alkalmazáshoz kedvező tulajdonság, a stabilitás ebből a szempontból rendkívül hátrányos, és csak nagy mennyiségű segéd-tüzelőanyag hozzáadásával érhető el az ártalmatlanítás. Lerakásuk, környezetbe történő elhelyezésük pedig nagymértékű környezetszennyezést idézhet elő, így a redukív kezelés fejlesztése mindenképpen szükséges lehet [13].

2.1.4. Poliklórozott aromás vegyületek

A poliklórozott bifenilek (PCB-k), a poliklórozott dibenzo-dioxinok (PCDD-k) és dibenzo-furánok (PCDF-ek) változatos összetételű aromás vegyületek, amelyek közül a PCB-k a múltban széles körben használatosak voltak.

A PCB-k gyártása 1930-ban kezdődött főleg ipari célra. Alkalmazási területeik:

- kondenzátorokban és transzformátorokban dielektrikum,
- hidraulikus folyadék,
- textíliák, papír lángmentes kiképzése,
- korrózióvédelem,
- festékiparban lakkok, tinták, indigók gyártása,
- peszticid hatásfokozó adalék.

A PCB-k nehezen bomlanak, nagyon stabilisak és az emlősökben felhalmozódnak. 1968-ban, Japánban észlelték, hogy az étkezéshez használt, PCB-t tartalmazó hűtővízzel szennyeződött rizsolaj használata betegséghez (Yusho-betegség), sőt 51 esetben halálhoz vezetett.

A PCDD-knek és PCDF-eknek nincs gyakorlati felhasználása, sose gyártották őket közvetlenül, csak melléktermékként keletkeztek és kerültek ki a környezetbe [2, 13].

A gyomirtók előállításánál nagy mennyiségben használt triklór-fenol szintetizálása során melléktermékként 2,3,7,8-tetraklór-dibenzoparadioxin (TCDD) keletkezik, melyet a legveszélyesebb környezetszennyezőnek tartanak.

A dioxin a dibenzo-p-dioxinból levezethető poliklórozott vegyületek gyűjtőneve. Hasonló hatásspektrumok alapján ide sorolják a dibenzofurán poliklórozott származékait is. Így 75

dioxint tartanak számon. A dioxinok és a dibenzofuránok közül kb. 12 izomer vegyület ultraméreg. Közéjük tartozik a korábban említett Seveso-dioxin (TCDD) is.

Számítások szerint a TCDD közel 30 évig marad a szervezetben. Felhalmozódását és tárolását zsírolldhatósága segíti. A TCDD-t találták eddig a legmérgezőbb ismert szintetikus anyagnak. Klóraknét, emésztési zavarokat, idegrendszeri és pszichiátriai hatásokat figyeltek meg. Már alacsony dózisban is kokarcinogén, azaz fokozza más rákkeltő vegyületek hatását.

Ezért volt nagyon veszélyes a Seveso melletti ICMESA kozmetikum-gyárban történt baleset. A gyár egyik trifenolok keverésére használt üstjének megrepedésekor kb. 30 kg TCDD szabadult ki [14].

Mivel a Föld szennyezőanyag-elnyelő képességét nem ismerjük, a szennyezőanyag-kibocsátásnál óvatossá kell lennünk. Így a káros hatásokkal rendelkező, eddig hatalmas mennyiségben gyártott vegyületek használatból történő kivonása, helyettesítő anyagok keresése, a már legyártott, raktáron levő, valamint a környezetbe kijutott különböző klórozott szerves vegyületek lebontása napjaink egyik legfontosabb környezetvédelmi feladatává vált.

2.2. A klórtartalmú szerves vegyületek kezelése

A halogénezett szerves vegyületek korábban említett káros ökológiai hatásainak megelőzése legegyszerűbben az emisszió megakadályozásával lehetséges, az összegyűjtött anyag azonban további kezelést igényel, ha nem lehet zárt formában hasznosítani. Amennyiben az emisszió megakadályozása nem valósítható meg, illetve e vegyületek korábbi mezőgazdasági vagy ipari tevékenység során már kikerültek a környezetbe, úgy ártalmatlanítási eljárásokra van szükség.

A melléktermékként képződött, valamint az alkalmazás után feleslegessé vált halogéntartalmú szénhidrogéneket, melyek általában más szerves vegyületekkel fordulnak elő, a környezet védelme érdekében nem lehet hulladéklerakóban elhelyezni, vagy a légkörben szabadon engedni. Így más úton kell ezeket megsemmisíteni, ártalmatlanítani, vagy újrahasznosítani [1].

Leggyakrabban égetési módszert alkalmaznak. A termikus oxidáció során az illékony klórtartalmú szerves vegyületeket vagy a folyékony oldószerkelegyeket speciális hulladékégető kemencékben égetik el 800-1200 °C hőmérsékleten. A szerves vegyületek ilyen körülmények között önmagukban, vagy valamilyen fűtőanyag hozzáadásával vízgőzzé és szén-dioxiddá alakíthatók, a klórtartalom HCl vagy Cl₂ formájában jelenik meg. Ilyen reakciókörülmények alkalmazása mellett dioxinok és PCB-k keletkezhetnek, melyek erősen toxikus vegyületek,

1000 °C felett azonban elbomlanak. A biztonságos égetéshez ezért 1200 °C feletti hőmérséklet szükséges, aminek megvalósítása műszakilag bonyolult és gazdaságtalan.

Halogéntartalmú szerves vegyületek ártalmatlanítására nem termikus technológiákat is kidolgoztak:

- direkt adszorpció aktív szénen,
- oldószeres extrakció,
- ionizáló sugárzás,
- mikrobiológiai lebontás.

Direkt adszorpcióval és oldószeres extrakcióval csak a káros anyag koncentrációját lehet csökkenteni, és igen nehéz regenerálni az aktív szenet és az oldószert.

Aerob körülmények között a *Methylosinus trichosporium* baktériumtörzsek metán monooxygenáz enzimrendszere (MMO) katalizálja számos halogéntartalmú szénhidrogén (HCFC-21, HCFC-141b, HCFC-131, HCFC-143) lebontását, azonban a konverzió sebessége kicsi és túlméretezett, drága reaktorokat kell építeni, hogy az eljárás hatékony legyen. Speciális mikroorganizmusokkal sikerült megvalósítani például a talajvízben levő tetraklóretilén lebontását. A kísérletek során olyan speciális tenyészeteket állítottak elő, amelyek szigorúan anaerob viszonyok között klórozott szénhidrogének mennyiségét technikailag elfogadható sebességgel a törvényes határérték alá tudják csökkenteni. A javasolt speciális kultúrák aktivitása azonban csak klórozott eténekre és 1,2-diklór-etánra korlátozódik [15]. A talajvíz biológiai méregtelenítésére más módszereket is kidolgoztak. B₁₂ vitaminnal helyettesítették például az anaerob baktériumokat azokban a természetazonos (biomimetikus) folyamatokban, melyekkel a reduktív deklórozást tanulmányozták. A módszer sikeres környezetvédelmi alkalmazásához még szükség van a folyamat teljes megértésére és a paramétereiktől (pl. pH, elektrondonorok hiánya, mérgezettség mértéke, stb.) való függés megismerésére [16].

2.2.1. Katalitikus eljárások

A kis koncentrációban jelenlevő halogéntartalmú szerves szennyező oxidációja annál gazdaságosabb, minél alacsonyabb hőmérsékleten vezethető a folyamat. Ahhoz azonban, hogy ez megvalósuljon valamilyen nagyon aktív és stabilis katalizátor szükséges. A gyakorlatban rendkívül fontos a katalizátort mérgező anyagok eltávolítása, valamint a katalizátor termikus és kémiai ellenállásának növelése [17].

Katalitikus oxidáció során már 300-500 °C hőmérsékleten megfelelő katalizátor alkalmazása mellett teljes oxidáció valósítható meg.

TiO₂ felületén a CFC-12 (CCl₂F₂) átalakulása több mint 90%-os konverzióval valósul meg 300 °C felett, miközben CO₂, HCl és HF keletkezik. Víz jelenlétében kevesebb, mint 5%-os változás következik be a katalizátor aktivitásában 4 napi katalizátorfárasztási reakció után, köszönhetően annak, hogy a HF és a HCl kevésbé reaktív, mint a F₂ illetve a Cl₂. Emellett a víz reakcióba lép a Ti⁴⁺-ionokkal, ami a Brønsted savas helyek számát növeli. A katalizátor fajlagos felületében 75%-os csökkenés figyelhető meg, melynek döntő hányada (50%), a reakció kezdeti (1-1,5 óra) szakaszában történik meg, ennek ellenére az aktivitás nő, ami a F⁻-ion részleges ioncseréjének tulajdonítható, így növelve a felületi savasságot. A CFC-12 adszorpciója a felületi hidroxil-csoportokon történik meg, melynek eredményeként COFCl és COCl₂ intermedierek keletkeznek [18].

Különböző keverék-oxid (ZrO₂-Cr₂O₃, ZrO₂-TiO₂, Cr₂O₃-TiO₂) katalizátorok hatékonyabbnak bizonyulnak a HCFC-22 (CHClF₂) lebontásában, mint az egyes alkotók külön-külön. A fő termékek a CO, CO₂ és CHF₃ valamint nyomnyi mennyiségű C₂-szénhidrogének. Az egyes oxidok aktivitásának sorrendje: TiO₂ > ZrO₂ > Cr₂O₃ > WO₃. O₂ jelenlétében a katalitikus aktivitás és a konverzió meghaladta a 95%-ot. Ez az érték nem változik még 50 órás reakció után sem, amennyiben víz is jelen van a rendszerben. A víz amellett, hogy elősegíti az átalakulást, megnöveli a katalizátor élettartamát. Röntgendiffrakciós vizsgálatok bizonyítják, hogy víz hiányában fluoridkristályok keletkeznek, melyek felelőssé tehetők a katalizátor dezaktiválódásáért [19].

A HF-dal előkezelt Cr₂O₃ króm-oxifluoriddá (CrO_xF_{6-2x}) alakul át, amely aktív fluorozó katalizátornak bizonyult [20]. Scott és munkatársai [21] króm-oxidra Zn-et vittek fel és tapasztalataik szerint 2s reakcióidő, 3,5/1 HF/HCFC-133a arány mellett, 320 °C-on a konverzió 10,4%-ról 18,4%-ra nőtt. A Zn optimális koncentrációja 2-5 m/m%. A 2-6 m/m% Zn-et tartalmazó 2% Cr₂O₃/Al₂O₃ katalizátor még hatékonyabb a HCFC-133a átalakításában, mint maga az alumina hordozós Cr₂O₃. Hasonló viselkedést tapasztaltak Cr₂O₃ és Al₂O₃ hordozós króm- és cink-oxidok esetében [22]. A cinkkel „promotált” Cr katalizátor kristályossági foka megnőtt (20-50%), azonban a fajlagos felülete csökkent [23]. Króm-oxidhoz magnéziumot adva a HCFC-1122 mennyisége csökkent, míg a katalizátor élettartama növekedett [24].

Katalitikus hidrogénezésben igen elterjedt katalizátorok a különböző hordozókra felvitt nemesfémek illetve átmeneti fémek. Az egyik leggyakrabban alkalmazott ilyen katalizátor az

aktív szén felületére felvitt Pt, Pd, Rh, Au, Ag, Fe, Co, Cu [25, 26, 27, 28]. Maguk a nemesfémek kitűnő hidrogénező tulajdonságokkal rendelkeznek. Általában a szén-halogén közötti kötés erősségében a következő sorrend állítható fel: C–Cl < C–H << C–F, így katalitikus hidrodehalogénezés során a klórt lehet könnyebben eltávolítani Cl₂ és HCl formájában, mint a fluort. A CFC-12 (CCl₂F₂) → HFC-32 (CH₂F₂) átalakulásában a reakciókörülmények alkalmas megválasztásával 100%-os konverzió érhető el. Köztiterméként HCFC-22 (CHClF₂) jelenik meg kis szelektivitással. Termodinamikailag a következő exoterm, irreverzibilis reakciók kedvezményezettek:



$\text{CCl}_2\text{F}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{HCl} + 2\text{HF}$ $\Delta G = -320 \text{ kJ/mol}$, így a HFC-32 szelektivitása igen nagy, elérheti a 85%-ot is.

Megfelelő katalizátorként említhető az aktív szénre felvitt Pd. Kis mennyiségű szennyezés, mint az Al, Fe, Cr a katalizátor aktivitását nagymértékben befolyásolja. Coq és munkatársai [29] egy bonyolult reakciómechanizmust javasoltak, mely sok intermediere keresztül vezet a metán kialakulásához és deszorpciójához. Wiersma és munkatársai viszont [30] egy egyszerűbb reakciósort vázoltak fel. A mechanizmus első lépése a CFC-12 disszociatív adszorpciója, amit a CF₂ felületi termék kialakulása követi, mely hidrogénnel reagálva egyrészt HFC-32-ként deszorbeálódhat a felületről, másrészt tovább reagálhat hidrogénnel CH₂ molekulafragmentummá és metán alakul ki. A sebességmeghatározó lépés a CFC-12 disszociatív adszorpciója.

Természetesen a fent említett nemes- és átmeneti fémeket más hordozókkal együtt is alkalmazzák, ami a hordozó minőségétől függően különböző katalitikus sajátságokat eredményez. A γ-Al₂O₃ hordozott Pd katalizátor esetében maga a hordozó elhanyagolható katalitikus aktivitást és termékekre vonatkozó szelektivitást mutat a CFC-12 hidrogénnel történő reakciójában. Alkalmasan megválasztva a fém mennyiségét és a reakciókörülményeket, akár 80%-os szelektivitás is elérhető HFC-32-re nézve. A katalizátor aktivitása időben csökken a ráakódott nagy mennyiségű szén miatt, ami a Pd fémrácsba épülhet be Pd-karbidot kialakítva [31].

Kim és munkatársai [32] a CCl₄ hidrodeklórozásában alkalmazott Pt hordozós katalizátorokat 2 csoportra osztották az aktivitásuk és a szelektivitásuk alapján. A Pt/γ-Al₂O₃, Pt/MgO és Pt/TiO₂ nagy aktivitást mutatott az indukciós periódusban, viszont a ZrO₂, SiO₂ és SiO₂-Al₂O₃ hordozós Pt katalizátorokon a C₂-vegyületekre vonatkozó szelektivitás

meghaladta az 50%-ot. Az adott körülmények között bármely katalizátor esetében a CHCl_3 és a CH_4 illetve a C_2 -vegyületek mennyiségének alakulása paralel módon történik. A savas karakterű hordozókon inkább oligomerizációs reakciók történnek, míg a bázikus tulajdonságú MgO kitűnő katalitikus sajátságai annak köszönhető, hogy a szénlerakódás mértéke minimális. A reakció lejátszódásának mértékét és a katalizátor élettartamát nagyban befolyásolja a fémszemcse mérete. A nagy részecske tömbi fémfázis tulajdonságokkal rendelkezik és ellenállóbb a klórmérgeződéssel és a szénlerakódással szemben [32, 33]. A $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátoron lejátszódó CF_3CFCl_2 hidrodehalogénezésében az átalakulási szám vagy angolul *turnover frequency* (TOF) több mint kétszeresére növekszik miközben a fém Pd átlagos szemcsemérete 11 nm-ről 53 nm-re nő.

Az 1,1-diklórtetrafluor-etán és a diklórdifluormetán hidrodehalogénezési reakciójában hatékony katalizátoroknak bizonyulnak a palládiummal impregnált fluorozott Al_2O_3 és AlF_3 hordozók. Általánosan elfogadott tény, hogy fluorozás során a kevésbé savas hidroxil-csoportok megszűnnek, mialatt erősen savas centrumok keletkeznek. A katalizátor „jósága” a savasságával hozható kapcsolatba, nem pedig a fajlagos felület nagyságával [34].

A zeolitok, köszönhetően a kitűnő szelektív adszorpció és ioncsere tulajdonságaiknak, potenciális katalizátorai a halogénezett szénhidrogének lebontásának. A CrY-FAU és a HY-FAU ioncserélt zeolitokat nagy hatékonysággal lehet alkalmazni bizonyos freonok, különösen a CFC-11 bontásában. Mindkét katalizátor esetében a kezdeti konverzió eléri a 100%-ot, ami 7 óra működés után is csak 3-5%-ot esik vissza. A CFC-12 CrY-FAU zeoliton történő átalakítása során hosszabb működési periódus alatt a konverzió lecsökken a kezdeti érték felére. A HY-FAU zeolit esetében ez a hatás nem figyelhető meg. Bár a katalizátorok fajlagos felülete összemérhető, az aktivitásukban és stabilitásukban mutatkozó különbségek a savas karakterükben jelentkező eltérésben keresendő. IR mérésekből kiderült, hogy a CrY-FAU kevésbé dealuminálódik, mint a HY-FAU a reakcióidő előrehaladtával. Röntgendiffrakciós (XRD) vizsgálatok azt mutatják, hogy a CrY-FAU zeolit a kristályosságából csak mintegy 5%-ot veszít, szemben a HY-FAU zeolitkatalizátorral, ahol ez az érték eléri a 40%-ot is. A reakciómechanizmus a freon molekula Brønsted savas centrumokon (hidroxil-csoportok) történő adszorpciójával kezdődik és a reakció során HCl keletkezik. Mindeközben a zeolitrács oxigénatomjával reagálhat CO_2 -ot termelve. Mindezek alapján következtetésként levonható, hogy a CrY-FAU stabilabb katalizátor [35].

Az eredmények hasonlóak, amennyiben CFC-11 és CFC-12 adszorpciója történik CeY-FAU és CoY-FAU zeolitkatalizátorokon. A CFC-11 kezdeti konverziója meghaladja a 90%-ot

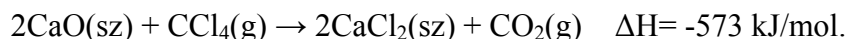
már 250 °C-on és néhány esetben közel 100%. Míg a CFC-12 esetében ugyanekkora konverzió eléréséhez legalább 100 °C-kal magasabb hőmérséklet szükséges, ami a C–Cl és a C–F kötések különböző erősségével magyarázható [36].

CFC-12 NaY-, KY- és CsY-FAU zeolitokon történő adszorpciójával foglalkozó Kobayashi vizsgálatai szerint minden egyes adszorpciós izoterma egy inflexiós ponttal rendelkezik. Az adszorpciós hő pedig furcsa módon emelkedik az adszorbeált anyag mennyiségének, azaz a borítottság növekedésével. Az izoterma nem írható le a Langmuir-egyenlettel, hanem jó egyezéssel a Hill-egyenlet alkalmazható a görbére [37].

Wylie és munkatársai [38] alaposan vizsgálták a Cl₂, CCl₄, CFC-11, CFC-12 és HCFC-22 adszorpcióját/reakcióját és UV fény hatására bekövetkező fotolízist NaX- és NaY-FAU zeolitokon Raman és FT-IR spektroszkópiai módszerekkel. Klórmolekula adszorpciójakor a Raman spektrumban felfedezhető egy meglehetősen intenzív és széles sáv 507 cm⁻¹ illetve 543 cm⁻¹ hullámszámnál. A gázfázisú klórmolekula 556 cm⁻¹-nél mutat Raman-szórást, az 543 cm⁻¹-nél jelentkező váll a fizisorbeált klórhoz rendelhető. Az 507 cm⁻¹-nél detektálható sáv asszignációja nem egyértelmű. Egy lehetséges asszignáció a klórmolekula adszorpciója a zeolit ioncsere-pozícióban levő kationjain. A CCl₄ adszorpciójának valószínű reakciómechanizmusában az első lépés a CCl₄ egyik klóratomja megkötődik a zeolit Brønsted savcentrumain felületi adduktumot képezve. Ezt követően COCl₂ keletkezik és deszorbeálódik, majd a savas hidroxil-csoport klórra cserélődik le. További reakció a zeolit dealuminálásához vezet. Jól ismert tény, hogy a halogéntartalmú illékony vegyületek képesek dealuminálni a zeolitrácsot [39]. Ez a rácsszerkezet Si–O⁻ rácshibákat tartalmaz, ami IR spektroszkópiai módszerrel kimutatható a 930 cm⁻¹ hullámszámnál jelentkező sáv alapján. A kiindulási vegyületek átalakulását kielégítő mértékben jellemzi a Raman spektrumban detektálható 507 cm⁻¹ hullámszámú sáv, melynek csúcs alatti területe egyenesen arányos az adszorbátum-adszorbens közötti reakció mértékével.

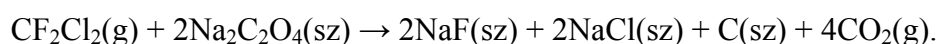
Egyes vizsgálatok szerint a CH₃CF₂H lebontható fotolízissel 185 nm hullámhosszúságú fény alkalmazásával (185), TiO₂-on történő fotokatalízissel 254 nm hullámhosszúságú sugárzás mellett (TiO₂+254) illetve a kettő kombinációjával (TiO₂+185). A fotolízis degradációs sebessége összemérhető a fotokatalízis sebességével. A legnagyobb bomlási sebesség a „TiO₂+185” esetben mérhető, közel kétszerese a másik két esethez képest, azonban teljes mineralizáció nem érhető el, míg „TiO₂+254” esetben sztöchiometrikus mennyiségű CO₂ keletkezik. A fotolízis során inkább oxigéntartalmú intermedierek keletkeznek, míg a fotokatalízis termékspektruma nem ennyire széles [40].

A halogéntartalmú szénhidrogének lebonthatók nanoméretű CaO részecskék alkalmazásával is 400-500 °C között egy lépésben:



Amennyiben a reakció sztöchiometrikus, 1 mol CCl_4 bontása valósítható így meg, azonban a melléreakciók során C_2Cl_2 , C_2Cl_4 , HCl és COCl_2 is keletkezik. A lebontás mértéke függ a különbözőképpen előállított CaO részecskék fajlagos felületétől [41].

Burdeniuc és Crabtree vizsgálatai szerint a halogénezett szénhidrogének átalakíthatók, mineralizálhatók Na-oxaláton 230-270 °C között. CFC-12 esetében a reakció egy lépésben és sztöchiometrikusan játszódik le:



A CFC-114 ($\text{ClF}_2\text{CCF}_2\text{Cl}$) teljes mineralizációja háromszori recirkulációja során valósítható meg. Az eljárás ígéretesnek tűnik, mivel a reakció viszonylag alacsony hőmérsékleten megy végbe; annak ellenére, hogy exoterm, kontrollálható; nem drága és nem korrozív reagenst alkalmaz. A termékek közül a szén és az alkáli-halogenidek könnyen kezelhetők. A NaF felhasználható az alumíniumgyártásban kizárólag NaCl mentes formában [42].

Összegzésként elmondható, hogy a katalitikus eljárások közül ígéretesnek tűnik a hidrodehalogénezés, azaz a C–Cl illetve a C–F kötés hidrogenolízise. A katalitikus hidrodehalogénezés alacsony energiaigényű ártalmatlanítási eljárás, mellyel a halogénezett szerves vegyületek hidrogén-atmoszférában vagy hidrogénező ágens jelenlétében a megfelelő szénhidrogénekké és hidrogén-halogeniddé alakíthatók mérsékelt reakciókörülmények között. A reakciók termodinamikailag éppen a HCl képződése következtében kedvezményezettek. Részletes termodinamikai számítások azonban erre a komplex reakciórendszerre még nem ismertek. A folyamat legnagyobb nehézsége a megfelelő katalizátor kifejlesztése. Az eddig vizsgált katalizátorok döntő része viszonylag gyorsan dezaktiválódik és/vagy gazdaságilag elfogadhatatlan konverziót eredményez.

Így a módszer fejlesztésének célja olyan katalizátorok és reakciókörülmények keresése, melyek mellett biztosíthatók a halogénezett szerves vegyületek teljes konverziója, mégpedig úgy, hogy lehetőleg hasznosítható vegyületek képződjenek, de ugyanakkor megnövekszik a katalizátor élettartama is. Mindezek mellett, cél a legolcsóbb átfogó technológia kifejlesztése, melynek alkalmazása során nem halmozódik fel mérgező vegyület a kilépő gázáramban.

2.3. Dealuminálás

A zeolitok a halogéntartalmú vegyületekkel való kölcsönhatás során dealuminálódhatnak. Ennek a folyamatnak a lényegét tartalmazza a következő fejezet.

A zeolitok dealuminálása széles körben elterjedt eljárás a vázszerkezetet meghatározó Si/Al arány megváltoztatására, ezáltal a stabilitás, az aktivitás, a savasság, a pórusméret, a katalitikus és adszorpciós tulajdonságok módosítására. A nagy modulus, azaz nagy Si/Al arány a zeolitban kisebb savcentrum-sűrűséget eredményez, ezzel azonban a savcentrumok erőssége növekszik. A nagyobb Si/Al arányú zeolitok közvetlen szintézissel, illetve egy adott zeolit Al-tartalmának csökkentésével állíthatók elő. Ez utóbbi módszert nevezzük dealuminálásnak, az első ilyen témájú közlemény Barrer [43] nevéhez köthető. Számos eljárást fejlesztettek ki, alkalmaztak és alkalmaznak zeolitok dealuminálására. A dealumináló módszerek három nagy csoportba sorolhatók:

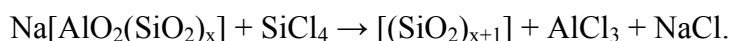
- termikus vagy hidrotermális dealuminálás
- kémiai dealuminálás
- a két módszer kombinációja.

A termikus vagy hidrotermális módszer alkalmazása során a zeolit NH_4^+ -ionokkal történő ioncseréjét követően a zeolitot vízgőz jelenlétében hevítjük általában 450°C felett. A hevítés során az Al kilép a rácsból, azonban még a zeolit csatornáiban és üregeiben marad ún. „extraframework” pozícióban. A folyamat alapja a Si–O–Al kötések hidrolízise. A módszer tipikus példája az ultrastabilizálás [44], amelyet a katalitikus krakkolás ma is használt katalizátora előállításánál is használnak.

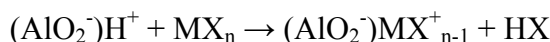
A kémiai dealuminálás oldatban általában 100°C körül, vagy gőzfázisban, magas hőmérsékleten történhet. Oldatban ásványi savakkal dealuminálhatók az 5 vagy ennél nagyobb modulusú zeolitok. Különböző komplexképzők, mint az EDTA alkalmazásával az Y-FAU zeolit Al-tartalmának kb. 50%-a eltávolítható a kristályosság nagymértékű csökkenése nélkül [45]. Beaumont és Barthomeuf [46] acetil-acetont és aminosav-származékokat, mint komplexképzőt használtak fel Y-FAU zeolit dealuminálásához. Kerr [45] reakciómechanizmusa szerint a Si–O–Al kötések hidrolizálnak és ezt követően egy oldható komplex alakul ki a rácsból kilépett Al és az EDTA között. Breck és Skeels által publikált és szabadalmaztatott eljárásban $(\text{NH}_4)\text{SiF}_6$ vizes oldatát alkalmazták dealuminálásra [47, 48]. A módszer első lépésében az alumínium a fluoridionnal komplexet képezve kilép a rácsból, ezt követően pedig az $(\text{NH}_4)\text{SiF}_6$ hidrolízise során keletkező Si-vegyület belép az alumínium helyére. Fontos, hogy az alumínium-eltávolítás sebessége ne legyen sokkal

nagyobb a Si-beépülés sebességénél, ellenkező esetben a rács összeomlik. A kísérleti körülményeknek (reakcióidő, hőmérséklet, reaktánsok aránya, stb.) a termék minőségére (dealumináltság mértéke, kristályosság, stb.) gyakorolt hatását Garrolon és munkatársai [49] vizsgálták részletesen.

Beyer és Belenykaja [50] számolt be először Y-FAU zeolit SiCl_4 gőzzel történő dealuminálásról. A módszer lényege, hogy az AlCl_3 formájában távozó Al helyére a SiCl_4 -ből származó Si belép, ennek eredményeképpen nagymértékű dealuminálás hajtható végre a kristályosság számottevő csökkenése nélkül. A folyamat az alábbi bruttó reakcióegyenlettel írható le:



A kísérleti körülmények megfelelő megválasztásával biztosítható a dealuminált Y-FAU zeolit minél nagyobb kristályosságának elérése és az eljárás reprodukálhatósága [51]. Korábbi kutatási eredményekből [52] jól ismert, hogy a zeolitok illékony halogéntartalmú vegyületekkel (foszgén, nitrozil-klorid, szén-monoxid és klór elegye, freonok, stb.) történő kezelése az alumínium rácsszerkezetből történő eltávolításához vezet. A mechanizmust az alábbi reakciók szemléltetik:



ahol M közelebből nem meghatározott, X halogén elem, az (...) szimbólum pedig az Al távoztával a rácsban kialakult hibahelyet, az ún. fészket jelöli.

A termikus dealuminálás során a rácsból kilépő alumínium a vázban marad. Ez az ún. „extraframework” alumínium kémiai kezeléssel eltávolítható a zeolitból. Ezt a kétlépéses eljárást nevezzük kombinált dealuminálásnak. Az első lépés megegyezik a termikus eljárásnál leírtakkal. A második lépésben adott esetben ásványi savakkal, bázisokkal, sókkal és komplexképzőkkel lehet eltávolítani az alumíniumot a pórusokból. A kombinált módszer ciklikus ismétlésével csaknem teljes dealuminálás érhető el.

A foszgén hatásos dealumináló ágens. Adszorpcióját IR spektroszkópiával tanulmányozva a spektrumban a Fermi-rezonancia jelensége észlelhető.

2.4. Fermi-rezonancia jelensége

Az 1931-ben először közölt, szén-dioxidra vonatkozó jelenséget E. Fermi fizikusról nevezték el [53]. A jelenség a következőképpen definiálható: ha egy többatomos molekulában két különböző, de azonos szimmetriájú rezgésnek azonos az energiája, akkor 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 1286 és 1388 cm^{-1} lesz [54].

A gázfázisú foszgén (COCl_2) infravörös spektrumában a CCl_2 aszimmetrikus nyújtórezgés 850 cm^{-1} , melynek felhangja 1677 cm^{-1} , a C=O nyújtórezgés pedig 1827 cm^{-1} hullámszámnál jelentkezik. Ezek az azonos szimmetriájú molekulacsoportok energetikailag távol helyezkednek el egymástól, tehát rezonancia nem alakul ki. Hannus és munkatársai [55] azonban megállapították, hogy a foszgén zeolitokon lejátszódó adszorpciójakor olyan felületi termék 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 el. Ezáltal a két sáv energiája annyira közel kerül egymáshoz, hogy létrejöhet a Fermi-rezonancia, és a spektrumban két, közel azonos intenzitású sávot kapunk.

Jones és munkatársai vizsgálták a tetraklór-etilén oldatban kialakuló $\text{AlCl}_3\text{-COCl}_2$ komplexet [56]. Megállapították, hogy az 1818 cm^{-1} hullámszámú C=O nyújtórezgés az alacsonyabb, 1715 cm^{-1} hullámszám felé tolódott el, így ez utóbbi és az általuk 820 cm^{-1} hullámszámnál kapott aszimmetrikus CCl_2 nyújtórezgés felhangja között Fermi-rezonancia jön létre. A spektrumban ez a jelenség egy dublettként jelentkezik 1658 és 1818 cm^{-1} -nél. Az eltolódás azzal magyarázható, hogy a foszgén az oxigénjén keresztül kapcsolódik az alumíniumhoz és ezáltal a C=O kötéstávolság növekszik, miközben a C-Cl kötéstávolság csökken.

3. CÉLKITŰZÉS

Az előző fejezetben bemutatott irodalmi előzmények alapján munkánk céljául a hidrodeklórozási reakciók következő problémáinak megválaszolásához való hozzájárulást tűztük ki.

Nemesfém tartalmú zeolit katalizátorok előállítása és jellemzése különböző fizikai-kémiai módszerekkel. Ezekből a vizsgálatokból következtethetünk (i) a zeolit szerkezetében bekövetkező változásokra, (ii) a reakciókra előkészített katalizátorokban a nemesfémionokból, legtöbb esetben a platinaionból, redukció során képződött fém nanorészecskék méretére, és (iii) a redukációs folyamat során a zeolitban kialakuló savas csoportok mennyiségére.

A katalizátorok különböző előkezelésének jelentős befolyása van az aktív centrumok természetére, azok kémiai környezetére. A különbözőképpen előkezelt zeolitok jellemzésekor kapott eredmények megmutatják, hogy különbözik-e a katalizátorok (i) savassága, (ii) a katalizátorokban kialakuló fém nanorészecskék elhelyezkedése, valamint (iii) a fémrészecskék mérete az előkezelés megváltozásával.

A reakció infravörös spektroszkópiás követéséből kapott eredményekből a reakció során kialakuló felületi termékek természetére és a reakció lefutásának mikéntjére tudunk következtetni. A kiindulási anyagok, a felületi átmeneti termékek és a reakciók végtermékeinek ismeretében javaslatot lehet tenni egy lehetséges mechanizmusra, az átalakulás lefolyására.

A reaktorkísérletekből adódó célok úgy összegezhetők, hogy a kísérletek eredménye kvantitatív adatokat szolgáltat a reakcióban reagáló és keletkező anyagok mennyiségi viszonyainak megértéséhez. Ez pedig nélkülözhetetlen a reakciómechanizmus felderítésében.

4. KÍSÉRLETI RÉSZ

4.1. Felhasznált anyagok

Kísérleteink során különböző típusú és eltérő összetételű zeolitot alkalmaztunk, illetve állítottunk elő: NaY-FAU, NaM-MOR, NaZSM-5-MFI illetve ezeknek hidrogén-, kobalt-, platina- és palládiumionokkal ioncserélt valamint ezek sóival impregnált formáit.

Kiindulási „alapanyagként” NaY-FAU (Union Carbide termék) zeolitot használtunk fel, melynek elemi összetétele $\text{Na}_{58}\text{Al}_{58}\text{Si}_{134}\text{O}_{384}$ volt. 14 m/m% Pd-tartalmú mintát állítottunk elő Pd^{2+} -ionok folyadékfázisú ioncseréjével. A PdCl_2 (Reanal termék) oldathoz ammóniaoldatot csepegtettünk 80 °C-on folyamatos keverés mellett, amíg az oldat el nem színtelenedett, jelezve, hogy kialakult a $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ komplex. A folyadékfázisú ioncserét ezen oldattal végeztük el, ezután a szilárd anyagot leszűrtük és Cl^- -ion mentesre mostuk, amit AgNO_3 -oldattal ellenőriztünk, majd szárítottuk.

A Pt-tartalmú faujazit típusú zeolitminták előállítása két különböző eljárással történt: impregnálás és folyadékfázisú ioncsere, mindkét metódus során $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ -oldatot használtunk fel.

Co-tartalmú minta előállítása a NaY-FAU kiindulási zeolit $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -oldat folyadékfázisú ioncsere eljárásával történt. Az így kapott zeolitminta elemi összetétele: $\text{Co}_{14}\text{Na}_{30}\text{Al}_{58}\text{Si}_{134}\text{O}_{384}$, mely 6,35 m/m% Co-t jelent a zeolit elemi cellájában. A kapott finomeloszlású, por formájú zeolitot két részre osztottuk. Az egyik részt $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ -oldattal impregnáltuk. Ezáltal az előállítás és az előkezelés után kétfémes Pt/Co,NaY-FAU zeolitikatalizátort kaptunk. Emellett egyfémes, Pt-tartalmú mintákat is előállítottunk, de minden egyes esetben ügyeltünk arra, hogy a Pt-tartalom azonos, 1,2 m/m% legyen minden mintában.

A HY-FAU mintát a NaY-FAU zeolit folyadékfázisú ioncsere eljárással állítottuk elő NH_4Cl -oldatban, ezt követően szűrtük, mostuk, szárítottuk és deammonizáltuk 450 °C-on.

A HZSM-5-MFI zeolitot saját laboratóriumunkban szintetizáltuk, a HM-MOR minta Norton termék volt, míg a Pt/NaM-MOR ipari katalizátor volt, mely 0,4 m/m% Pt-tartalommal rendelkezett.

A felhasznált HCFC-22 (CHClF_2), a triklór-etilén és az 1,1,2,2-tetraklór-etán kereskedelmi forgalomban kapható. A CFC-12 (CCl_2F_2) Aldrich termék volt. A szén-tetraklorid és a tetraklór-etilén a Reanaltól származott.

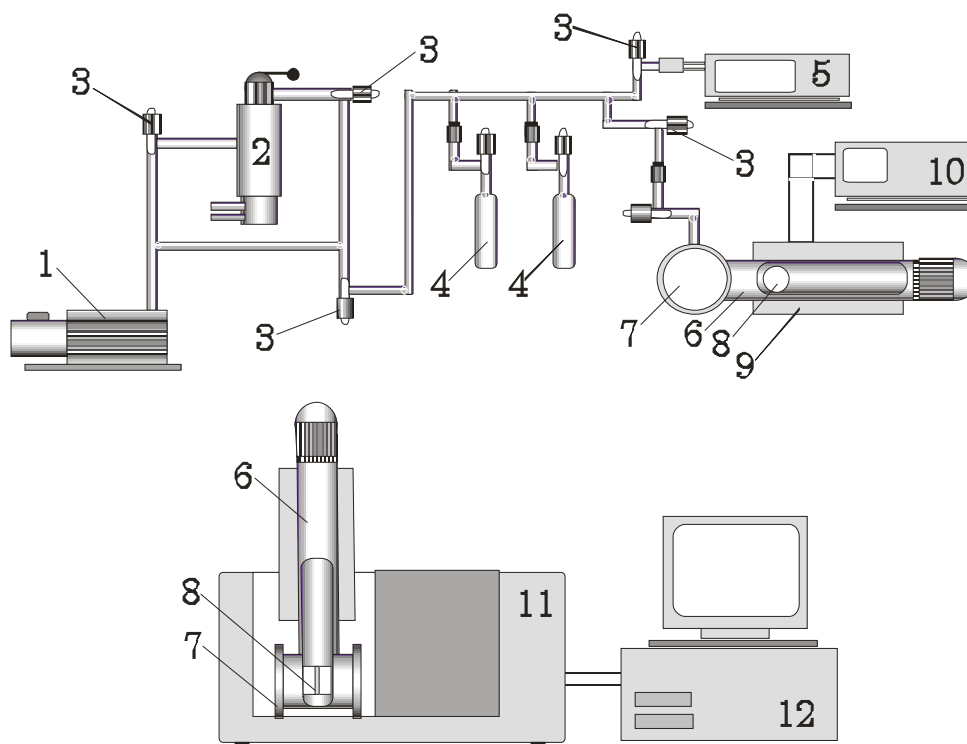
Az egyes reakciókban alkalmazott H_2 gázt a cseppfolyós nitrogén hőmérsékletén aktivált 4A típusú zeoliton történő átáramoltatással vízmentesítettük.

4.2. Kísérleti módszerek

A katalizátor felületén kialakuló adszorbeálódott molekulák és a reakciók során keletkezett termékek és köztitermékek detektálására *in situ* FT-IR méréseket végeztünk. Ehhez olyan vákuumrendszer volt szükséges, amely magasabb hőmérsékleten és alacsony nyomáson tette lehetővé a katalizátorok tanulmányozását. A berendezés egyszerűsített ábráját bemutatjuk.

4.2.1. A használt vákuumberendezés

Az adszorpciós és savassági mérésekhez vákuumrendszert használtunk, melynek sematikus rajza az 1. ábrán látható.



1. ábra: Az adszorpciós mérésekhez használt vákuumrendszer rajza
1 – rotációs szivattyú, 2 – olajdiffúziós szivattyú, 3 – tefloncsap, 4 – szervesanyag-adagoló, 5 – nyomásmérő, 6 – IR-cella, 7 – KBr-ablak, 8 – zeolitpasztilla, 9 – kályha, 10 – hőmérsékletszabályzó, 11 – IR spektrofotométer, 12-számítógép

A berendezés bal oldali része a vákuum-vonal. Ez két szivattyút tartalmaz, amelyeket 1- és 2-vel jelöltünk. A 3-mal jelölt csapok megfelelő állásai mellett elővákuumban és nagyvákuumban kezelhető az infravörös cellába helyezett pasztilla. A 4-gyel jelzett tárolóedényekbe előzetesen betöltött folyadékok (piridin, klórozott szénhidrogének) hideg ujj módszerrel levegőmentesíthetők és ezáltal a kívánt nyomású (a nyomást az 5-tel jelölt nyomásmérővel követjük) tiszta adszorbátum adagolható az infravörös cellába. A felső séma a pasztilla aktiválását, az alsó pedig a spektrumok regisztrálásának kísérleti elrendezését mutatja. A rendszer alkalmat nyújt a pasztilla vákuumban, illetve bármely gázatmoszférában való megadott hőmérsékletű előkezelésére. Az FT-IR spektrofotométer fényútjába helyezve a cellát a pasztilla spektruma regisztrálható és az interferogram a számítógépen tárolható.

Savassági és adszorpciós mérések céljából kör alakú pasztillalemezeket készítettünk (10 mg/cm^2) por formájú zeolitből, amelyeket az IR-cella mintatartójába helyeztünk.

4.2.2. A zeolitminták összetétele

A Pt- és Pd-tartalmat emissziós atomspektroszkópiai méréssel (ICP), míg a Co-tartalmat komplexometriás titrálással illetve UV-VIS spektroszkópiás módszerrel határoztuk meg.

4.2.3. A zeolitminták előkezelése

Az ioncserélt Pt,NaY-FAU és az impregnált Pt/NaY-FAU zeolitminták esetében négy különböző előkezelési módszert alkalmaztunk.

(i) az IR cellában levő pasztilla hőmérsékletét lassan emeltük 450°C -ra vákuumban és ezen a hőmérsékleten tartottuk 2 órán keresztül („autoredukált” minta).

(ii) Az „autoredukált” mintát 300°C -ra történő felfűtés után 200 Torr H_2 -nel redukáltuk 1 órán át („hidrogénnel redukált” minta).

(iii) A pasztillát felfűtöttük 450°C -ra és O_2 -t áramoltattunk a cellán keresztül 1 órán át – miközben a $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -ionok elbomlanak – majd evakuáltuk ugyanezen a hőmérsékleten további 2 óráig („oxidált” minta).

(iv) Az „oxidált” mintát 300°C -on, 1 órán keresztül redukáltuk 200 Torr H_2 -nel („oxidált-redukált” minta).

Az ioncserélt, Pd-tartalmú Pd,NaY-FAU minták előkezelése (iv)-vel jelzett eljárással történt. Folyamatos evakuálás mellett szobahőmérsékletre történő lehűtés után vettük fel minden egyes minta IR alapspektrumát.

4.2.4. A KBr pasztillát alkalmazó infravörös mérések

A KBr-os technika esetén 2 mg az egyes reakciókban/adszorpciókban használt zeolitmintát mértünk be 200 mg KBr-ba, majd 1 cm átmérőjű pasztillákat készítettünk és felvettük ezek FT-IR spektrumát. Ezzel a módszerrel elsősorban a zeolit vázában a reakció során bekövetkező változásokat lehet vizsgálni [57].

4.2.5. Savasságmérés a piridinadszorpció infravörösspektroszkópiás követésével

A savassági vizsgálatok során 10 Torr piridint adszorbeáltattunk az előkezelt mintákra, ezután 100, 200, 300 és 400 °C-ra lassan felfűtöttük. 1 órás adszorpció után további 1 óráig evakuáltuk a mintát és lehűtöttük szobahőmérsékletre, majd felvettük a spektrumát. A spektrumokat 16 scan alkalmazás mellett, LiTaO₃ detektorral felszerelt, 1 cm⁻¹ felbontású, Mattson Genesis 1 FT-IR spektrofotométerrel vettük fel.

4.2.6. TEM vizsgálatok

A Pd és Pt részecskék méretét transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM) segítségével határoztuk meg. A felvételekhez 100 kV feszültség mellett üzemelő CM 10 típusú készüléket alkalmaztunk.

4.2.7. Röntgendiffrakciós mérések

Röntgendiffrakciós mérések (XRD) segítségével a zeolitrácsban bekövetkező változásokat tudtuk tanulmányozni. Vizsgálataink során DRON-2 típusú diffraktométert használtunk, az elporított mintákról $2\theta = 4^\circ - 40^\circ$ szögtartományban vettünk fel diffraktogramokat.

4.2.8. Felületmérések

A különböző zeolitminták fajlagos felülete (BET) és pórusméret-eloszlásának meghatározása volumetrikus adszorpciós módszerrel történt, folyékony nitrogén hőmérsékletén.

4.2.9. NMR spektroszkópiás mérések

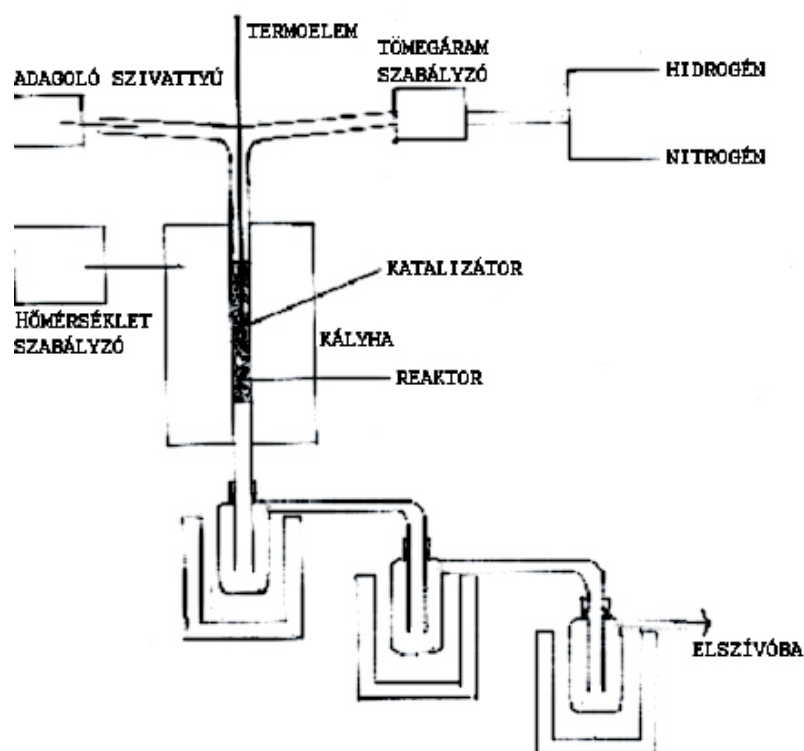
A mágneses magrezonancia mérések BRUKER MSL 400 típusú készülék segítségével történtek. A ^{23}Na -, ^{27}Al -, ^{29}Si -MAS-NMR (Magic Angle Spinning NMR spektroszkópia) [58] mérések értékes információt szolgáltatnak a zeolitrácsnak az adszorpció és a felületi reakciók során bekövetkező változásairól. A ^{13}C - és ^{19}F -NMR technika pedig a felületi reakciók kvantitatív és kvalitatív összefüggéseiről ad felvilágosítást. A zeolitmintákat egy speciális NMR csőbe helyeztük és $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on 2 órán keresztül evakuáltuk, majd az aktivált mintákhoz lehűlés után hozzáadtuk a reaktánsokat $0,01\text{ g}_{\text{CFC}}/0,05\text{ g}_{\text{zeolit}}$ arányban. Ezután az NMR csövet leforrasztottuk. A spektrumokat különböző hőmérsékleten regisztráltuk.

4.2.10. Reaktoros kísérletek

A reaktoros kísérleteket állóágas reaktorban hajtottuk végre, a termékeket gázkromatográfiásan elemeztük.

A hidrodehalogénezési reakciók kivitelezéséhez a reaktort $0,5\text{ g}$ katalizátorral töltöttük meg, melyhez az egyenletes hőmérséklet-eloszlás érdekében üveggolyókat (*Pyrex*) kevertünk. A tényleges reakciót megelőzően a felületen adszorbeálódott szennyező anyagok eltávolítására a katalizátort $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ hőmérsékleten, nitrogén áramban hevítettük 1 órán keresztül, ahol a vivőgáz sebessége $100\text{ cm}^3/\text{min}$ volt.

A mintákat egy állóágas üvegreaktorban helyeztük el. A reakció hőmérsékletének beállítása után az egyes reaktánsokat $2\text{ cm}^3/\text{h}$ áramlási sebességgel tápláltuk be a reaktorba hidrogén vivőgáz segítségével, melynek áramlási sebessége $50\text{ cm}^3/\text{min}$ volt. A berendezés sematikus képe a 2. ábrán látható.



2. ábra: A kísérleti berendezés sematikus képe

A gázkromatográfiás analízis során a reakciók természetére és kinetikájára vonatkozóan kaphatunk információt. A reaktánsok és a szerves termékek meghatározására Shimadzu GC 16A típusú lángionizációs detektorral (FID) ellátott gázkromatográfot használtunk. A komponensek elválasztása egy 30 m hosszú SPB1 (fenil-metil-szilikon) töltetű kapillárkolonnán történt, melynek hőmérsékletét az analízis során a következő hőmérsékletprogram szerint szabályoztuk: 40 °C izoterm körülmények között 8 perc, majd 10 °C/min fűtési sebességgel emeltük a hőmérsékletet 80 °C-ig, ahol 13 percig tartó izoterm körülmények mellett fejeződött be az így 25 perces program.

Az 2. táblázatban felsoroltuk a hidrodeklórozási reakciókban alkalmazott egy- és kétfémes Y-FAU zeolitkatalizátorokat.

2. táblázat

A hidrodeklórozási reakciókban alkalmazott egy- és kétfémes Y-FAY-típusú zeolitok elemi cellájának összetétele

<i>Alkalmazott FAU-típusú zeolitok</i>		<i>Elemi cella összetétele</i>	<i>Előállítási módszer</i>
Egyfémes	Pt,NaY-FAU	$\text{Pt}_9\text{Na}_{40}\text{Al}_{58}\text{Si}_{134}\text{O}_{384}$	Ioncsere
	Pd,NaY-FAU	$\text{Pd}_{16}\text{Na}_{26}\text{Al}_{58}\text{Si}_{134}\text{O}_{384}$	Ioncsere
	Pt/NaY-FAU	1,2 m/m% Pt	Impregnálás
	Co,NaY-FAU	$\text{Co}_{14}\text{Na}_{30}\text{Al}_{58}\text{Si}_{134}\text{O}_{384}$	Ioncsere
Kétfémes	Pt/Co,NaY-FAU	1,2 m/m% $\text{Pt/Co}_{14}\text{Na}_{30}\text{Al}_{58}\text{Si}_{134}\text{O}_{384}$	Ioncsere + impregnálás

A kiindulási zeolit elemi cellájának összetétele: $\text{Na}_{58}\text{Al}_{58}\text{Si}_{134}\text{O}_{384}$. Az előállításuk folyadékfázisú ioncsere-eljárással illetve az adott ion vízzeloldható komplexének impregnálásával történt.

5. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK

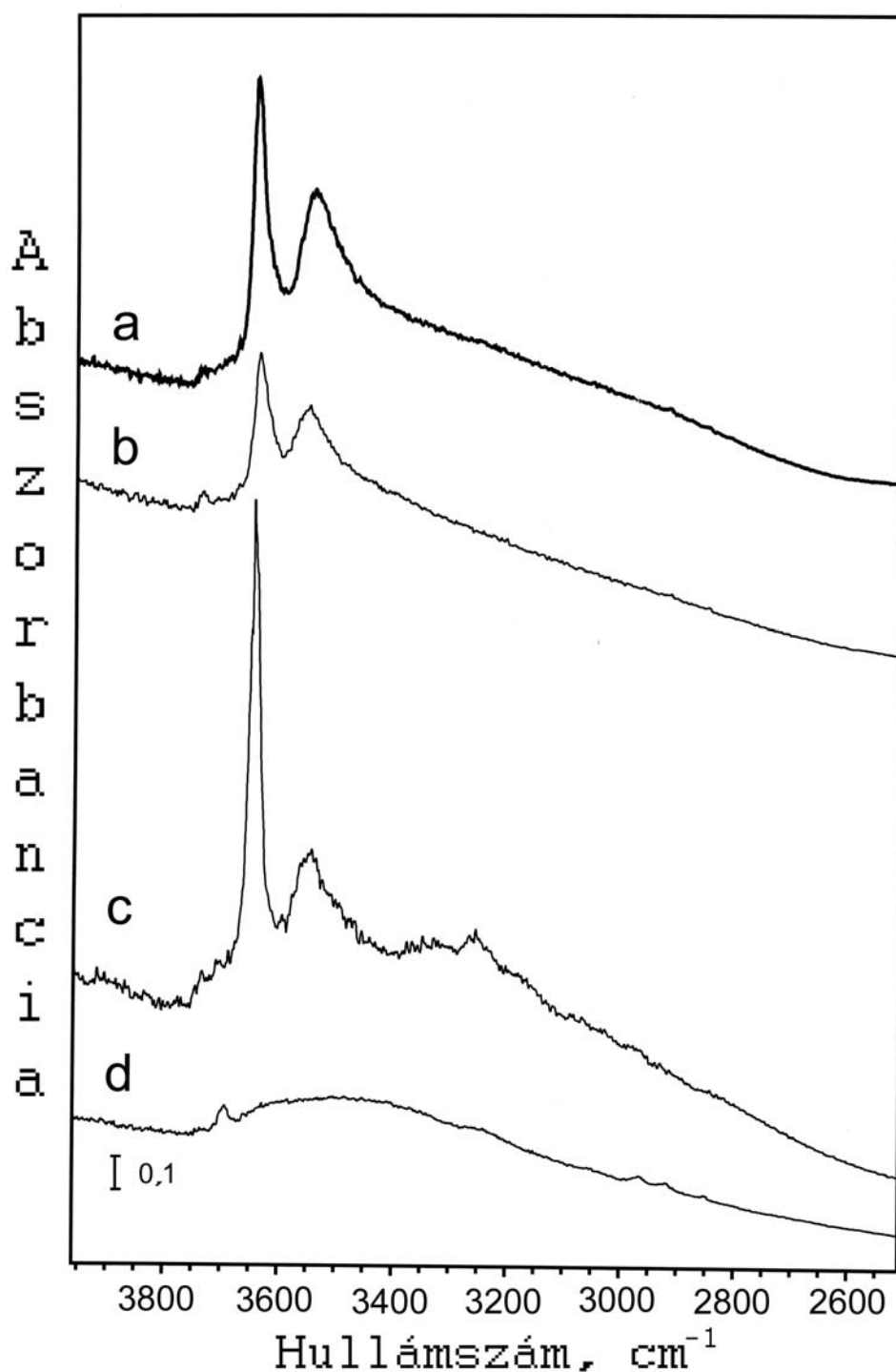
5.1. Pt-tartalmú NaY-FAU katalizátorok savasságának vizsgálata

5.1.1. Az OH rezgések tartományának vizsgálata

Zeolitok esetén általában vizsgálni szokták az OH rezgések tartományát mert az ott detektált OH sávok száma és hullámszáma alkalmas arra, hogy becslést kapjunk az illető zeolitváltozat savas tulajdonságára. Az OH rezgések tartományába eső infravörös sávok intenzitása és hullámszáma ugyanis arányos ezeknek a csoportoknak a koncentrációjával és savas jellegével. Maguknak az OH sávoknak az intenzitása egy zeolitfajtán belül összehasonlítható, azaz egy zeolitfajtán belül az OH csoportok koncentrációjára az intenzitások összehasonlításából következtetni lehet abban az esetben, ha a spektrumokat ugyanolyan körülmények között vették fel és a felvételéhez használt önholdó pasztillák ugyanolyan vastagságúak voltak. Elsőként tehát tekintsük át a különbözőképpen készített és előkezelt platinatartalmú faujazit zeolitok infravörös spektrumát az OH rezgések tartományában.

A 3. ábrán az ioncserével és az impregnálással készített Pt-tartalmú NaY-FAU zeolitok spektrumának a 2500 és 3950 cm^{-1} tartományba eső részletei láthatók. Amint azt a kísérleti részben leírtuk az ioncserével készített zeolitokat három különböző módszer szerint kezeltük elő, azaz redukáltuk. Ezek az oxidatív atmoszférában ammóniamentesített, röviden oxidált (b spektrum), oxidációt követően hidrogénben redukált (a spektrum), a vákuumban hőkezelt, úgynevezett autoredukált (c spektrum). Az impregnált mintát ugyancsak hidrogénes redukciónak vetettük alá, az erről a mintáról kapott spektrumot jelöltük az ábrán d-vel. Az „a”, „b”, „c”, valamint az „a”, „b”, „c” és „d” spektrumok között egyaránt jelentős különbségek láthatók. Az utóbbi összehasonlításban az látható, hogy bármely ioncserélt mintához képest az impregnált mintában nagyon kevés OH csoport van. Ennek az az oka, hogy az impregnálás során platinasó marad a zeoliton. Azaz az anion és a kation egyaránt. Ebből következik, hogy az ilyen mintának a hőkezelést követő redukációjakor nem képződnek OH csoportok, hiszen a zeolit nátriumionja jelen van és kompenzálja a zeolitváz negatív töltését. Nem így van azonban ez az ioncserélt mintáknál. Ebben az esetben a zeolit nátriumionjait (vagy annak egy részét) platinaionokra cseréltük ki, a platinasó anionjai a szűrletbe kerültek semlegesítődve a zeolitból kicserélt nátriumionokkal. A platinaionok redukciója fémes platinaatomokhoz és a belőlük gyorsan kialakuló részecskékhez valamint

ekvivalens mennyiségű H^+ -ionokhoz vezet. Ez tehát a magyarázata az impregnálással és az ioncserével készített minták OH spektrumaiban megfigyelt különbségeknek.



3. ábra: Ioncserélt Pt,NaY-FAU zeolitminták IR spektrumainak OH tartománya különböző előkezelések után (a) 450 °C-on O₂-ben, majd ezt követő 300 °C-on H₂-ben történő redukció („oxidált-redukált”), (b) 450 °C-on O₂-ben („oxidált”), (c) 450 °C-on vákuumban („autoredukált”) és az impregnált Pt/NaY-FAU zeolitminta előkezelése (d) 450 °C-on vákuumban, majd ezt követő 300 °C-on H₂-ben történő redukció után

Ami az ioncserélt minták spektrumait illeti, látható, hogy azok legalább három sávot tartalmaznak (az „autoredukált” minta spektruma négy sávot tartalmaz). Ezek azonosítása elvégezhető az irodalomban közölt adatok alapján. Eszerint a nagyon kis intenzitású sáv 3745 cm^{-1} hullámszámnál a zeolitrácsot lezáró OH csoportokhoz tartozik. Ezek a csoportok minden zeolitban jelen kell legyenek, hiszen a zeolitkristályka külső felületén zárják le a rácsot, illetve a kristály olyan helyein fordulnak elő, ahol valamilyen okból rácshibahely jött létre. (Ezért detektálhatók a rácszáró OH csoportok az impregnált mintában is.) Ismert, hogy a zeolitok külső felülete csaknem elhanyagolható a belső üreg- és csatornarendszer felületéhez képest. Ebből következik, hogy a 3745 cm^{-1} körül megjelenő sáv intenzitásának növekedése a többi sávéhoz képest azt jelzi, hogy vagy a hibahelyek száma növekszik a kristályban vagy a zeolit külső felülete növekszik. Ez utóbbi eset fordulhat elő akkor, amikor a kristálykák valamely behatás következtében aprózódnak. Visszatérve az ioncserélt minták OH tartományban regisztrált infravörös spektrumainak elemzéséhez, azt látjuk a 3. ábrán, hogy ezeknek a zeolitoknak a spektrumaiban is jelentős a különbség. A legkisebb intenzitású sávokat a „b” spektrumon, míg a legnagyobbakat a „c” spektrumon láthatjuk. Az „autoredukált” zeolitminta IR spektrumában jelentkezik egy sáv 3250 cm^{-1} hullámszámnál, ami az N–H nyújtórezgésre jellemző (c spektrum).

Vizsgáljuk meg mi történhet a különböző előkezelések során. Az általánosan elfogadott egyik aktiválási eljárás a $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -ionokkal ioncserélt zeolitok dehidratálását (hőkezelés oxigénáramban vagy vákuumban mintegy 450 vagy $300\text{ }^\circ\text{C}$ -on) követően oxigén atmoszférában bontjuk el a platina-komplexet, majd a mintát hidrogénnel redukáljuk. Általánosan elfogadott, hogy ilyen előkezelés után a mintában nem marad még nyomnyi ammónia vagy ammóniatöredék sem. Ez látható az „a” spektrumon, ahol a 3650 cm^{-1} -es sáv a faujazit nagyüregében, a 3560 cm^{-1} -es sáv pedig a zeolit kisüregében, a köboktaéderekben lévő OH csoportoktól ered.

A „b” spektrum azt mutatja, hogy az OH sávok intenzitása kisebb, mint az a-val jelöltön. Ennek azért kell így lennie, mert a „b” spektrum olyan zeolit spektruma, amelynek az oxigénben való előkezelését nem követte hidrogénes redukció. Az oxigénáramban való felfűtés hatására az aminkomplex úgy bomlik el, hogy közben PtO és protonok is képződnek, víz és nitrogén mellett. A PtO a protonokkal víz és Pt^{2+} -ionok képződése mellett reagálnak a hőmérséklettől függő mértékben, azaz minél magasabb a hőmérséklet annál valószínűbb a reakció. Ezek a Pt^{2+} -ionok azonban a zeolitváz negatív töltését kompenzálják, (s azokat hidrogénnel fém platina részecskékké lehet redukálni). Azaz a hidroxil-csoportok száma kisebb, ami az infravörös spektrumban kisebb intenzitású OH sávot ad. A két spektrum

sávjainak intenzitás-aránya tehát az előbb említett reakciók során képződő Pt^{2+} -ionok koncentrációjával arányos. Ezzel értelmeztük az „a” és „b” spektrumok közötti különbséget.

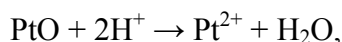
A „c” spektrumban a két OH sáv mellett egy harmadik abszorpció is jelentkezik 3250 cm^{-1} hullámszámnál. Ez a sáv eredhet a nem tökéletes ammóniabomlás révén visszamaradt N–H nyújtórezgéstől. Ennél a mintánál ugyanis nem volt sem oxidatív kezelés, sem hidrogén redukció, csupán vákuumban való hevítés $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on. Irodalmi adatok ezt az N–H rezgést a platinarészecskékhez kapcsolt NH csoportokhoz rendelik.

Az irodalom az alábbi reakciók lejátszódását feltételezi a különböző előkezelések során. Ezek a reakciók fokozatosan Brønsted savas helyek kialakulásához és ammónia felszabadulásához vezetnek [59, 60], melyeket a következő egyenletek írnak le:

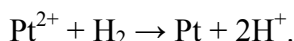
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -tartalmú zeolitminta O_2 -ben történő előkezelése („oxidált” minta), az aminkomplex teljes lebomlásához vezet az alábbi reakcióegyenlet szerint [61]:



Azonban magas hőmérsékleten a PtO részecskék reakcióba léphetnek a savas helyekkel:



illetve a Pt^{2+} -ionok redukálhatók H_2 -nel:



Ez az oka annak, hogy az OH sávok intenzitása megnő az „oxidált-redukált” minta IR alapspektrumában az „oxidált” mintáéhoz képest.



Ez a reakció történik „autoredukció” során. További, H_2 -nel történő redukció során az N–H nyújtórezgés tartományában jelentkező sávok eltűnnek.

5.1.2. Piridinadszorpció Pt-, Co-, Pt,Co-, H-tartalmú NaY-FAU zeolitkatalizátoron

A zeolitkatalizátorok Brønsted és Lewis savassága nemcsak a tipikusan sav-bázis katalizálta reakciókban játszik szerepet, hanem olyan redox folyamatokban is, mint a hidrodehalogénezés, ahol a reaktánsmolekula felületi kötésében, aktiválásában meghatározó lehet. A reakciók mechanizmusának felderítéséhez, a kémiai történések leírásához így nagy segítséget nyújthat a katalizátor-savcentrumok mennyiségének és erősségének ismerete. A módosított zeolitok savasságát infravörös spektroszkópiai módszerrel, piridin próbamolekula adszorpciójával követtük.

Az előző, 5.1.1. fejezetben leírtuk a különböző előkezelések eredményeként létrejövő OH csoportok tulajdonságait. A zeolitok savassága szempontjából ezeknek az OH

csoportoknak nagy jelentősége van, hiszen ezek a Brønsted savasság hordozói. Ez azt is jelenti, hogy Friedel-Crafts típusú reakciókban ezeknek a szerepe meghatározó, mert savas jellegüktől függően képesek protonokat átadni a rájuk adszorbeálódó, illetőleg a rájuk átalakuló molekuláknak. A Brønsted savas csoportok tehát savas karakterű OH csoportok. Rájuk kívül a zeolitok általában tartalmazznak Lewis savas helyeket is, olyanokat, amelyek elektron elvonásra képesek a rájuk adszorbeálódó molekulákból.

A Lewis savcentrumok pozitív töltésű specieszek a zeolit üreg- és/vagy csatornarendszerében. Ezek legtöbbször a töltéskompenzáló kationok, esetenként az alumíniumionnak a rácsból való eltávoztása is vezet pozitív töltésű oxidkationokra [62-65]. A Lewis savcentrumok pozitív töltésű specieszek a zeolit üreg- és/vagy csatornarendszerében. Ezek a pozitív töltésű specieszek szintén a zeolitrács negatívan töltött pontjai közelében helyezkednek el.

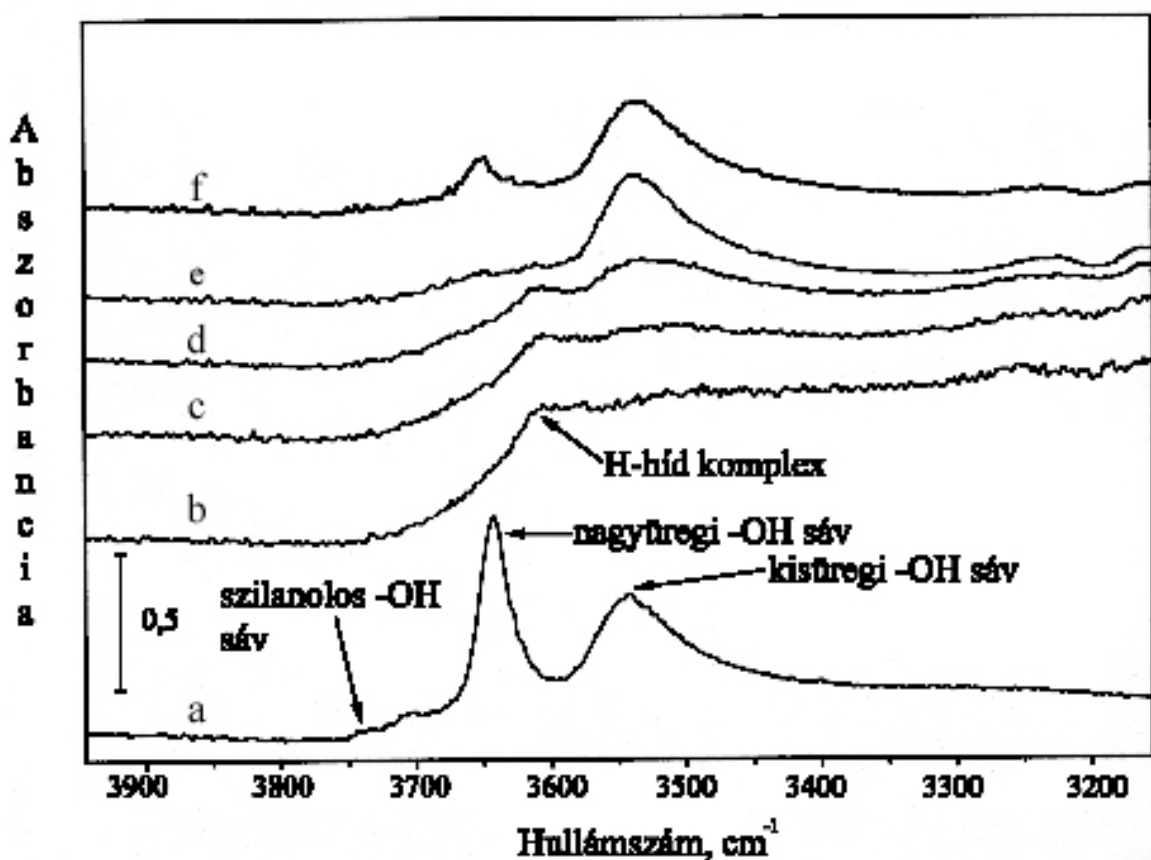
Az elmondottakból következik, hogy kétféle savcentrum után vizsgálódunk az elkészített katalizátorainkban. Brønsted és Lewis típusú savcentrumok koncentrációját vagy mennyiségét szeretnénk meghatározni.

A savcentrumok detektálása próbamolekulák adszorbeáltatásával történik. Az adszorbeált bázikus anyag mennyiségét legelterjedtebben infravörös spektroszkópián mérjük. Ennek a koncentráció- vagy mennyiség-meghatározásnak több módszere van, melyek közül általában a kísérletező választ. Pontos koncentráció-meghatározáshoz ismerni kell az adszorbeált anyag és a savas centrum között kialakuló komplexum extinkciós koefficiensét. Ennek meghatározása nehézkes és ezért nem alkalmazzuk. Egy egyszerűsített módszer a koncentrációval arányos mennyiség, pl. az integrált abszorbancia, vagy az optikai sűrűség megadása. Még egyszerűbben az egyes sávok intenzitását hasonlítjuk össze.

A próbamolekulák regiméntjéből sokan választották már ez ideig is a piridint. A piridin adszorbeálódva a Brønsted és a Lewis savcentrumokon infravörös spektroszkópián könnyen detektálható, mert a Brønsted savcentrumon kötött piridin 1540 cm^{-1} körül, míg a Lewis centrumon kötött molekulák 1450 cm^{-1} körül adnak elnyelést. Ezeknek a sávoknak az integrált abszorbanciáját hasonlítottuk össze az egyes kezelések után, s vontunk le következtetéseket a katalizátor savasságára.

Az „autoredukált” minta esetén a 4. ábrán lévő spektrumok mutatják, hogyan befolyásolja az adszorbeálódó piridin molekula a zeolit OH rezgéseinek spektrumát. A 4. ábra alapján két fontos következtetés adódik. Az egyik, hogy az adszorpció következtében az OH sávok eltolódnak a kisebb hullámszámok felé jelezve, hogy a rezgések perturbáltak. Szívatas

hatására viszont a sávok egy része visszaalakul, azaz eredeti helyükön megjelennek. Ezt mutatja az „a” és az „f” spektrum összehasonlítása.

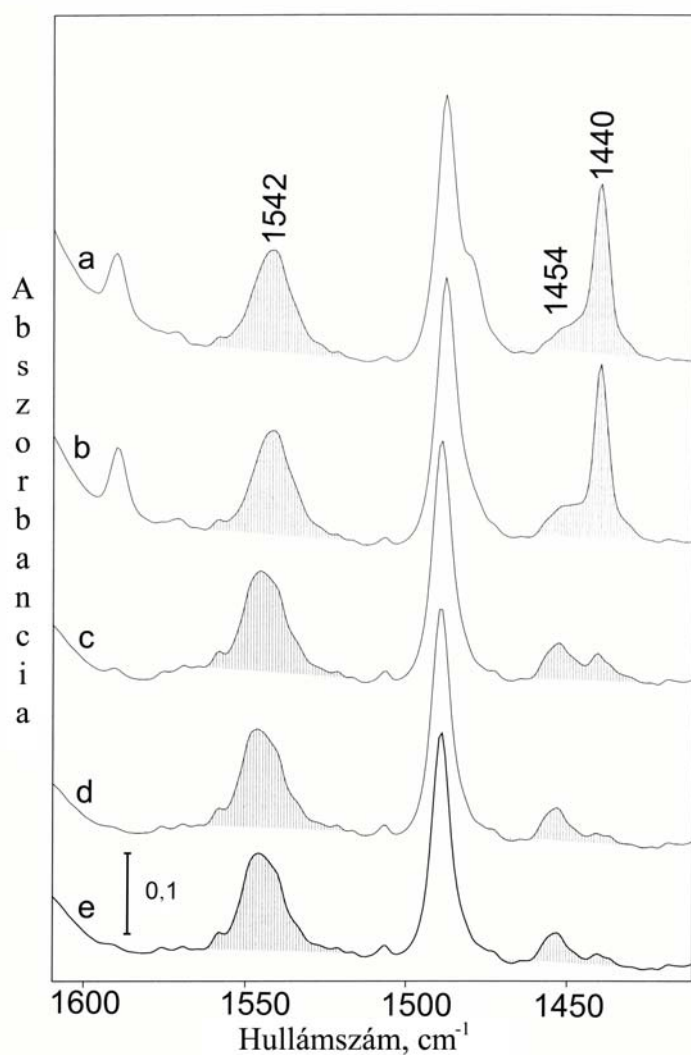


4. ábra: Ioncserélt, „autoredukált” Pt,NaY-FAU zeolit OH tartományban felvett IR spektrumsorozata (a) zeolit-alapspektrum, (b) 10 Torr piridin adszorpciója és evakuálása után 25 °C, (c) 100 °C, (d) 200 °C, (e) 300 °C, (f) 400 °C-on

A másik következtetés pedig az, hogy a piridin molekula a nagyüregben lévő OH csoportokkal kölcsönhat, a kisüregben lévőkkel viszont nem. A növekvő hőmérsékleteken szívatott minták spektrumain látszik, hogy a kisüregben levő OH sávok intenzitása 400 °C-os evakuálás hatására az eredetivel egyező intenzitással alakul vissza. Nem mondható ez el a nagyüregben lévő OH sávokról. Ebből természetesen az is következik, hogy a piridin molekula erősen kötődik ezekhez az OH csoportokhoz, azaz még 400 °C-os evakuálás hatására sem távozik el azokról. Ennek bizonyítékát láthatjuk az 5. ábrán a Brønsted centrumokon adszorbeált piridin spektrumán (e spektrum).

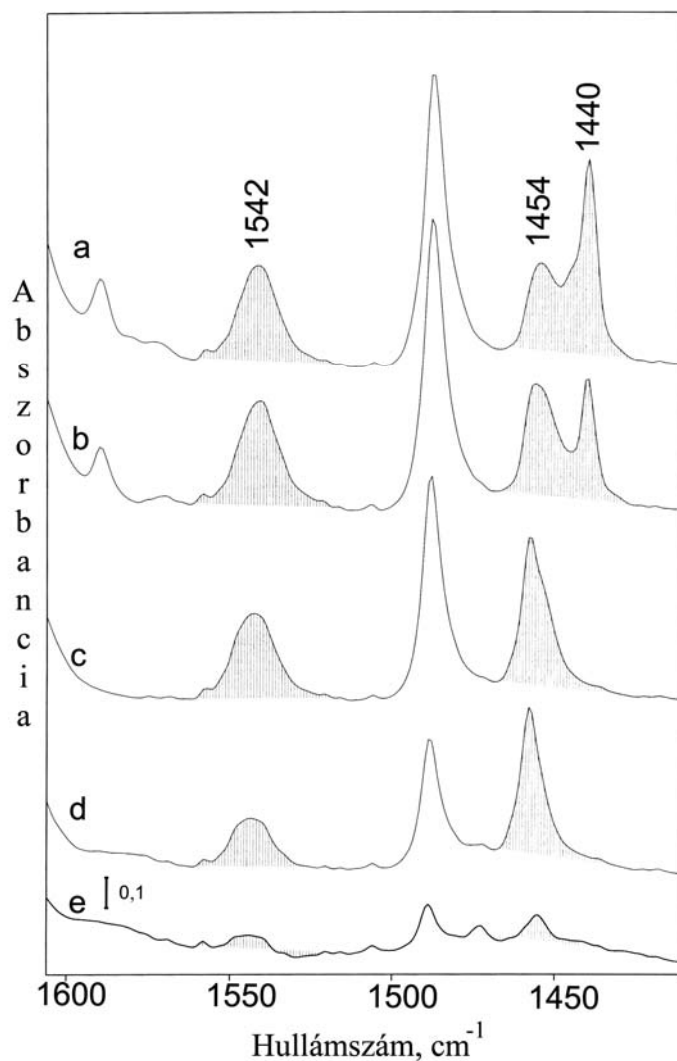
Az 5-7. ábrák mutatják a különbözőképpen előkezelt Pt,NaY-FAU zeolitokon történő piridinadszorpció során felvett spektrumokat. Minden egyes minta nagy Brønsted savassággal rendelkezik, melyet az 1542 cm^{-1} -nél jelentkező piridíniumion abszorpciós sávja mutat.

Az „autoredukált” és az „oxidált-redukált” minta (5. és 7. ábra) erős Brønsted savas centrumokkal rendelkezik, mivel ezeknek a sávoknak az intenzitása még 400 °C -on történő evakuálás után is igen nagy. Ezzel ellentétben mást tapasztalunk az „oxidált” minta (6. ábra) esetében, amikor is a Brønsted savas helyeken adszorbeálódó piridin intenzitása fokozatosan csökken az evakuálási hőmérséklettel.



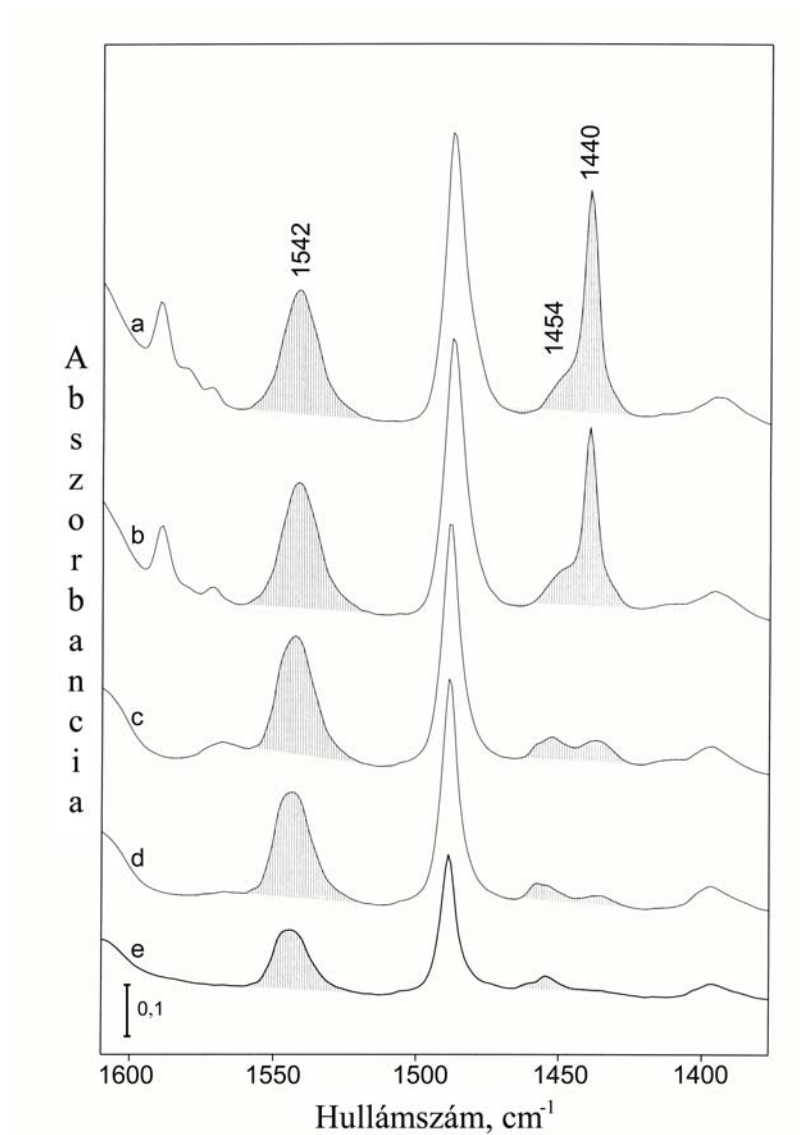
5. ábra: Ioncserélt, „oxidált” Pt,NaY-FAU zeoliton történő 10^{-5} Torr evakuálása utáni különbségi IR spektrumok (a) 25 °C , (b) 100 °C , (c) 200 °C , (d) 300 °C , (e) 400 °C -on

Az 1450 cm^{-1} körüli hullámszám-tartománnyal kapcsolatos Lewis savasság – mely hasonló az „autoredukált” és az „oxidált-redukált” minta esetében – komplexebb képet mutat. Az 1440 cm^{-1} hullámszám gyenge Lewis savcentrumokra utal, mert ez a sáv $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ feletti hőmérsékleten szinte teljesen eltűnik.



6. ábra: Ioncserélt, „o
10 Torr piridin adszor
IR spektrumsorozat (a
 $^{\circ}\text{C}$, (e) $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on

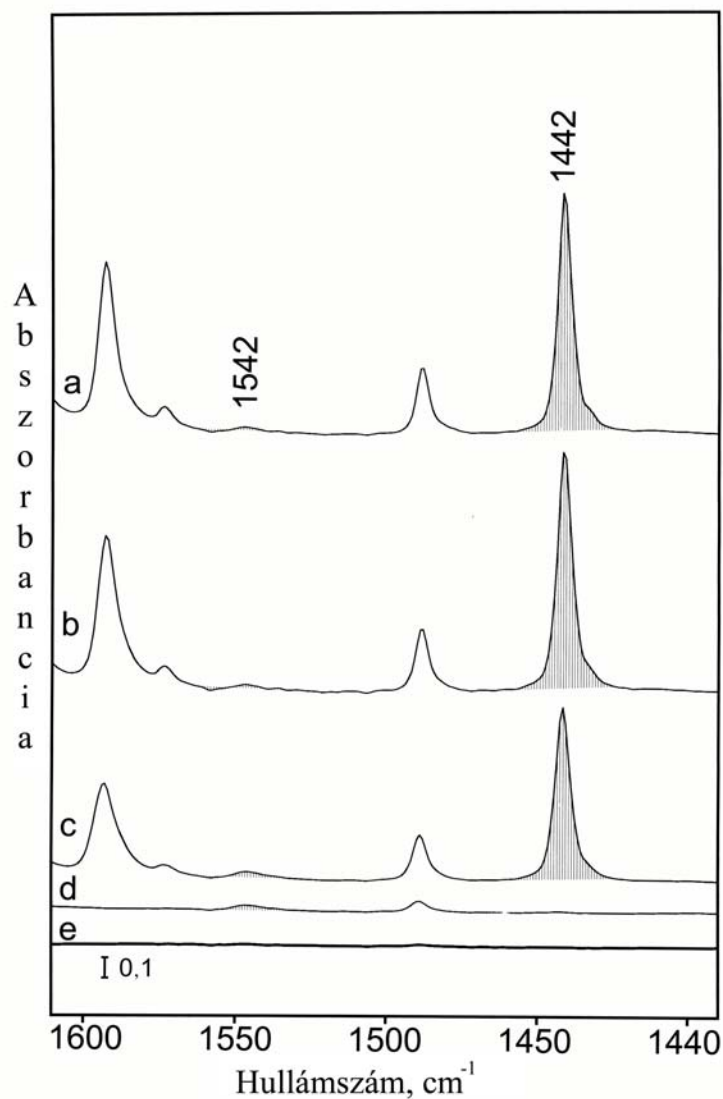
Ez a jelenség azzal magyarázható, hogy a piridin feltehetően az ioncsere után a zeolitban megmaradt Na^{+} -ionokon adszorbeálódik. Az igazi, 1454 cm^{-1} -hez rendelhető, Lewis savas centrumok mennyisége az „oxidált” mintában a legnagyobb.



7. ábra: Ioncserélt, „oxidált-redukált” Pt,NaY-FAU zeoliton történő 10 Torr piridin adszorpciója és evakuálása utáni különbségi IR spektrumsorozat (a) 25 °C, (b) 100 °C, (c) 200 °C, (d) 300 °C, (e) 400 °C-on

A fenti ábrákon a besatírozott területek azonos határok között integráltuk és osztottuk a pasztilla tömegével.

Az impregnálással előállított és H₂-ben redukált minta túlnyomóan Lewis savas centrumokkal rendelkezik, illetve sokkal kevesebb Brønsted savas helyet tartalmaz, mint az ioncserélt minták bármelyike, amit a 8. ábra bizonyít.



8. ábra: Impregnált Pt/NaY-FAU zeoliton történő 10 Torr piridin adszorpciója és evakuálása utáni különbségi IR spektrumsorozat (a) 25 °C, (b) 100 °C, (c) 200 °C, (d) 300 °C, (e) 400 °C-on

Hasonló eredményeket kaptunk folyadékfázisú ioncserével előállított és előkezelt Pd,NaY-FAU zeolitminta esetében is [66].

További kísérleteinkben az „oxidált-redukált” mintákat használtuk. Ezeket átfolyó oxigénben 450 °C-on kezeltük, ami után tökéletesen elbomlott az aminkomplex. Ezután 300 °C-on hidrogénben redukáltuk a mintákat.

Megmértük a savasságát különböző, a hidrodeklórozásban használt, ioncserével és impregnálással készített zeolitoknak is. A 3. táblázatban a piridinadszorpcióból származó savassági adatokat találjuk meg, összehasonlításként a zeolitos zsargonban semlegesnek

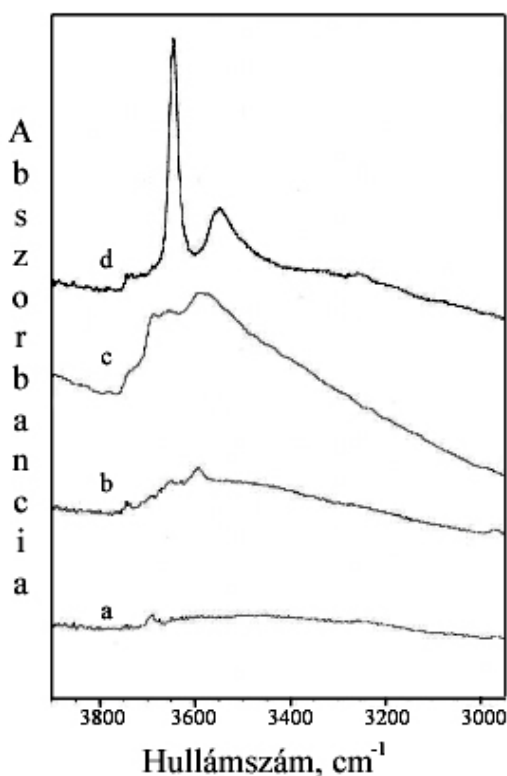
tekintett NaY-FAU zeolit valamint a Brønsted és Lewis savassággal egyaránt rendelkező HY-FAU zeolit savassági értékeit is feltüntettük.

3. táblázat
Piridinadszorpcióból származó felületi savassági értékek

Zeolitok	Felületi savasság (cm ⁻¹ /mg)*	
	Brønsted	Lewis
NaY-FAU	0,00	Nyomokban
Pt/NaY-FAU	0,05	0,59
Co ₂ NaY-FAU	0,11	0,67
Pt/CoY-FAU	0,14	0,47
Pt ₂ NaY-FAU	0,34	0,03
HY-FAU	0,78	0,09

* az adszorbeált piridin IR spektrumából kapott integrált abszorbanciák és az önhordós pasztilla tömegének hányadosai

A 9. ábrán az előállított és alkalmazott katalizátorok IR spektrumának OH tartományát láthatjuk.



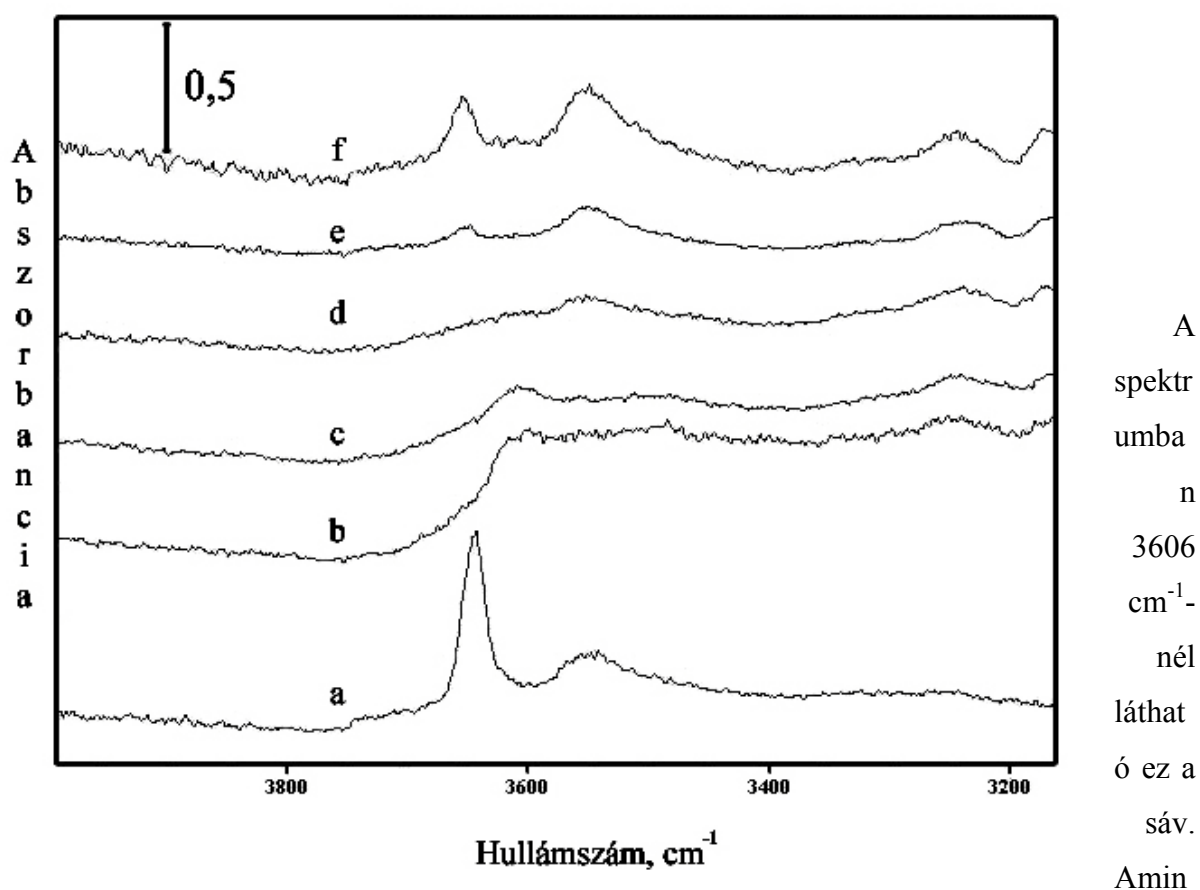
Az impregnált Pt/NaY-FAU minta gyakorlatilag nem rendelkezik savas OH csoportokkal (9. ábra a), mely jó egyezést mutat a 3. táblázatban levő Brønsted savassági értékkel (0,05 cm⁻¹/mg).

A Co₂NaY-FAU zeolitminta Brønsted és Lewis savassággal egyaránt rendelkezik. Jól ismert, hogy a zeolit ioncserepozíciójában levő Co²⁺-ionok nehezen redukálhatók. Ez a tény és az alacsony ioncserefok a felelősek a viszonylag kis Brønsted savasságért. A Pt/Co₂NaY-FAU kétfémes zeolit savassága hasonló a Co₂NaY-FAU-hoz, mert az impregnált Pt-só nem generált savas OH-csoportokat.

9. ábra: Aktivált zeolitkatalizátorok IR spektrumainak OH tartománya.
(a) Pt/NaY-FAU, (b) Co₂NaY-FAU, (c) Pt/Co₂NaY-FAU, (d) PtNaY-FAU

5.2. Pd-tartalmú zeolitok savassága

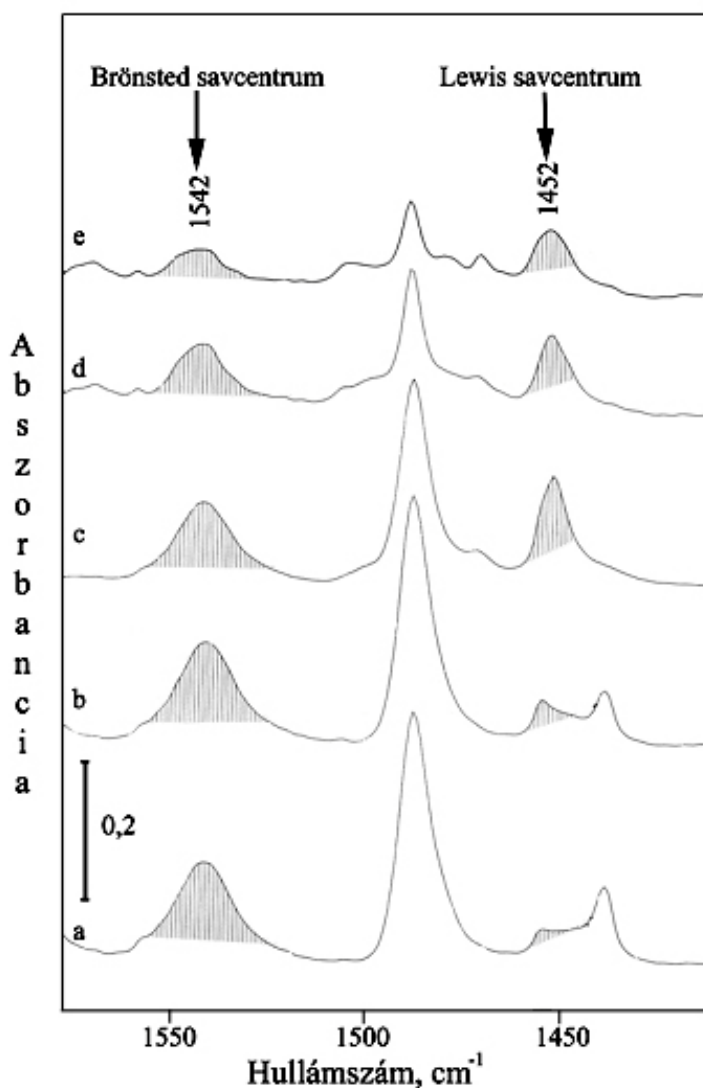
A 10. ábrán a $\text{Pd}[(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ -oldatból származó Pd^{2+} -ionokkal ioncserélt NaY-FAU (Pd,NaY-FAU) zeolitkatalizátor előkezelés és piridinadszorpció utáni OH régiójának IR spektrumsorozata látható. A katalizátor savas OH csoportokat tartalmaz. Ezek mind a zeolit nagyüregében mind a kisüregében vagy más néven szodalit egységében helyet foglalnak, és detektálhatók 3645 és 3540 cm^{-1} hullámszámmal megjelenő sávok révén. Ezek asszignációja a következő. A 3740 cm^{-1} hullámszámmal megjelenő sáv a szilanolos vagy terminális OH csoportokra jellemző, melyek nem rendelkeznek savas tulajdonsággal. A piridin méretét és kémiai tulajdonságát tekintve jól adszorbeálódik a zeolit nagyüregében H-hidas komplexet kialakítva.



t a „d”, „e” és „f” spektrumokból látható, magasabb hőmérsékleten a szodalit egységben levő OH csoportok IR sávjai megjelennek, ami bizonyítja, hogy a piridin nem képes adszorbeálódni a kisüregben. Ezt alátámasztja az a tény is, hogy a szodalit egység legnagyobb bemeneti pórusátmérője kisebb, mint a piridin mérete. Figyelembe véve, hogy egyrészt a nagyüreg paraméterei meghaladják a piridin próbamolekula méretét és másrészt, hogy még 450 °C -on sem kapjuk vissza a kiindulási mintára jellemző nagyüregi OH sávokat (f

10. ábra: Ioncserélt NaY-FAU zeolitkatalizátor előkezelés és piridinadszorpció utáni OH régiójának IR spektrumsorozata 400 °C -on

spektrum) azt a feltevést erősíti meg, hogy a piridin a nagyüregekben adszorbeálódik. A Pd,NaY-FAU minta, hasonlóan a Pt-tartalmú zeolithoz, Brønsted és Lewis savs centrumokat tartalmaz. Ezt a 11. ábra spektrumsorozata szemlélteti.



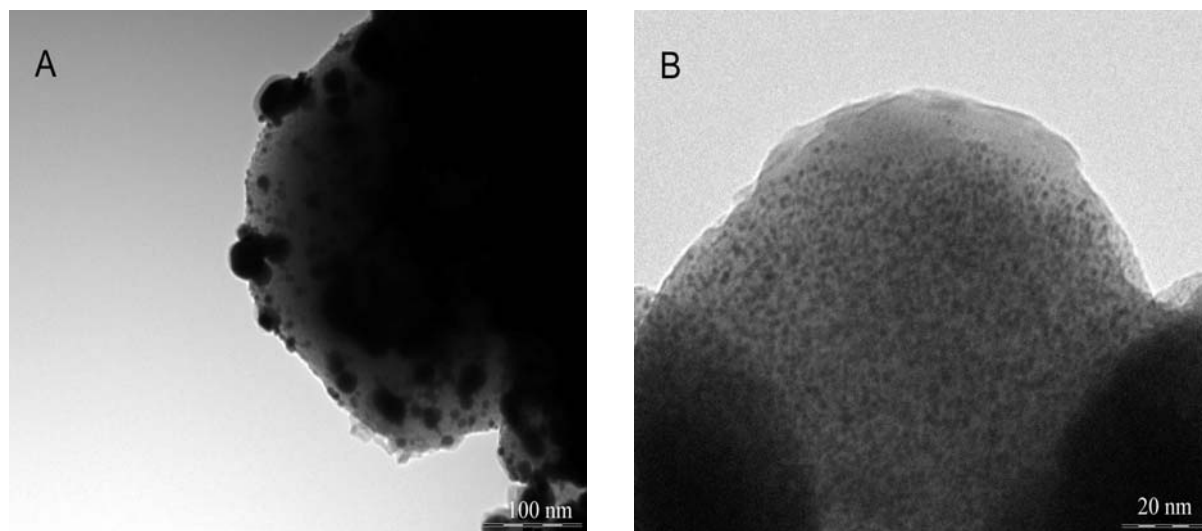
11. ábra: Ioncserélt, „autoredukált”, Pd,NaY-FAU zeoliton történő piridin (10 Torr) adszorpciója és evakuálása utáni különbségi IR spektrumsorozat (a) 25 °C, (b) 100 °C, (c) 200 °C, (d) 300 °C, (e) 400 °C-on

A minta nagy ~~szárazságon~~ ^{nyomáson} létrehozott 1542 cm⁻¹-nél megjelenő sáv jelez. A spektrumokból kiderül, hogy ezek a savcentrumok nagyon erősek, mivel a sávok abszorbanciája még magas hőmérsékletű evakuálás után is igen intenzívek, bár intenzitásuk folyamatosan csökken a hőmérséklet emelésével. Az 1450 cm⁻¹ körüli rész, mely a Lewis savasságra jellemző, komplexebb képet mutat. Az 1440 cm⁻¹-nél megjelenő sáv a gyenge Lewis centrumokon adszorbeált piridinhez rendelhető, mivel már 100 °C felett ez a sáv eltűnik. Ez a sáv feltehetően az ioncserét követően a zeolitban maradt Na⁺-

ionokon adszorbeált piridinnek tulajdonítható. Az igazi Lewis centrumokat az 1452 cm^{-1} -nél kialakuló sáv jelzi. Ennek a sávnak az intenzitása még 450 °C -os evakuálás után is nagy, ami jelzi a Lewis centrumok nagy erősségét. Mindezek az eredmények nagymértékben hasonlítanak a Pt-tartalmú FAU-típusú zeolitoknál tapasztaltakhoz.

5.3. Előkezelési eljárások hatása a Pt-klaszterek méretére

Amint az várható, a Pt diszperziója különbözik az ioncserélt és az impregnált mintában. A 12. ábra két TEM képe mutatja az impregnált (A) és ioncserélt (B) mintákat. A két kép összehasonlításából világosan kiderül, hogy a kialakuló Pt-klaszterek mérete különbözik.



12. ábra: Impregnált (A) és ioncserélt (B) Pt-tartalmú Y-FAU zeolitminták redukciót követően felvett transzmissziós elektronmikroszkópiai (TEM) képe

A

helyezkednek el, míg az impregnált minta esetében a Pt részecskék leginkább a külső felületen agglomerálódnak nagy klaszterekké. Fontos megjegyezni, hogy a fémrészecskék számára elérhető legnagyobb üreg az Y-FAU zeolit pórusrendszerében egy $1,3\text{ nm}$ átmérőjű gömbbel reprezentálható. Ebből a tényből az alábbi következtetések vonhatók le.

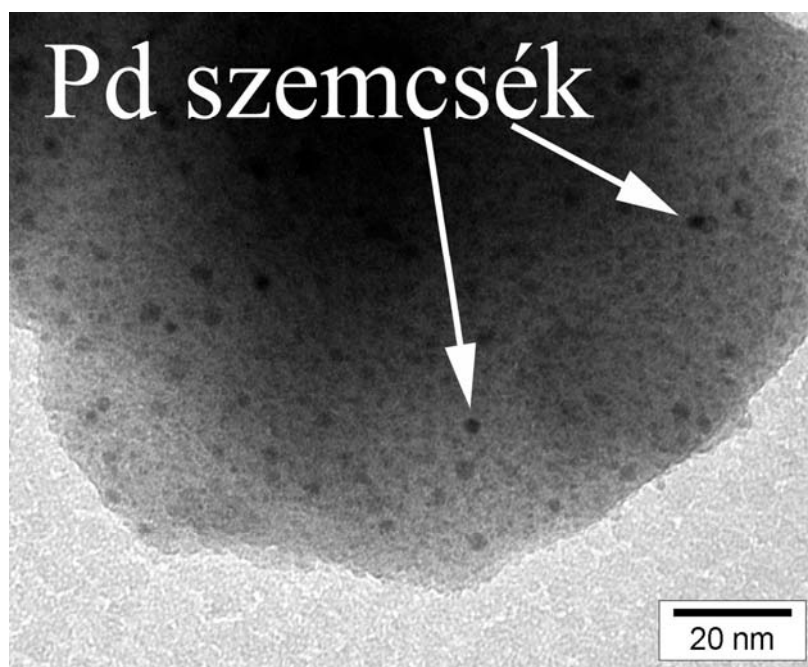
Az első, hogy – az ioncserélt mintára vonatkozóan – a fém Pt részecskék mérete $1,3\text{ nm}$ körülnek kell lenni. Ez azt jelenti, hogyha a részecskék mérete sokkal nagyobb, mint $1,3\text{ nm}$, akkor a fémklasztereknek a külső felületre kell „kiülniük”. Ez az eset áll fenn az

impregnált mintára vonatkozóan, ahol a fémklaszterek mérete, a TEM képek értékelése alapján, kb. 20 nm.

A második következtetés arra az esetre vonatkozik, amikor a Pt részecskék mérete beleesik az 1,3 nm-es legnagyobb pórusméret-tartományba. Ebben az esetben a részecskéknek a pórusokban kell elhelyezkedniük, különösképpen a faujazit szerkezet nagyüregeiben. Ez a konzekvencia az ioncserélt mintára érvényes. A transzmissziós elektronmikroszkópiás felvételeket értékelve a becsült részecskeméret átlagosan 2 nm-re tehető. Azonban ez is nagyobb, mint a szilikátszerkezetben levő legnagyobb üreg. Ebből viszont az következik, hogy mialatt a részecskék fokozatosan növekednek, addig a kristályszerkezet részleges összeomlást szenved. Mindazonáltal a részecskék korlátlan növekedésének gátat szab a merev szilikátváz.

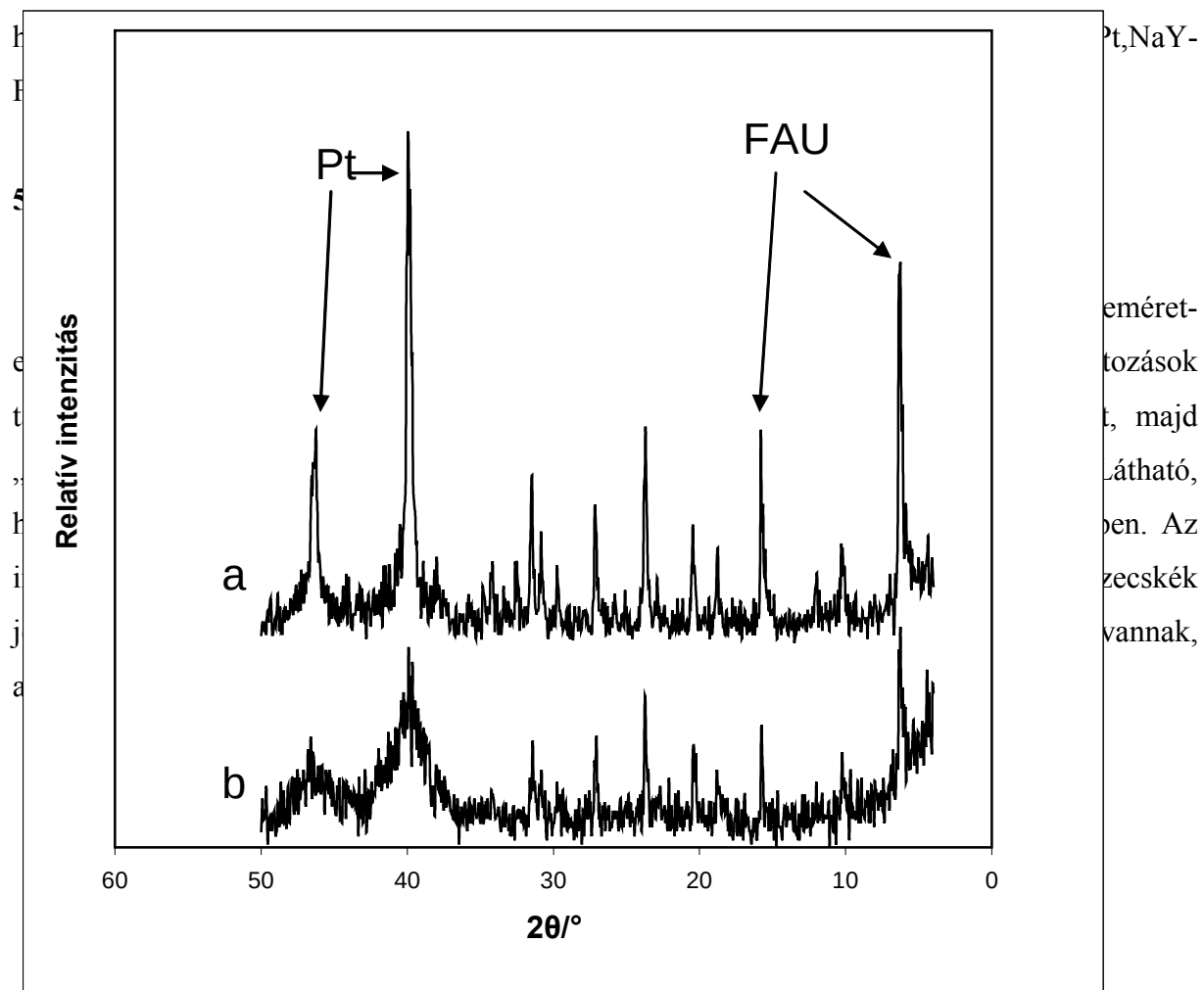
A harmadik konklúzió a különböző előkezelési módszerekkel előállított minták kristályosságával kapcsolatos. Az impregnált minta esetében a várákosoknak megfelelően a kristályosság tökéletes, hiszen a fém platina prekursor molekulája túlnyomórészt a zeolit külső felületén helyezkedik el. Pt^{2+} -ionok redukciója során Pt atomok keletkeznek, amelyek könnyen alakulnak fémklaszterekké. Ezek növekedését csak a redukált ionok száma korlátozza. Ezzel szemben az ioncserélt mintában a platinaionok ioncsere-pozícióban vannak a zeolit pórusrendszerében. A redukció alatt Pt atomok alakulnak ki és ezek elkezdnek agglomerálódni. Azonban a klaszter növekedését nemcsak a Pt^{2+} -ionok száma korlátozza, hanem a rendelkezésre álló pórusméret is. Amennyiben a klaszter mérete 1,3 nm-nél kisebb, szinte nincs hatással a zeolitszerkezet a növekedésre. Amikor a részecske mérete eléri ezt a határt, a klaszter egyre nagyobb feszítőerőt fejt ki a zeolitvázra, ami a kristályosság részleges leromlásához vezet, és amennyiben nagymértékben túlterjed ezen a méreten, alapvetően a kristály teljes összeomlása megtörténik.

Amint azt már korábban említettük, a NaY-FAU zeolit nagyüregének legnagyobb belső átmérője kb. 1,3 nm. Az előállítás és az előkezelés során a Pd^{2+} -ionokból Pd klaszterek alakulnak ki, melyeknek a mérete nem haladhatja meg az 1,3 nm-t a merev szilikátváz miatt. A Pd klaszterek nagyobb mértékű növekedésének eredményeként a zeolitváz részleges összeomlást szenved. A 13. ábra az ioncserét és a redukciót követően a Pd,NaY-FAU zeolitminta transzmissziós elektronmikroszkópiai felvételét mutatja.



13. ábra: Ioncserélt, Pd-tartalmú Y-FAU zeolitminta redukciót követően felvett transzmissziós elektronmikroszkópai (TEM) képe

Látható, hogy az átlagosan 2 nm átmérőjű fém Pd nanoklaszterek a pórusokban foglalnak



Az egyszerűsített Scherrer-egyenletet [67] alkalmazásával megállapítható a platina klaszterek átlagos mérete: ioncserélt mintában 1,6 nm, míg impregnált mintában 12,2 nm. Amint a 14. ábra mutatja, a zeolitszerkezetnek tulajdonítható reflexiók sokkal intenzívebbek az impregnált minta esetén, mint az ioncserélt mintánál. Mindezek az eredmények teljes összhangban vannak a transzmissziós elektronmikroszkópiai eredményekkel és az ott tárgyalt konklúziókkal.

A Pt tartalomtól számolva, minden századik nagyüregben van Pt klaszter. Amennyiben ezek és a szomszédosak sérülnek a klaszternövekedés során, még a zeolit nagyobb része kristályos marad, amit a 14/a ábra is igazol.

5.5. C₁ halogénvegyületek átalakulásai Pt-tartalmú zeolitikon

5.5.1. CFC-12 adszorpciója zeolitokon

Feltételezték, hogy a zeolitok megfelelő katalizátorok lehetnek a freonok (CFC-k) oxidatív körülmények között történő lebontásában. Azonban ezek a katalizátorok rövid élettartammal rendelkeznek, ami katalitikus aktivitásuk gyors leromlásához vezetett a zeolitszerkezet dealuminálódása következtében. Emiatt gyakorlati alkalmazhatóságuk csekély mértékű [35, 36].

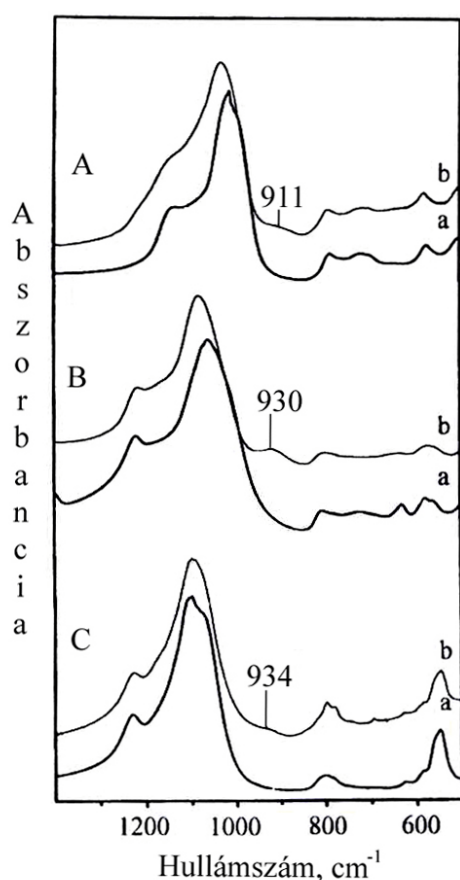
5.5.1.1. Infravörös spektroszkópiás vizsgálatok

Korábbi vizsgálatok bizonyították [54], hogy az illékony halogéntartalmú vegyületek, amelyek közül a legegyszerűbb a szén-tetraklorid, zeolitokkal való reakciója során a zeolitvázból alumíniumionok távoznak el. Kiderült az is, hogy ez a reaktáns rendkívül hatékonyan alkalmazható a zeolitok dealuminálásában. Kimutatták, hogy a dealuminálási reakciók során képződő termékek között a foszgén is megjelent [68]. A reaktor kísérletek és az IR, valamint a MAS-NMR spektroszkópiai eredmények szerint maga a foszgén is kitűnő dealumináló ágens.

A klórt és fluort tartalmazó metánszármazékok közül a CCl₂F₂ (CFC-12) HY-FAU zeoliton történő bomlása is foszgén intermediéren keresztül megy végbe. Ezt több módszerrel, köztük IR spektroszkópiás vizsgálatokkal támasztották alá. A spektrumban 1720 és 1800 cm⁻¹

hullámszámnál kialakuló dublett – ami a Fermi-rezonancia jelenségére utal – jelzi az adszorbeált foszgén jelenlétét. A CFC-12 HY-FAU zeoliton történő adszorpciójának és reakciójának spektrális változásait oxigén jelenlétében megtalálhatjuk Kónya Zoltán PhD disszertációjában. Eszerint a reakcióban keletkező foszgén, mint intermediér létezési időtartama rövidebb abban az esetben, amikor oxigén is jelen van a reakcióterben. Ekkor a foszgén könnyen deszorbeálódik a felületről, amit az 1827 cm^{-1} hullámszámnál jelentkező, a gázhalmazállapotú foszgénhez rendelt sáv mutat. A gázfázisban megjelenő foszgén jelezte, hogy a CFC-12 bomlik a zeolitban. Az a kérdés tehető fel, hogy milyen hatása van ennek a reakciónak magára a zeolit szerkezetére.

Az előző bekezdés végén feltett kérdésre akkor tudunk válaszolni, ha összehasonlítjuk a zeolit kristályosságát a halogéntartalmú reaktánsal való kezelés előtt és után. Bármely, a zeolitok szerkezetvizsgálatában használt analitikai módszer alkalmas a probléma megválaszolására. A lehetőségek közül az infravörös spektroszkópia KBr pasztillát alkalmazó technikája tűnt a legegyszerűbbnek, ugyanis a zeolit vibrációi között vannak a zeolit szerkezetére, valamint a zeolit összetételében bekövetkező változásokra érzékeny rezgések [69].



15. ábra: Kiindulási (a) és használt (b) zeolitminták IR spektrumai, (A) HY-FAU, (B) HM-MOR, (C) HZSM-5

Amikor CFC-12-t reagáltattunk különböző szerkezetű és alumíniumtartalmú zeolitokkal, vizsgáltuk a zeolitok vázában a reakció következményeként kialakult változásokat IR spektroszkópiával. A KBr mátrixban felvett zeolit spektrumokat a 15. ábrán lehet látni. Az infravörös spektrumban a zeolitok alapspektrumához képest egy új sáv alakul ki 930 cm^{-1} hullámszám körül. Korábban kimutatták, hogy ennek a sávnak az intenzitása arányos a rácshibára utaló helyek, az ún. „hidroxil-fészkek” koncentrációjával [39]. Ez azt jelenti, hogy minél nagyobb ennek a sávnak az intenzitása, annál több a rácsból eltávozott alumíniumatomok által visszahagyott hibahelyek száma. Megjegyzendő azonban, hogy a

„hidroxil-fészkek” termikus stabilitása meglehetősen kicsi [39] ezért az intenzitások összehasonlításából csak óvatos következtetések vonhatók le abban az esetben, ha nem ugyanolyan körülmények között kezelték és tárolták az egyes mintákat. A spektrumokból látható, hogy mindhárom vizsgált zeolit típusnál megjelenik ez az új sáv. Legnagyobb intenzitással a HY-FAU minta, míg legkisebb intenzitással a HZSM-5-MFI zeolitminta spektrumában van jelen a sáv. Az is szembeötlő a spektrumokból, hogy a sáv pozíciója is változik 911 és 934 cm^{-1} hullámszámok között.

Továbbá, az összetartozó spektrumokat összehasonlítva megállapítható, hogy meglehetősen nagy eltolódások jelentkeznek a vázrezgés tartományban 1030 cm^{-1} hullámszám körül is. Ez a sáveltolódás a vázszerkezet alumínium-koncentrációjára jellemző, ami a kiindulási zeolithoz képest megváltozik a CFC-12-vel való reakció eredményeként. A nagyobb eltolódás az 1030 cm^{-1} sáv helyzetében nagyobb mértékű dealumináltságot jelent. A legnagyobb eltolódás (25 cm^{-1}) a HY-FAU zeolit esetében jelentkezett, ennél valamivel kisebb érték (22 cm^{-1}) a HM-MOR mintánál volt megfigyelhető, míg a legkisebb eltolódás (10 cm^{-1}) a HZSM-5 katalizátornál volt tapasztalható.

Ezek az infravörös spektroszkópiás vizsgálatok megerősítették azokat az eredményeket, amelyeket korábban kaptunk az illékony halogenidek zeolitokkal, illetve zeolitokon lejátszódó reakcióiról. Fontosabb következtetéseink a dolgozat e fejezetében bemutatott eredményekből a következők.

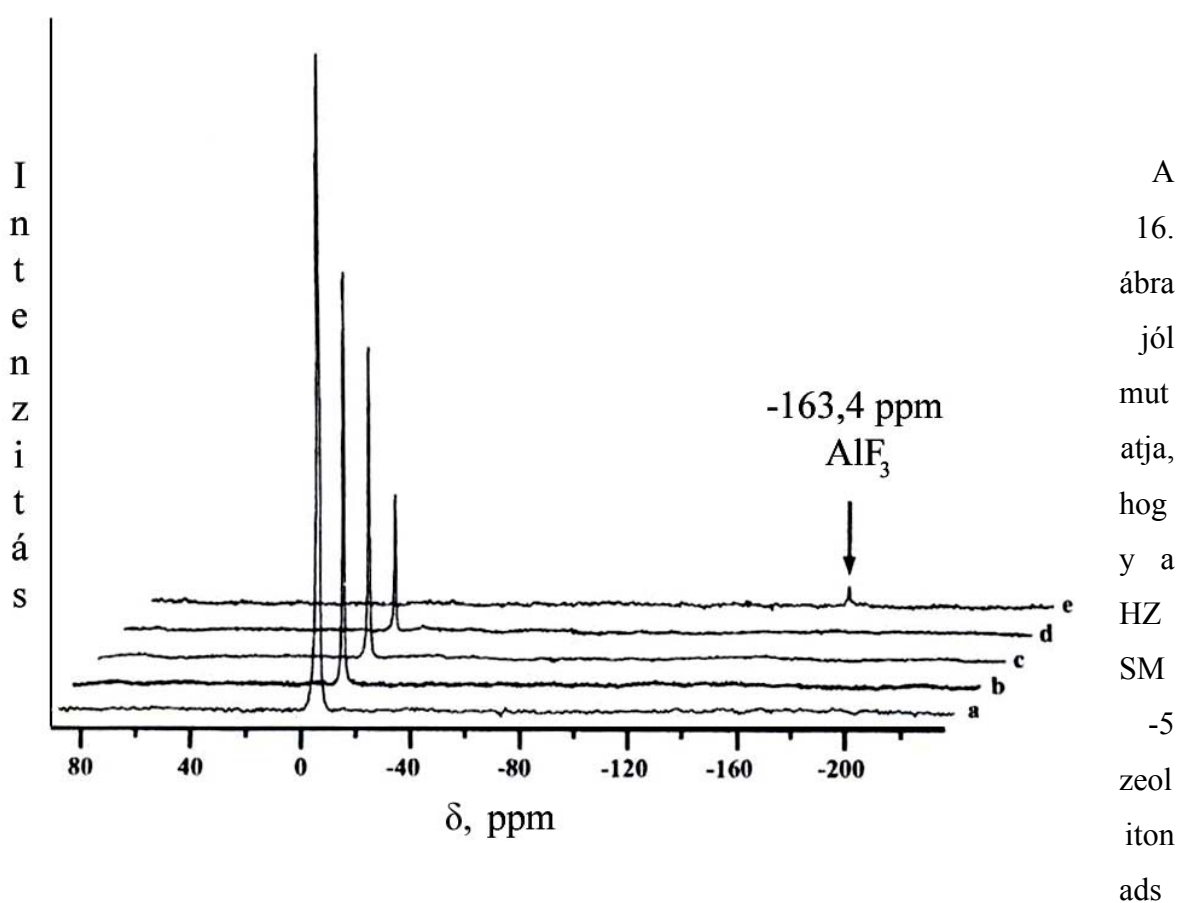
A felületi reakció lejátszódása függ a reaktáns tartalmazó gázelegy összetételétől. Ha a gázelegy oxigént tartalmazott a zeolit felületén megkötődött köztitermék élettartama kisebb, mint akkor, ha az érintkeztetést inert atmoszférában hajtjuk végre.

A CFC-12 átalakulása során maradandó változás észlelhető a zeolit szerkezetében. Ezek a változások a zeolitrács alumíniumtartalmának csökkenésével járnak. A 911-934 cm^{-1} között megjelenő sáv mutatja, hogy a CFC-12 reakciója mindhárom zeolit esetén hibahelyek keletkezéséhez vezet. Ezek a hibahelyek a zeolitrácsból kilépő alumíniummal kapcsolatosak, azaz valószínűleg az eltávozó alumínium helyén visszamaradt hidratált vagy részlegesen dehidratált „hidroxil-fészkek”. Érdemes megjegyezni, hogy ez a részleges dealuminálódásra jellemző sáv még a HZSM-5 zeolit spektrumában is megjelenik jelezvén, hogy a szerkezet megbontását a reaktáns speciális adszorpciója, kemisorpciója előzi meg.

Az 1030 cm^{-1} körüli sávok eltolódása szintén a zeolitrács dealuminálódásával kapcsolatos. Itt az eltolódások mértéke arányos a zeolit stabilitásával, azaz a legkisebb stabilitású faujazit zeolit spektrumában a legnagyobb és a legstabilabb ZSM-5 zeolitban a legkisebb.

5.5.1.2. ^{19}F -NMR vizsgálatok

A CCl_2F_2 és a különböző zeolitok kölcsönhatása során a gázfázisban nem észleltünk F-tartalmú termékeket. A korábban feltételezett mechanizmus szerint a reaktáns F atomja a zeolit Al tartalmával reagál el. A ^{19}F -NMR felvételekkel igazoltuk ezt a feltevést.



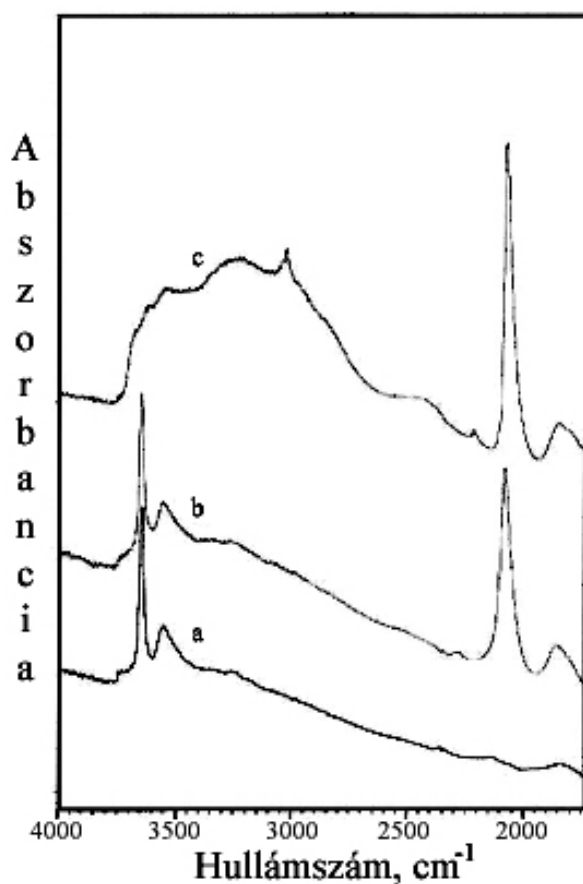
zorbeált CCl_2F_2 jelének ($\delta = -6,1$ ppm) intenzitása 200 °C-on csökken az idővel és 300 °C-on eltűnik, jelezve, hogy a reaktáns teljes mennyisége elreagált a zeolittal. Ezzel párhuzamosan egy új jelet észleltünk a spektrumban -163,4 ppm-nél, ami az alumínium-fluorid jele. Ez azt bizonyítja, hogy a reaktáns fluor tartalma alumínium-fluorid terméké alakul. Ezek az eredmények jó egyezésben vannak a korábbi ^{13}C -NMR eredményekkel [70].

5.5.2. CHClF_2 (HCFC-22) adszorpciója/reakciója Pt-tartalmú zeoliton

16. ábra
szobahő-
300 °C-on

CHClF_2 összetételében különbözik a CFC-12-től, utóbbi molekula egyik klóratomját hidrogénatom helyettesíti. Ismert, hogy a hidrogéntartalmú freonok sokkal kevésbé károsítják a környezetet, mint azok, amelyek nem tartalmaznak hidrogént. Az itt bemutatott kísérletekben arra szerettünk volna információt szerezni, hogy tapasztalható-e különbség a két vegyület átalakulásai között. A HCFC-22 esetében nem tapasztaltunk hidrodehalogénezési reakciót az általunk alkalmazott reakciókörülmények között.

A CHClF_2 adszorpcióját és átalakulásait az ioncserélt, hidrogénben redukált Pt,NaY-FAU zeolitmintán vizsgáltuk. A zeolit előkezelés utáni alapspektrumát a 17. ábrán a-val jeleztük. A 3560, 3650 és az alig látható 3745 cm^{-1} hullámszámnál regisztrált sávok eredetét egy előző fejezetben (lásd 5.1.1. fejezet) tárgyaltuk. Ezek a különböző kristálytani pozíciókban elhelyezkedő OH csoportoktól erednek. A HCFC-22 adszorbeáltatása után egy nagyon összetett spektrumot kaptunk, lásd b spektrum. Ebből a következők láthatóak. Az OH rezgések eltolódnak a kisebb hullámszámok tartományába. Ez tisztán a nagyüregben lévő OH csoportoknál (ezek nyelnek el 3650 cm^{-1} közelében) láthatóak. A 3700-2700 cm^{-1} spektrumtartomány több erősen átlapolódott sáv eredőjeként látható. Ez az összetett spektrum komplex adszorpciós-reakciós folyamatokat sejtet. A burkológörbéből 3023 cm^{-1} hullámszámnál a CHClF_2 C–H nyújtórezgése emelkedik ki [71].



17. ábra: CHClF_2 reakciója ioncserélt Pt,NaY-FAU zeoliton: aktivált minta (a), aktivált zeoliton végzett CO adszorpció után (b), adszorpciót és reakciót követően (c)

A komplex felületi átalakulások eredményeként egy új sáv jelent meg a spektrumban 2080 cm^{-1} -nél. Ez a sáv a Pt klaszterhez lineárisan kötött CO rezgésének tulajdonítható. Ezt a hozzárendelést megerősítendő, külön kísérletben vizsgáltuk az aktivált zeolitmintára adszorbeáltatott CO spektrumát. Az ekkor kapott spektrum (17. ábra b) CO rezgési tartománya nagyfokú hasonlóságot mutat az előzőekben említettel. Ez az eredmény azt jelzi, hogy a HCFC-22 adszorpcióját reakció követi, amelynek egyik terméke a CO. A 17. ábra c spektrumának figyelemreméltó sajátága, hogy az OH csoportokhoz rendelt sávoknak sem a pozíciójuk, sem az intenzitásuk nem változik a CO adszorpció következtében. Ez arra utal, hogy a reakció egyik terméke, a CO, a platina klasztereken adszorbeálódik.

A 17. ábra b spektrumának összetett része, a $3700\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$ tartomány, takarja a HCFC-22 molekula adszorpciójával és átalakulásaival kapcsolatos történéseket. Ezekben az átalakulásokban az OH csoportok és valószínűleg a Pt részecskék is részt vesznek.

Hidrogén jelenlétében is lejátszódik a CHClF_2 bomlása, amint azt az erre vonatkozó eredményeink mutatják (lásd később a reaktoros kísérleteket). Azonban felvetődik a kérdés, hogy a CO kialakulásához szükséges oxigén honnan származik. A kérdésre ugyanazt a választ tudjuk adni, mint amit a foszgén képződésekor tárgyaltunk, vagyis az oxigén a zeolitvázból származik. Ez a folyamat rácshibákat okoz. Megvizsgáltuk a használt zeolitpasztillák infravörös spektrumát a már említett KBr mátrix technikával és azt találtuk, hogy a spektrumban megfigyelhető 930 cm^{-1} körül egy sáv, s ez összhangban van az előzőekben tárgyaltakkal.

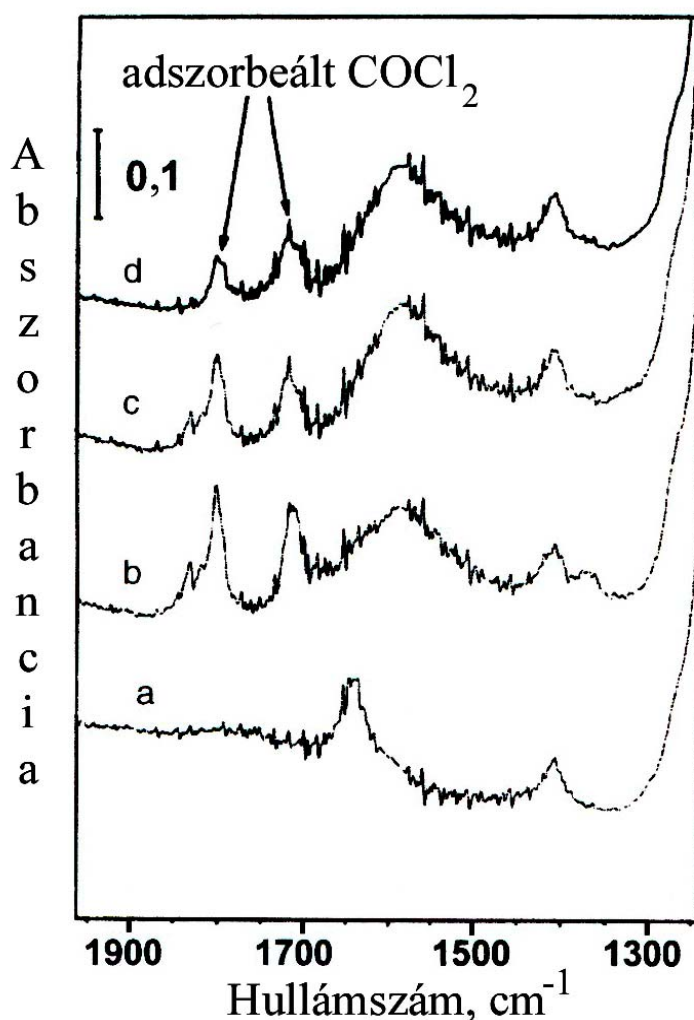
A HCFC-22 átalakulása különbözik a CFC-12 reakcióitól. Előző molekulánál nem detektáltunk foszgént, mint reaktív köztiterméket. (Természetesen adataink alapján ettől erősebben nem fogalmazhatunk.) Ha adoptáljuk azt az NMR spektroszkópiás eredményt, ami azt mondja, hogy a CFC-12 molekulában a fluoratomok reagálnak a zeolit alumíniumatomjaival (ennél a molekulánál a két fluoratom által kiváltott oxigénatommal a felületen azonnali COCl_2 képződés képzelhető el!) a HCFC-22 esetén a fluoratomok azonos módon reagálhatnak a zeolittal. Ekkor azonban elvileg nem foszgén képződik, hanem egy HCOCl összegképlettel leírható felületen kötött termék (ez hangyasav-klorid is lehet). Ennek

legvalószínűbb bomlási lehetősége a hidrogén-kloridra és CO-ra való szétesés. Egy ilyen reakcióssal meg lehet magyarázni a CO keletkezést. A reakciómechanizmusokban való különbség további spekulatív elemzésétől eltekintünk. A dolgozat későbbi fejezeteiben még szóba fog kerülni a probléma.

5.5.3. CCl_4 adszorpciója/reakciója zeolitokon

5.5.3.1. Vizsgálatok hidrogén távollétében

A freonok modellvegyületeként a szén-tetraklorid számításba vehető zeolitokkal történő reakciókban való viselkedés tanulmányozásához is. Hidrogén nélkül történő adszorpciója során bekövetkező változásokat – többek között – IR spektroszkópia alkalmazásával lehet nyomon követni. A 18. ábrán szemléltetett infravörös spektrumok a CCl_4 és a Pt/NaY-FAU reakciójakor beálló változások egy részét mutatják. A két közel egyforma intenzitású sáv 1710 és 1800 cm^{-1} hullámszámoknál a foszgénképződést támasztja alá. Ez a dublett a már diszkutált Fermi-rezonancia jelenséggel magyarázható, amely a foszgén molekula C=O nyújtórezgés és a C–Cl nyújtórezgés felhangja között jön létre.



18. ábra: Pt/NaY-FAU zeoliton adszorbeált CCl₄ IR spektrumai; aktivált zeolit (a), 300 °C-on (b), 400 °C-on (c) adszorbeált CCl₄, leszívott minta (d)

A CCl₄ bon ^oC-on (c) adszorbeált CCl₄, leszívott minta (d) felhasználásával történik meg a felületen, azaz a zeolitváz reakciópartnerként szerepel. Ebből az következik, hogy a CCl₄ zeoliton történő, hidrogén nélkül lejátszódó reakciója inkább sztöchiometrikus konverzió, semmint katalitikus jellegű, amelyben a CCl₄ bomlása és a zeolit vázszerkezetének összeomlása egymás mellett, párhuzamosan lezajló folyamatok.

Hasonló eredményt kaptunk, amikor Pt/NaY-FAU helyett PtZSM-5 zeolitot alkalmaztunk. A különböző Brønsted savasság nem eredményez különbséget a gáztermékek minőségében, csak mennyiségében.

Foszgén, CO₂ és HCl a fő termékei a reakciósornak. Ezeket a vegyületeket infravörös spektrofotometriásan és gázkromatográfiás analízissel egyaránt bizonyítottuk. A keletkezett vegyületek koncentrációja a hőmérséklet emelésével nő. Ezt az eredményt az NMR spektroszkópiás mérési eredmények is alátámasztják [72].

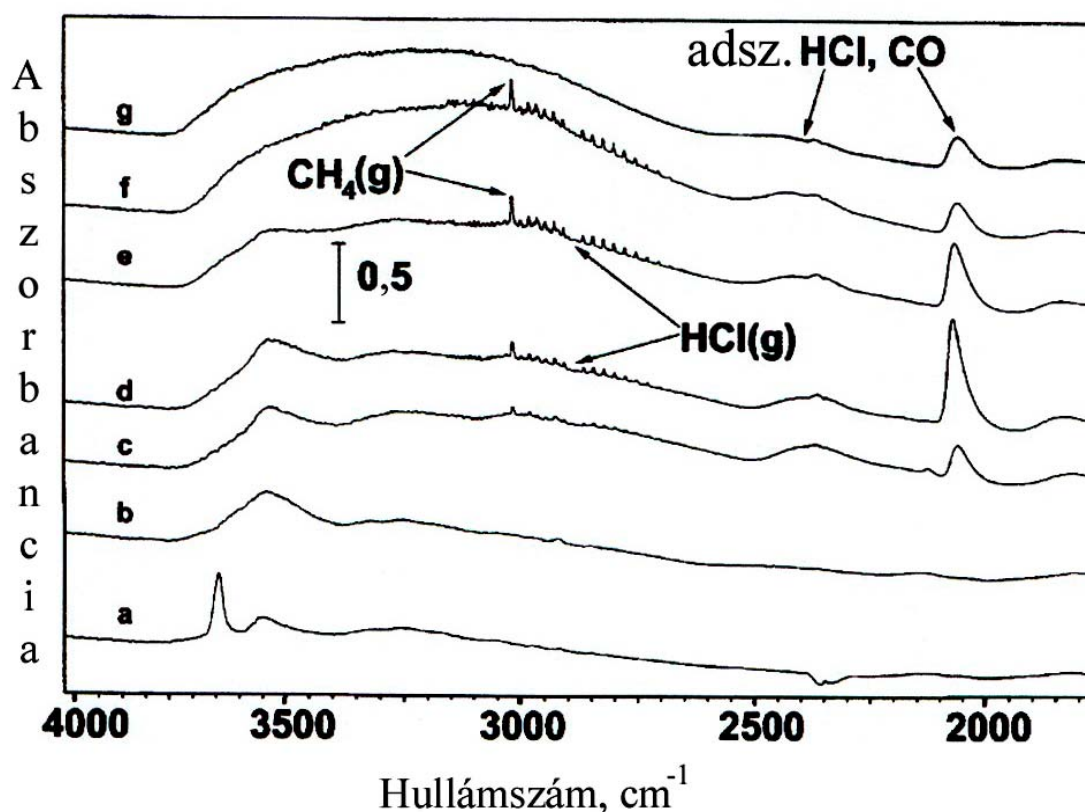
Hidrogén távollétében platina nanoklaszttereket és savas centrumokat egyaránt tartalmazó zeoliton a CCl₄ reakciójának a mechanizmusa nem tér el a platinát nem tartalmazó és az irodalomban már részletesen diszkutált mechanizmus elképzeléstől [43-50]. Eszerint a CCl₄ klóratomja reagál a zeolitban levő tetraéderes koordinációjú alumíniumatomjával és a közelében lévő, az OH csoportokhoz tartozó protonokkal. Ennek a viszonylag egyszerű reakciósornak az eredményeképpen a zeolitváz alumíniumtartalmának a reakciók által érintett része alumínium-klorid alakban kidiffundál a zeolit üregrendszeréből és kiválik a reaktor hideg részein. A reakció mértéke a hőmérséklet emelésével növekszik, azaz magasabb hőmérsékleten több alumínium távozik el a rácsból. Mivel az alumínium-eltávolítás hibahelyeket hoz létre, csak egy bizonyos mértékig lehet egy adott zeolitszerkezetből az alumíniumot rácsösszeomlás nélkül eltávolítani. A dealuminálás következményeiről az alábbi cikkekben olvashatunk [73, 74].

A hidrogén távollétében a CCl₄ és a platinatartalmú zeolitok között lejátszódó reakció mechanizmusa semmiben nem tér el a csupán savas zeolitokon végbemenőtől. Ezt az a tény támasztja alá, hogy a reakciók termékspektruma megegyezik, nincs kifejezetten a platina klaszterekhez rendelhető termék. További bizonyíték a foszgén megjelenése az adszorbeált

fázisban és az ezt bizonyító Fermi-rezonancia. Nagyon erős bizonyítéknak kell tekinteni azt, hogy a rezonáló rezgések frekvenciáinak hullámszáma azonos a platinatartalmú és a platínát nem tartalmazó mintákon. Ilyen körülmények között a platina klasztereknek nincs döntő szerepe a reakcióban.

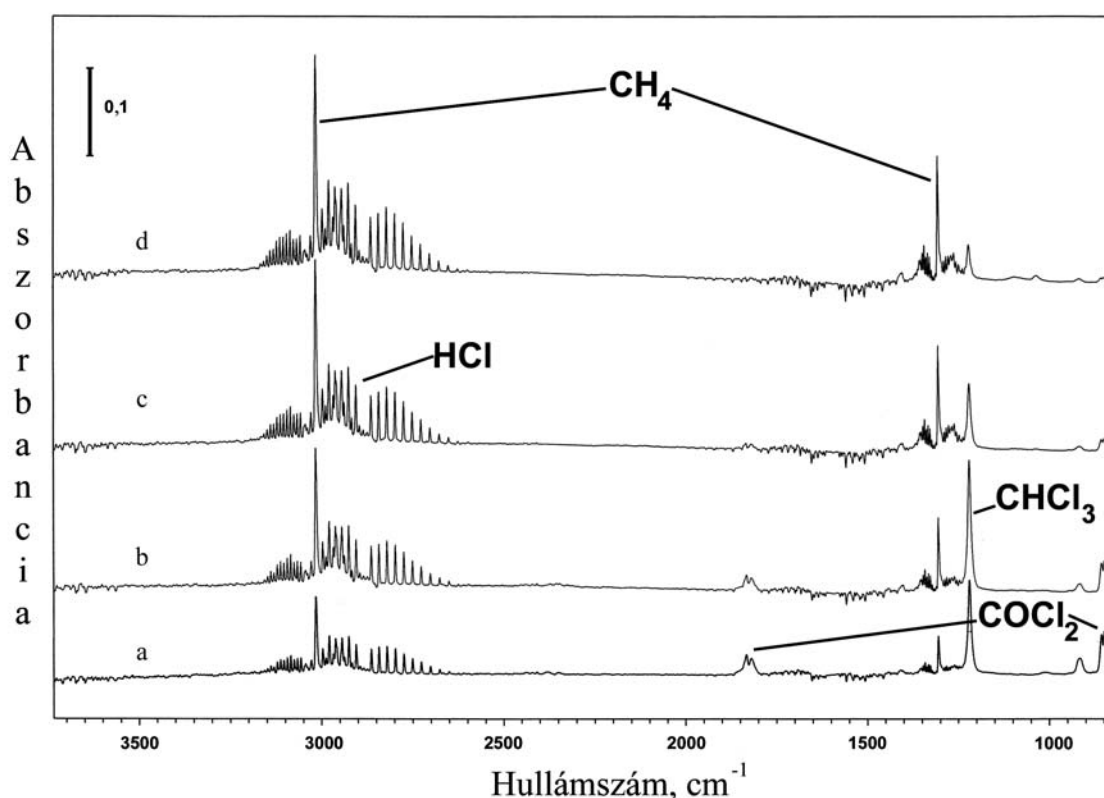
5.5.3.2. $\text{CCl}_4 + \text{H}_2$ reakciója Pt-tartalmú NaY-FAU zeolitokon

A 19. ábra a Pt,NaY-FAU zeoliton, $\text{CCl}_4 + \text{H}_2$ gázelegy reakciójából kialakult felületi termékek IR spektrumait mutatja különböző kezeléseket követően. A 19. ábra „a” spektrumának $3000\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$ tartományában látható három sáv ($3560, 3650, 3710\text{ cm}^{-1}$) az előkezelt, kiindulási zeolitminta felületén lévő hidroxil-csoportoktól származik. A 10 Torr $\text{CCl}_4 + 100\text{ Torr H}_2$ elegy adszorpciója során, szobahőmérsékleten ezek a sávok eltolódnak a kisebb hullámszámok felé (19. ábra b). $100\text{ }^\circ\text{C}$ -on és ennél magasabb hőmérsékleteken új sávok jelennek meg 3000 és 2800 cm^{-1} -nél, amelyek a CH_4 és a HCl képződésével kapcsolatosak. A harmadik, 2080 cm^{-1} -nél kialakuló sáv az adszorbeált CO-ra jellemző, míg a negyedik, a 2700 cm^{-1} körül jelentkező széles sáv pedig az adszorbeált HCl -t jelzi [75-77]. A spektrumból kitűnik, hogy az IR cella $450\text{ }^\circ\text{C}$ -on történő evakuálása után is a felületen marad az adszorbeált HCl és CO . Az alkalmazott kísérleti körülmények között az adszorbeált fázis spektroszkópiás vizsgálata alapján arra következtetünk, hogy a reakció fő termékei a metán és a HCl . Ezek az anyagok jellemzők a szén-tetraklorid hidrodeklórozására.



19. ábra. IR spektrumok a Pt,NaY-FAU zeoliton, $\text{CCl}_4 + \text{H}_2$ gázelegy reakciójából kialakult felületi termékek IR spektrumait mutatja különböző kezeléseket követően.

Megvizsgáltuk a szén-tetraklorid hidrodeklórozásának reakcióját úgy, hogy a reakcióban képződő gáz halmazállapotú termékeket detektáltuk spektroszkópiásan. A 20. ábra mutatja a reakció során keletkezett metán jellegzetes abszorpcióit a C–H nyújtórezgés tartományában 3050 cm^{-1} és a C–H deformációs tartományban 1300 cm^{-1} hullámszámnál. A 2880 cm^{-1} -nél megjelenő sávok a HCl karakterisztikus rezgéseinek tulajdoníthatók. IR spektroszkópiai vizsgálatokkal kimutatható volt a kloroform, mint köztitermék. A kloroform köztitermék jellegét a C–H deformációs rezgéshez rendelt, 1210 cm^{-1} hullámszámnál megjelenő sáv maximum jellegével lehet bizonyítani (20. ábra spektrumai). Ugyanez a tendencia jelentkezik a C–Cl nyújtórezgés tartományban is, ahol a kiindulási vegyület (CCl_4) nyújtórezgése mellett megjelenik a kloroform C–Cl nyújtórezgése is.



20. ábra: A gáztermékek IR spektrumai a CCl_4 Pt,NaY-FAU zeoliton történő hidrodeklórozásakor 100 °C-on (a), 200 °C-on (b), 300 °C-on (c), 400 °C-on (d)

Az alkalmazott hidrogén-atmoszféra ellenére ezekben a kísérletekben a foszgén, mint oxigéntartalmú intermedier detektálható volt a viszonylag nagy Brønsted savassággal

rendelkező, ioncserélt Pt,NaY-FAU zeolitminta esetében annak ellenére, hogy a foszgén inkább oxidatív vagy inert körülmények között jelenik meg. A foszgénben levő oxigén a zeolitrácsból származik. Az impregnált Pt/NaY-FAU minta, mely nem rendelkezik Brønsted savassággal, és a viszonylag nagy Si/Al aránnyal rendelkező Pt/HM-MOR zeolit esetében foszgén nem termelődött.

Vizsgálataink szerint tehát jelentős eltérést tapasztaltunk a termékösszetételben akkor, ha a CCl_4 -et hidrogén jelenlétében reagáltatjuk a platinatartalmú zeolittal. Ekkor megjelennek a fém hidrogénező aktivitására jellemző hidrogénezett termékek: kloroform, metán. A metán képződésében a platina klasztereknek a szerepe kizárólagos. Azokban a reakciókban, amelyekben a zeolit jelentősebb savassággal is rendelkezik foszgén is megjelenik. Ez mindkét típusú aktív centrumok együttes hatását mutatja. Ezekben az esetekben tehát a platina klaszterek és a savcentrumok egyaránt működnek.

Azoknak a kísérleteknek az eredményei, amelyekben különböző savasságú, platinatartalmú zeolitokon képződött termékeket hasonlítottuk össze, arra utalnak, hogy a savasság és feltehetőleg a platina klaszter koncentrációjának megfelelő változtatásával a CCl_4 bomlási (a savas centrumokon) és hidrodeklórozási (a platina klasztereken) reakciók aránya előre tervezetten megváltoztatható.

Az ebben a fejezetben bemutatott eredmények teljes összhangban vannak más Pt-tartalmú zeolitokon történt mérési eredményekkel [78, 79].

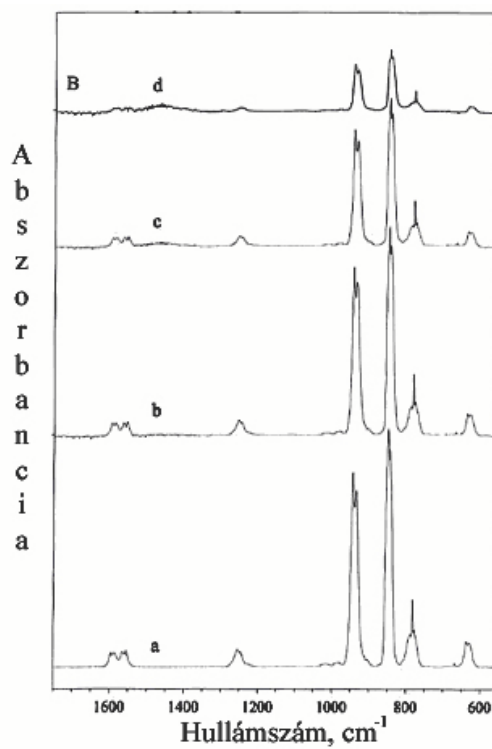
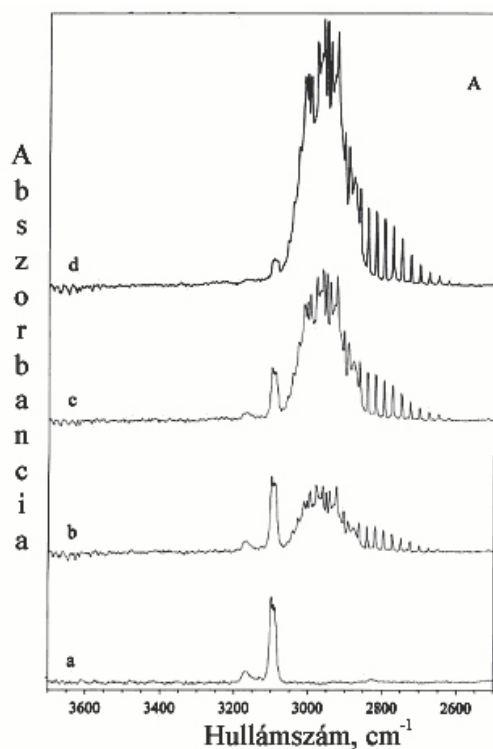
5.6. Kétszénatomos halogéntartalmú vegyületek átalakulásai

5.6.1. Triklór-etilén + H_2 reakciója Pt-tartalmú zeoliton

A gázfázisú triklór-etilén és hidrogén elegyének impregnált Pt/NaY-FAU zeoliton történő reakciója közben felvett spektrumokat mutatja a 21. ábra. A kiindulási vegyület karakterisztikus abszorpciói a következők: különböző C–Cl rezgések 1000 cm^{-1} alatt, C–H deformációs rezgés 1250 cm^{-1} -nél, C–H nyújtórezgés 3080 cm^{-1} -nél és a kettős kötés miatt következtében 1580 cm^{-1} hullámszámnál megjelenő C=C rezgés.

Látható, hogy a hidrodeklórozás a hőmérséklet emelkedésével egyre nagyobb mértékűvé válik. Már a $200\text{ }^\circ\text{C}$ -on történő reakció után felvett spektrumban detektálhatók a termék HCl és etán jellemző rezgései [80].

A mérésekből látszik, hogy valójában olyan hidrodeklórozás játszódik le, amely nem bontja meg a C–C kötést, azaz a reakció során a molekula nem fragmentálódik. A reakció mechanizmusának megértéséhez további vizsgálatok szükségesek.

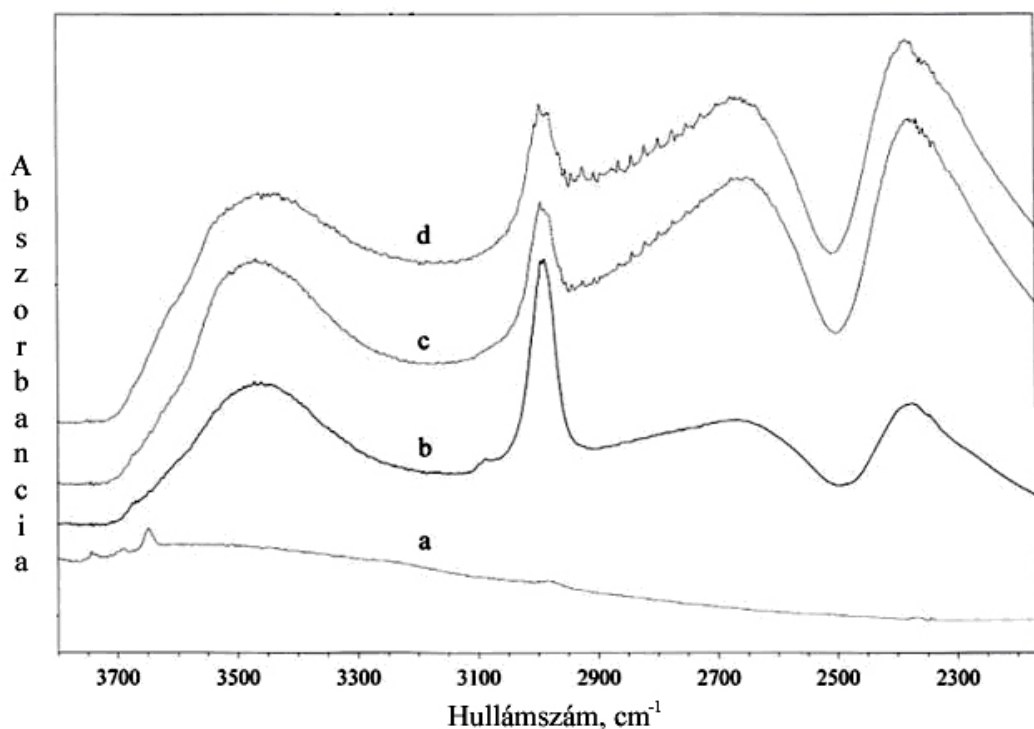


5.6.
2.
1,1,
2,2-
tetr
akl
ór-
etá
n +

H₂ reakciója Pt-tartalmú zeolitmintán

Az 1,1,2,2-tetraklór-etán és H₂ elegyének reakciója során kapott spektrumsorozat hasonló a triklór-etilénnél tapasztaltakhoz, a C=C kettős kötés abszorpciótól eltekintve. Az impregnált Pt/NaY-FAU zeolitkatalizátoron lejátszódó hidrodeklórozás a hőmérséklet emelésével fokozódik, és a fő termék az etán és a HCl. A 22. ábrán a Pt/NaY-FAU önhordós pasztillán adszorbeált és reagált 1,1,2,2-tetraklór-etán spektrumsorozatát láthatjuk.

Egy széles sáv alakul ki az OH tartományban, ami feltehetően a zeolitban levő Na⁺-



g jelenő
Ez egy
ött.

21. ábra:
Gázspektru
tartományb
és 400 °C-os

Számos magyarázat született erre a jelenségre. Ozin és munkatársai szerint [75] úgy értelmezhető a jelenség, hogy egy $\text{O}-\text{H}\cdots(\text{Cl}-\text{H})_n$ szerkezet alakul ki, amelyben az $\text{O}-\text{H}$ nyújtórezgéshez ($\nu_{\text{O}-\text{H}}$) rendelhető a 2700 cm^{-1} -nél, a $(\text{Cl}-\text{H})_n$ -hez ($\nu_{\text{Cl}-\text{H}}$) pedig a 2400 cm^{-1} -nél megjelenő sáv. Egy másik értelmezési lehetőség a „dupla-minimum” elve. Eszerint az $\text{A}-\text{B}-\text{C}$ triplett az erős H-hidas rendszerben kialakuló semleges $\text{X}-\text{OH}\cdots\text{Y}$ és ionos $\text{X}-\text{O}^-\cdots\text{HY}^+$ szerkezetnek megfelelő antiszimmetrikus proton-potenciál miatt alakul ki [81, 82]. Claydon és Sheppard ettől teljesen eltérő magyarázatot adott az $\text{A}-\text{B}-\text{C}$ triplett megjelenésére [76]. A kialakuló H-hidas $\text{O}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ szerkezet miatt létrejön egy széles kombinációs sáv [83] ($\nu_{\text{OH}} \pm n\nu_{\text{OH}\cdots\text{Cl}}$), a δ_{OH} „in-plane” és γ_{OH} „out-of-plane” hajlítórezgések 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 ($2\delta_{\text{OH}}$ és $2\gamma_{\text{OH}}$) között Fermi-rezonancia jöhet létre. Evans és Wright [84, 85] kimutatták, 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, azaz a Fermi-rezonancia „minimumként” jelentkezik. Ha a felhang hullámszáma a széles sáv közepére esik ($\nu_{\text{OH}} \pm n\nu_{\text{OH}\cdots\text{Cl}}$ és $2\delta_{\text{OH}}$), 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 $2\gamma_{\text{OH}}$), akkor egy élesebb, „derivált”-típusú sáv jelenik meg (C). Zecchina [77] kísérleti és van Santen [86] számítási eredményei szintén Claydon és Sheppard elméletét igazolják.

Nagyon hasonló jellegzetesség figyelhető meg triklór-etilén esetében is. Az 1,1,2,2-tetraklór-etántól származó, 3000 cm^{-1} -nél megjelenő $\text{C}-\text{H}$ nyújtórezgés intenzitása csökken a hőmérséklet emelésével, mert a reakció során keletkező etán gyengén adszorbeálódik, összehasonlítva a kiindulási klórozott szénhidrogénnel.

5.6.3. 1,1,2,2-tetraklór-etán és triklór-etilén hidrodeklórozása Pt- és Co-tartalmú FAU-zeolitkatalizátorokon

A tetraklór-etán és a triklór-etilén esetében végrehajtott reaktoros kísérletekben a termékeloszlás meghatározása gázkromatográfiás mérésekkel történt. A 93%-os konverzió mellett ~97%-os szelektivitással kialakult etán, mint fő termék mellett kis szelektivitással etil-klorid, 1,2-diklór-etán és 1,1,2-triklór-etán is megjelent a termékek között. A 4. táblázat a

tetraklór-etán és a triklór-etilén különböző Pt-tartalmú zeolitkatalizátorokon történő hidrodeklórozási reakciójának eredményét mutatja be. A legnagyobb szelektivitással megjelenő fő termék minden esetben az etán. A kapott eredmények kézenfekvők, hiszen a hidrodeklórozási reakciók során redukív, hidrogén-atmoszférát alkalmaztunk.

4. táblázat

Tetraklór-etán és triklór-etilén Pt-tartalmú zeolitkatalizátorokon történő hidrodeklórozási reakciója során kialakult termékek szelektivitási értékei 450 °C-on

Reaktánsok	Katalizátorok	Szelektivitás (%)				
		Etán	Etilén	Etil-klorid	Diklór-etán	Triklór-etán
Tetraklór-etán	Pt ₅ NaY	98,3	1,2	0,1	0,2	0,2
	Pt/NaY	97,5	1,2	0,4	0,4	0,5
Triklór-etilén	Pt ₅ NaY	97,1	2,1	0,2	0,2	0,4
	Pt/NaY	96,8	0,5	0,4	0,6	1,7

A tetraklór-etán és a triklór-etilén Pt- illetve Co-tartalmú és kétfémes zeolitokon történő hidrodeklórozási reakciójából származó termékeket gázkromatográfiásan analizáltuk. Az eredmények jól egyeztek IR és NMR spektroszkópai méréseinkkel. A szelektivitás adatokat a 5. táblázat szemlélteti.

5. táblázat

Tetraklór-etán és triklór-etilén Co-, Pt-tartalmú és kétfémes zeolitokon történő hidrodeklórozási reakciójából származó termékek szelektivitási értékei 450 °C-on

Reaktánsok	Katalizátorok	Szelektivitás (%)			
		Etán	Etil-klorid	Diklór-etán	Triklór-etán
Tetraklór-etán	Co,NaY	18,9	8,7	13,0	57,3
	Pt,NaY	98,3	0,1	0,2	0,2
	Pt/NaY	97,5	0,4	0,4	0,5
	Pt/Co,NaY	95,1	0,4	1,3	1,2
Triklór-etilén	Co,NaY	15,3	4,7	5,3	72,5
	Pt,NaY	97,1	0,2	0,2	0,4
	Pt/NaY	96,8	0,4	0,6	1,7
	Pt/Co,NaY	95,1	0,1	0,7	1,1

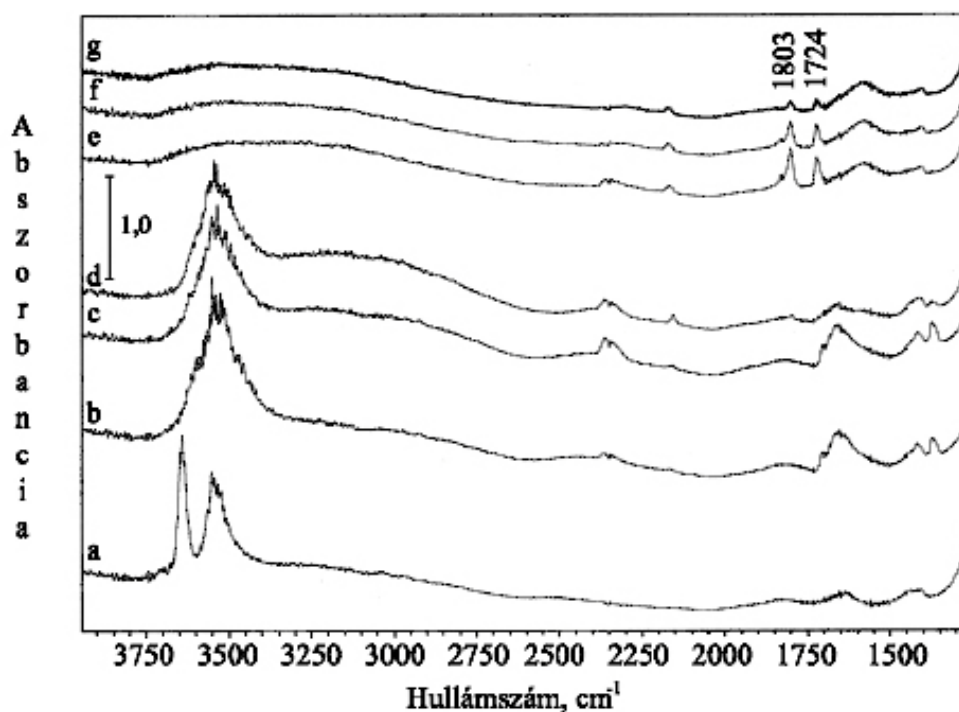
Pt-tartalmú zeolitkatalizátorokon történő hidrodeklórozási reakcióban 93%-os konverzió mellett 97%-os szelektivitással fő termékként etánt analizáltunk. Emellett kis szelektivitással etil-klorid, 1,2-diklór-etán és 1,1,2-triklór-etán is kialakult. A Co,NaY-FAU minta azonban teljesen másképp viselkedett mindkét reaktáns alkalmazása esetén. Szemben a többi katalizátorral, főként a telített, klórtartalmú vegyületek kialakulása volt domináns, emellett viszonylag jelentős mennyiségű etil-klorid is képződött. Az etán képződése sokkal kisebb mértékű az előző katalizátorokhoz képest.

5.7. Pd-tartalmú zeolitkatalizátorok

A szén-tetraklorid a freonok modellvegyületeként fogható fel. A szén-tetraklorid lebontási reakciójának vizsgálata közelebb vihet a C–Cl kötés bontásának kémiai hátterére vonatkozóan az alkil-halogenidekben. A 23. ábra IR spektrumsorozata szemlélteti a CCl₄ adszorpcióját ioncserélt, „oxidált-redukált” Pd,NaY-FAU zeolitmintán. A CCl₄, hasonlóan a HCFC-22-höz, az egyik klóratomiával kapcsolódik a zeolit OH csoportjához. A 23. ábra „b”

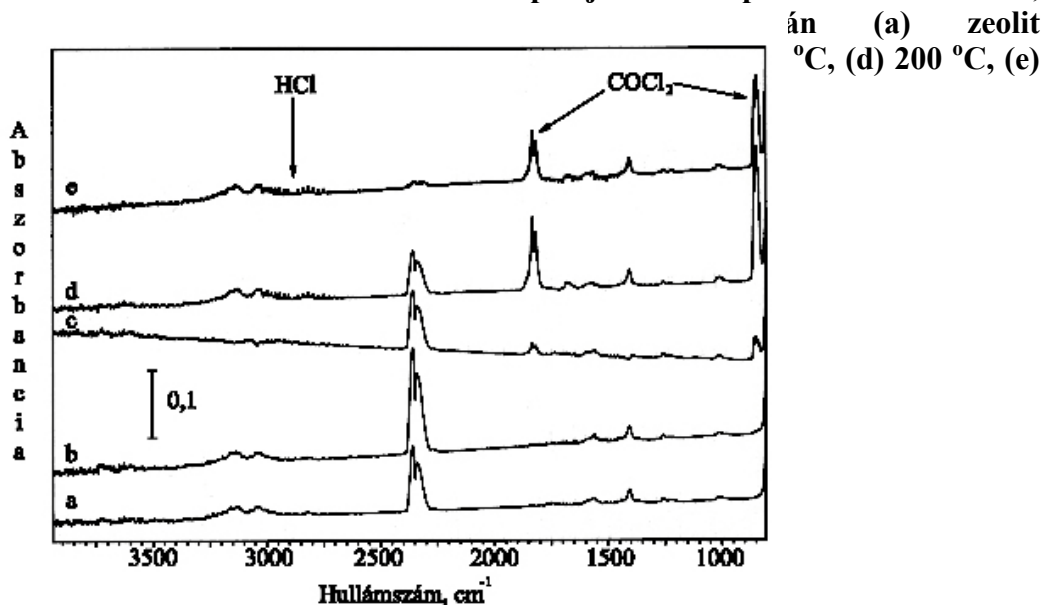
spekt (3645
levő
A 23
strukt

sávja
nben
íseri.
emző



A szén-tetraklorid klóratomjai reagálnak a zeolitban lévő töltéskompenzáló kationokkal és a zeolit tetraéderesen koordinált Al atomjaival, miközben oktaéderes koordinációjú, rácson kívüli, (extraframework) alumínium ($\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$) alakul ki. Ha a zeolit töltéskompenzáló kationja nem nátriumion, hanem más, pl. hidrogénion, akkor HCl képződik. Ez az átalakulás hibahelyeket, illetve savas bontást eredményez a zeolitvázban, ami rácsösszeomláshoz vezet. Tehát ilyen körülmények között a zeolitminta inkább reakciópartnerként viselkedik, semmint katalizátorként. Ugyanezen adszorpcióból/reakcióból származó termékek némelyike (CO_2 , COCl_2 , HCl) a gázspektrumban is megfigyelhetők már szobahőmérséklet közelében, amit a 24. ábra mutat.

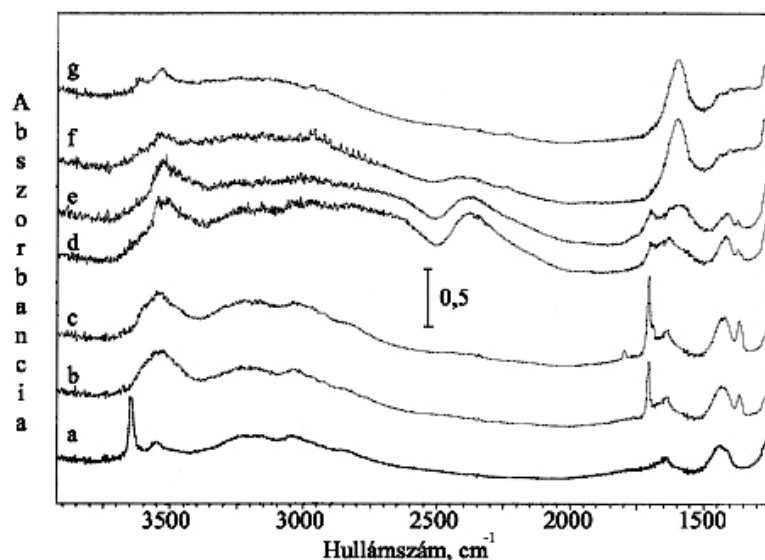
23. ábra: 10 Torr CCl_4 adszorpciójának IR spektrumai ioncserélt,



24. ábra: 10 Torr CCl_4 "oxidált-redukált", Pd, 25 °C, (b) 100 °C, (c) 200 °C, (d) 250 °C, (e) 300 °C

Magasabb hőmérsékleten 2880 cm^{-1} hullámszámnál megjelenő sáv a HCl jelenlétére utal. A 1832 cm^{-1} és 849 cm^{-1} -nél levő sávokat a COCl_2 C=O illetve C–Cl rezgéseivel azonosíthatjuk.

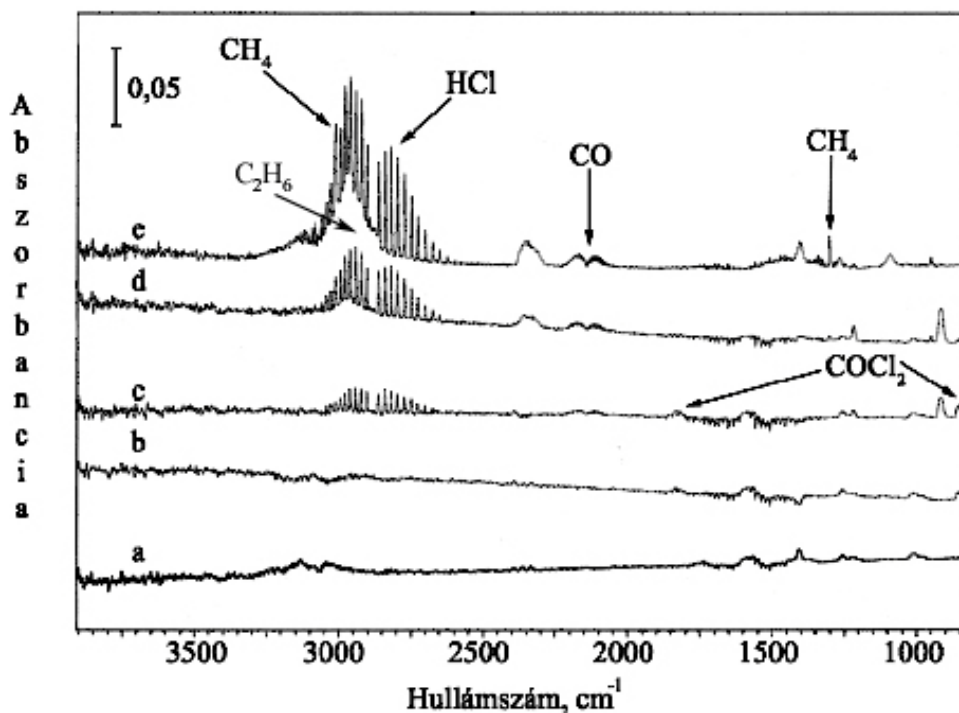
Számos eltérést tapasztalunk az előző reakcióhoz/adszorpcióhoz képest, amikor a szén-tetraklorid Pd,NaY-FAU zeoliton történő hidrodeklórozása lejátszódik H_2 jelenlétében, melyet a 25. ábra szemléltet.



25. ábra: 10 Torr CCl_4 + 100 Torr H_2 reakciójának IR spektrumai ioncserélt, "oxidált-redukált" Pd,NaY-FAU zeolitmintán. (a) zeolit alapspektruma, (b) adszorbeált CCl_4 25 °C, (c) reakció után 100 °C, (d) 200 °C, (e) 300 °C, (f) 400 °C, (g) evakuálás után 400 °C-on

A zeolit OH sávjainak szerkezete részlegesen rekonstruálódik, amit a 25. ábra „g” spektruma mutat. 200 °C-on és ennél magasabb hőmérsékleten új sávok jelennek meg 2800 cm^{-1} körül a gázfázisú HCl-nak köszönhetően, míg 2400 és 2700 cm^{-1} hullámszám körüli sávok egy érdekes jelenség spektrális vetülete, melyet már korábban (lásd 5.6.2. fejezet) részleteztünk.

A hidrodeklórozás során a reakció gázfázisáról felvett spektrumokat a 26. ábra mutatja. A Pd,NaY-FAU katalizátor kevésbé aktív a CCl_4 hidrodeklórozásában, mint a Pt-



tartalmú, ahogyan az a 16. és 26. ábrákon látható spektrumok összevetésekor kitűnik. 200 °C-on és ennél magasabb hőmérsékleten azonban már itt is megjelennek a hidrodeklórozás termékei. A gázfázisú termékek összetételében különbség mutatkozott a Pt,NaY-FAU mintáétól. Kloroformot nem tudtunk kimutatni, a foszgénre jellemző sáv (1832 és 849 cm⁻¹) intenzitása maximumon megy át, míg a bajuszra emlékeztető CO sávjának intenzitása arányos a hőmérséklettel. A metán, mint végtermék mellett nagy mennyiségű etán keletkezett, amit a 26. ábra „e” spektrumában a 3000 cm⁻¹-nél levő széles sáv (C–H nyújtórezgés) és egy kisebb intenzitású sáv 1500 cm⁻¹-nél (C–H deformációs rezgés) jelzett. A HCl kialakulása csak viszonylag magas hőmérsékleten (200 °C) történik meg. Az alkalmazott hidrogén atmoszféra ellenére kis mennyiségű oxigéntartalmú intermedier (foszgén, CO) is detektálható.

A hordozott Pd és Pt katalizátorokon történő klór-(fluor)-szénhidrogének hidrodehalogénezése különböző módon történik, melynek eredményeként különböző termékösszetételt kapunk. A Pt- és Pd-tartalmú NaY-FAU minták aktivitása és szelektivitása eltérő. A lejátszódó reakciók különböző oxigéntartalmú vegyületeket eredményeznek, mint CO, CO₂, COCl₂, valamint HCl és fém-halogenidek is kialakulnak. A reakció első lépése ebben az esetben a halogéntartalmú szénhidrogén adszorpciója a katalizátor savas centrumain, így fontos a zeolitminta savasságának ismerete. A halogéntartalmú szénhidrogén és főként a Brønsted savas helyek közti kölcsönhatás után párhuzamosan keletkeznek a felületen kémiaiilag kötött részecskék és HCl. A CFC-k lebomlásában kimutatható volt a NaCl és az AlCl₃, mint szervetlen klórtartalmú vegyületek. Az AlCl₃ megjelenése együtt jár a zeolitváz részleges összeomlásával, melynek során hihahelvek iönnnek létre a rácshan. Fov nemrégen született l

26. ábra: 10 Torr CCl₄ 100 Torr H₂-nel történő reakciója ioncserélt, „oxidált-redukált”, Pd,NaY-FAU zeolitmintán - IR gázspektrumok (a) „oxidált” halogénta CCl₄ 25 °C, (b) reakció után 100 °C, (c) 200 °C, (d) 300 °C, (e) 400 °C-on „-Cl

kötés valamint a Cl atom és a nemesfém közti kötés erőssége befolyásolja. Megállapításuk szerint a Pt még inkább nemesfém, mint a Pd, mivel mind a reaktánsok, mind a köztitermékek kötése erőssége kisebb a platina felülethez. A NaY-FAU zeolit hordozott Pt vagy Pd katalizátoron történő klór-(fluor)-szénhidrogének átalakítási mechanizmusa hidrogén jelenlétében nagyon komplex. Ennek oka a Brønsted savas helyek és a fémcentrumok együttes jelenlétében keresendő. A CFC-k könnyen adszorbeálódnak mindkét funkcionális helyhez.

Amikor az adszorpció a Brønsted savas centrumokon valósul meg, akkor a halogénezett molekula lebomlása megtörténhet. A reakciótermékek között HCl és oxigéntartalmú vegyületek jelentkeznek. A HCl a zeolit felületén adszorbeálódik, ezáltal növeli a zeolit savasságát. Az oxigéntartalmú vegyületek megjelenése pedig a zeolitváz részleges vagy teljes összeomlásáról árulkodik. Ez a fajta reakció inkább nevezhető a CFC-k sztöchiometrikus átalakításának, semmint katalitikus konverziójának.

Amennyiben a halogénezett szénhidrogén a fém felületén adszorbeálódik, megtörténik a C–Cl kötés felbomlása. A reakciósebesség nagymértékben függ a fémklaszter tulajdonságától. A kötés disszociációja után a fragmentek adszorpciójának erőssége vagy más szavakkal a klóratomok deszorpciós képessége befolyásolja a további reakciót. A két reakcióút egyike a hidrogén beépülése, melyet deszorpció követ illetve további C–Cl kötések felbomlása a felületi fragmentekben, amely végeredményben szénhidrogének, mint metán, etán vagy etilén kialakulásához vezet. A hidrogén beépülése és a hidrogénezés egyaránt a nemesfém felületén történik meg.

Ami a termékeloszlást illeti, a következő értelmezés tűnik valószínűnek. Mivel a széntetraklorid és a fragmentek közti kötés erőssége nagyobb a Pd centrumokon, mint a Pt klasztereken, így a hidrogén ugyanabba a fragmentbe történő beépülésének a valószínűsége nagyobb Pd-on, mint Pt-n. Következésképpen Pt-tartalmú mintán a fő termék a metán, míg a Pd-tartalmú zeoliton az etán.

6. ÖSSZEFOGLALÁS

Ioncserével és impregnálással készített Pt- és Pd-tartalmú zeolitok előkezelésére és redukálására különböző módszereket alkalmaztunk, valamint piridin adszorpcióval meghatároztuk a Brønsted és Lewis savcentrumok mennyiségét és minőségét.

Megállapítottuk, hogy az oxigénes előkezelést követő hidrogénes redukció adja az optimális eredményt. Az ioncserével készült minták erős Brønsted savas centrumokat tartalmaznak, míg az impregnáltak nem. Mindkét minta csak kis koncentrációban tartalmaz erős Lewis savas centrumokat.

Transzmissziós elektronmikroszkópiával és röntgendiffrakcióval meghatároztuk az ioncserével és impregnálással készített mintákban a redukció után létrejött nemesfém (Pt, Pd) klaszterek méretét. Megállapítottuk, hogy az impregnált mintákban a zeolitkristályok külső felületén, átlagosan ~20 nm átmérőjű, míg az ioncserélt mintákban egyenletes eloszlással, az Y-FAU zeolit nagyüregeiben 2 nm-nél kisebb fém szemcsék keletkeznek. Utóbbi esetben a zeolit kristályossága csökken.

Szilárdfázisú ^{19}F -NMR technikával bizonyítottuk azt a korábbi mechanizmus feltételezést, hogy a freonok (CCl_2F_2 , CHClF_2) és a zeolitok kölcsönhatása során a freonok fluortartalma a zeolit alumíniumjával reagál AlF_3 -ot képezve a zeolitban. Ez a reakció eredményezi a freonok esetében a zeolitok dealuminálódását, miközben a zeolitváz részben vagy teljesen összeomlik. A dealuminálódás és ezzel párhuzamosan a rácsösszeomlás mértéke a Si/Al arány növekedtével a különböző típusú zeolitoknál a FAU>MOR>ZSM-5 sorrendben csökken.

Megállapítottuk, hogy az általunk alkalmazott reakciókörülmények között, hidrogén atmoszférában a Pt,NaY-FAU és a CHClF_2 közötti kölcsönhatásban nem a hidrodeklórozás, hanem a zeolitváz oxigénjével történő reakció volt a domináns, melynek végterméke szén-monoxid. A fém Pt-án adszorbeált CO-ot infravörös spektroszkópián azonosítottuk.

A szén-tetraklorid és a Pt,NaY-FAU zeolit kölcsönhatása során, hidrogén távollétében a korábbi irodalmi adatokkal összhangban foszgén keletkezését tapasztaltuk, ami azt jelzi, hogy az átalakulás nem katalitikus, hanem a reaktáns és a zeolit közötti reakció játszódik le. Hidrogén atmoszférában a hidrodeklórozási reakció főtermékeit (CH_4 , HCl) detektáltuk. Alacsonyabb hőmérsékleteken (100, 200 °C) jelentős mennyiségben detektáltunk kloroformot, melynek köztitermék jellegét az mutatja, hogy a hőmérséklet emelésével mennyisége maximum görbe szerint változik. A hidrogén atmoszféra ellenére alacsonyabb hőmérsékleteken, a jelentős mennyiségű Brønsted savas centrummal rendelkező ioncserélt

Pt,NaY-FAU mintán foszgén is keletkezett. Mivel ugyanezt a Brønsted centrumokat nem tartalmazó, impregnált mintán nem tudtuk kimutatni, ez azt jelenti, hogy a hidrodeklórozási reakció aktív centruma a nemesfém klaszter, míg a zeolittal történő reakcióé a Brønsted savas centrum.

Kétszénatomos klórvegyületek, triklór-etilén és tetraklór-etán Pt-tartalmú zeolitokon történő hidrodeklórozása során döntően etán és HCl keletkezését detektáltuk. Reaktoros kísérleteink tanúsága szerint Co beépítése a Pt mellé csökkentette az etán szelektivitást, míg csak Co-tartalmú zeoliton jelentőssé vált a részleges hidrodeklórozás, ami etil-klorid, diklór-etán és legnagyobb mennyiségben triklór-etán keletkezését eredményezte.

A Pd,NaY-FAU zeoliton a CCl₄ hidrodeklórozása során szintén kimutattuk kis mennyiségben a melléktermék foszgén jelenlétét, viszont a Pt-zeolitos mérések eredményével ellentétben kloroform keletkezését nem és a főtermék nem metán, hanem etán volt és a reakció magasabb hőmérsékleten játszódott le.

Kísérleteink alapján megállapítottuk, hogy a Pt,NaY-FAU és a Pd,NaY-FAU minták aktivitása és szelektivitása különböző. Mivel a Pt „nemesebb” fém a Pd-nál, a szén-tetraklorid és a köztitermékek adszorpciója erősebb a Pd szemcséken, így a hidrogén beépülésének valószínűsége nagyobb Pd-on, mint Pt-án. Ez magyarázza, hogy Pd-on nem keletkezik kloroform és a főtermék metán helyett etán.

7. ANGOL NYELVŰ ÖSSZEFOGLALÁS (ENGLISH SUMMARY)

During the work leading to this dissertation we prepared Pt- and Pd-containing zeolites by the ion-exchange and the incipient wetness methods and fully characterised them with special emphasis on the effects of various pretreatment and reduction methods and the quantitative determination of Brønsted and Lewis acid sites by pyridine adsorption.

Transmission electron microscopy and X-ray diffractometry were applied to determine the size of noble metal (Pt, Pd) clusters formed upon reduction in the zeolite samples of various methods prepared by ion-exchange and impregnation. It was established that for the impregnated samples the metal particles were on the outer surface of zeolite crystals averaging ~20 nm in diameter, while for the ion-exchanged samples they were uniformly dispersed in the large cavity of the zeolite with smaller than 2 nm in diameter. In the latter case the crystallinity of the zeolite decreased.

The earlier mechanistic suggestion that during the interaction between freons (CCl_2F_2 , CHClF_2) and zeolites the fluor content of freons reacts with the aluminium of zeolite forming AlF_3 in the zeolite was proven by solid-state NMR. This reaction resulted in the dealumination of the zeolites, while the zeolite skeleton partially or totally collapsed. The extent of dealumination parallels with the loss in crystallinity and decreases with the increasing Si/Al ratio in the following order: FAU>MOR>ZSM-5.

It was established that in hydrogen atmosphere the interaction between Pt,NaY-FAU and CHClF_2 was not hydrodechlorination but a reaction with the oxygen content of the zeolite serving CO as the final product. CO adsorbed on Pt was identified by infrared spectroscopy.

During the interaction between carbon tetrachloride and Pt,NaY-FAU in the absence of hydrogen we experienced the formation of phosgene in complete agreement with literature data, which shows the reaction is rather stoichiometric than catalytic. In hydrogen atmosphere CH_4 and HCl as main products were detected. At lower temperatures (100 °C and 200 °C) chloroform was obtained in high amount. The amount of this secondary product is shown to go through a maximum with the increase in temperature. In spite of applying hydrogen atmosphere, at lower temperature on the ion-exchanged Pt,NaY-FAU zeolite having considerable amount Brønsted acidic centres phosgene was also formed. We could not observe the same phenomenon on the impregnated samples not having Brønsted centres that means the active centre of hydrodechlorination reaction was the noble metal cluster, while that of the reaction with the zeolite was the Brønsted acid centre.

On Pt-containing zeolites during the hydrodechlorination of trichloroethylene and tetrachloroethane predominantly ethane and HCl were detected. The reactor experiments evidenced that incorporation of Co next to Pt decreased the selectivity of ethane, while on the zeolite containing only Co partial hydrodechlorination occurred resulting in ethyl chloride, dichloroethane and high amount of trichloroethane.

On Pd,NaY-FAU zeolite during the hydrodechlorination of CCl_4 we could also detect the by-product phosgene in low amount, but in contrast with the results obtained on Pt,NaY-FAU chloroform was not detected, the main product was not methane, but ethane and the reaction took place at higher temperature.

On the basis of our experiments it could be established that the activity and selectivity of the Pt,NaY-FAU and the Pd,NaY-FAU samples were different. Since Pt is „more noble” than Pd, the adsorption of carbon tetrachloride and the secondary product are stronger over Pd particles, thus, the probability of hydrogen insertion is higher on Pd than on Pt. It explains well that on the Pd-containing zeolite chloroform was not formed and the main product was ethane instead of methane.

8. FELHASZNÁLT IRODALOM

- [1] K. Weber et al.: US Patent, 5,811,628 (1998)
- [2] Hannus I.: A kémia tanítása 10, 4.sz. 3(202)
- [3] Preisich M.: Vegyipari termékek, Műszaki Könyvkiadó, Budapest (1974)
- [4] World Meteorological Organization, „Scientific Assessment of Ozone Depletion: 1994”, Global Ozone research, Monitoring Project – report No. 37, WMO, Geneva, (1994)
- [5] Kertai Pál: Megelőző orvostan (1999)
- [6] Hannus, Halász, Fejes: Kémiai technológia, JATEPress, Szeged (1990)
- [7] Gábor Dénes: Tudományos, műszaki és társadalmi innovációk, OMIKK (2000)
- [8] Baróti I.: Környezettechnika, Mezőgazda Kiadó, Budapest (2000)
- [9] Wolfner András: Újabb fordulat a DDT történetében, Természet Világa (1996) 38. oldal
- [10] Imre B., Kónya Z., Halász J., Hannus I., Kiricsi I.: C₁-C₂ halogénszármazékok hidrodehalogénezése Pd/Al₂O₃ katalizátor jelenlétében, Proc. 8th Symp. on Anal. and Environ. Prob., p. 226., Szeged (2001)
- [11] M. J. Molina, F. S. Rowland: Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom catalysed destruction of ozone, Nature, 249, 810 (1974)
- [12] Móser M., Pálmai Gy.: A Környezetvédelem alapjai, Tankönyvkiadó, Budapest (1992)
- [13] Környezetvédelmi lexikon, Akadémiai Kiadó, Budapest (1993)
- [14] Mocarelli, P., Seveso: a teaching story, Chemosphere, 43, 391-402 (2001)
- [15] H. Scholz-Muramatsu, M. Eisenbeis et al.: Wasser, Abwasser, 140, 417-423 (1999)
- [16] S. Lesage, S. Brown, K. Millar: Environ. Sci. Technol., 32, 2264-2272 (1998)
- [17] Papp S., R. Kümmel: Környezeti kémia, Tankönyvkiadó, Budapest (1992)
- [18] S. Karmakar, H. L. Greene: J. Catal., 151, 394 (1995)
- [19] G. L. Li, I. Tatsumi, M. Yoshikiko, T. Yusaku: Appl. Catal. B: Env., 239, 9 (1996)
- [20] F. W. Swamer: US Patent 3, 258, 500, DuPont (1996)
- [21] J. D. Scott, M. J. Watson, EP 0502605, ICI (1992)
- [22] J. D. Scott, M. J. Watson: US Patent 5, 281, 568, ICI (1994)
- [23] J. D. Scott, M. J. Watson, G. Ramsbottom: WO 98/10862 (1998)
- [24] H. Kim, H. S. Kim, B.G. Lee, H. Lee, S. Kim: J. Chem. Soc. Chem. Commun. 2383 (1995)

- [25] D. R. Luebke, L. S. Vadlamanti, V. I. Kovalchuk, J. L. d'Itri: *Appl. Catal. B: Env.* 35, 211 (2002)
- [26] P. P. Kulkarni, V. I. Kovalchuk, J. L. d'Itri: *Appl. Catal. B: Env* 36, 299 (2002)
- [27] M. Bonarowska, B. Burda, W. Juszcyk, J. Pielaszek, Z. Kowalczyk, Z. Karpiński: *Appl. Catal. B: Env.* 35, 13 (2001)
- [28] Y. Ukisu, S. Kameoka, T. Miyadera: *Appl. Catal. B: Env.* 27, 97 (2000)
- [29] B. Coq, J. M. Cognion, F. Figueras, D. Tournigant: *J. Catal.* 21, 141 (1993)
- [30] 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)
- [31] W. Juszcyk et al.: *Appl. Catal. A: General* 166, 311 (1998)
- [32] S. Y. Kim, H. C. Choi, O. B. Yanga, K. H. Lee, J. S. Lee, Y. G. Kim: *J. Chem. Soc. Commun.* 2169 (1995)
- [33] J. W. Bae, I. G. Kim, J. S. Lee, K. H. Lee, E. J. Jang: *Appl. Catal. A* 6228 (2002) 1-14
- [34] K. Early, V. I. Kovalchuk, F. Lónyi, S. Desmukh, J. L. d'Itri: *J. Catal.* 182 (1999) 219-227
- [35] S. Karmakar, H. L. Greene: *J. Catal.* 524,148 (1994)
- [36] S. Karmakar, H. L. Greene: *J Catal.* 364, 138 (1992)
- [37] S. Kobayashi, K. Mizuno, S. Kushiya, R. Aizawa, Y. Koinuma, H. Ohuchi: *Ind. Eng. Chem. Res.* 30, 2340 (1991)
- [38] D. J. Wylie, R. P. Cooney, J. M. Seakins, G. J. Miller: *Vibr. Spect.* 245, 9 (1995)
- [39] P. Fejes, I. Hannus, I. Kiricsi: *Zeolites*: 73, 4 (1984)
- [40] B. Sangchakr, T. Hisanaga, K. Tanaka: *Chemosphere Vol 36, Issue 9, (1998)* 1985-1992
- [41] O. Koper, I. Lagadic, K. J. Klabunde: *Chem. Mater.* 9 (1997) 838-848
- [42] J. Burdeniuc, R. H. Crabtree: *Science* 340, 271 (1996)
- [43] R. M. Barrer, M. B. Makki can. *J. Chem.*, 1481, (1964) 42
- [44] C. V. McDaniel, P. K. Maher, *Conf. Mol. Sieves, Soc. of Chem. Ind., London, Monogr.* 186, (1968)
- [45] G. T. Kerr, *J. Phys. Chem.*, 2594, 72, (1968)
- [46] R. Beaumont, D. Barthomeuf, *J. Catal.* 218, 26, (1972)
- [47] G. W. Skeels, D. W. Breck, *Proc. 6th Int. Zeolite Conf., Reno, Nevada, 1983.* p. 87.
- [48] D. W. Breck, H. Blass, G. W. Skeels, *US Pat.* 4, 503, 023
- [49] G. Garrolon, V. Fornés, A. Corma, *Zeolites* 268, 10, (1988)
- [50] H. K. Beyer, I. Belenykaja, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 203, 5, (1980)

- [51] H. K. Beyer, I. Belenykaja, F. Hange, M. Tielen, P. J. Grobet, P. A. Jacobs, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1., 2889, 81, (1985)
- [52] P. Fejes, I. Kiricsi, I. Hannus, A. Kiss, Gy. Schöbel, React. Kinet. Catal. Lett., 14, 46, (1980)
- [53] E. Fermi, Z. Physik, 250, 71, (1931)
- [54] E. M. Stuve, R. J. Madix, B. A. Sexton, Chem. Phys. Lett., 48, 89, (1982)
- [55] I. Hannus, I. Kiricsi, Gy. Tasi, P. Fejes, Appl. Catal., L7, 66, (1990)
- [56] D. E. H. Jones, J. L. Wood, J. Chem. Soc. (A), 1140, (1967)
- [57] J. Varga, Á. Fudala, J. Halász, Gy. Schöbel and I. Kiricsi: Stud. Surf. Sci Catal., 94 (1995) 665.
- [58] G. Engelhardt, D. Michel, High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites, Wiley, Chichester, 1987.
- [59] P. A. Jacobs, Carboniogenic Activity of Zeolites, Elsevier, Amsterdam, 1977, p. 186.
- [60] G. Schultz-Ekloff, N. Jaeger, Catal. Today 3 (1988) 459.
- [61] P. Gallezot, in: H. G. Karge, J. Weitkamp (Eds.), Preparation of Metal Clusters in Zeolites, Molecular Sieves, vol. 3, Springer, Heidelberg, 2002, p. 270.
- [62] P. A. Jacobs, H. K. Beyer, J. Phys. Chem., 83, 1174, (1979)
- [63] Kühl GH (1973) In: Uytterhoven JB (ed) Proc 3rd Int. Conference on Molecular Sieves – Recent Research Reports, Zürich, Switzerland, September 3-7, 1973. University of Leuven Press, Leuven, Belgium, 227. oldal
- [64] Kühl GH (1977) J. Phys. Chem. Solids 38, 1259
- [65] Beran B., Wichterlová B., Karge HG., (1990) J. Phys. Soc. Faraday Trans 86, 3033
- [66] Béla Imre, István Hannus, Imre Kiricsi: J. Mol. Struct. 744-747 (2005) 501-506
- [67] Z. Szabó (Eds.), Contact Catalysis, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1983. p. 130.
- [68] I. Hannus, I. I. Ivannova, Gy. Tasi, I. Kiricsi, J. B. Nagy, Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 101, 199, (1995)
- [69] E. M. Flanigen, H. Khatami, H. A. Szymanski, in Advance in Chemistry Series, R. E. Gould (Ed), American Chemical Society, Washington D.C., 101, 201, (1971)
- [70] Kónya, Z., Hannus, I., Lentz, P., B. Nagy, J., Kiricsi, I.: NATO Science Series: II: Math., Phys. and Chem., Kluwer, 76, 559 (2002)
- [71] E. K. Plyer, W. S. Benedict, J. Res. NBS., 47, 1951, 202
- [72] I. Hannus, Z. Kónya, J. B. Nagy, I. Kiricsi, J. Mol. Struct. 410-411, (1997), 89
- [73] I. Hannus, Z. Kónya, P. Lentz, J. B. Nagy, I. Kiricsi, J. Mol. Struct. 482-483, (1999), 359

- [74] I. Hannus, Z. Kónya, T. Kollár, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, P. Lentz, J. B. Nagy, I. Kiricsi, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 125, (1999), 245
- [75] G. A. Ozin, S. Özkar, D. Stucky, *J. Phys. Chem.*, 7562, 94, (1990)
- [76] M. F. Claydon, N. Sheppard, *Chem. Commun.*, 1431, (1969)
- [77] A. Zecchina, S. Bordiga, G. Spoto, D. Scarano, G. Spanò, F. Geobaldo, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 4863, 92(23), (1996)
- [78] L. Prati, M. Rossi, *Appl. Catal. B* 23, (1999), 135
- [79] V. Dal Santo, C. Dossi, S. Recchia, P. E. Colavita, G. Vlaic, R. Psaro, *J. Mol. Catal. A* 182-183, (2002), 157
- [80] B. Schrader, *Raman/Infrared Atlas of Organic Compounds*, VCH. New York, 1989.
- [81] D. Hadzi, *Pure Appl. Chem.*, 435, 11, (1965)
- [82] R. Somorjai, D. F. Hornig, *J. Phys. Chem.*, 1980, 36, (1962)
- [83] N. Sheppard, „Hydrogen Bonding”, Pergamon, London, 85. oldal, 1959
- [84] J. C. Evans, N. Wright, *Spectrochim. Acta*, 352, 16, (1960)
- [85] J. C. Evans, *Spectrochim. Acta*, 994, 16, (1960)
- [86] A. G. Pelmenchikov, J.H.M.C. von Wolput, J. Jänchen, R. A. van Santen, *J. Phys. Chem.*, 3612, 99, (1995)
- [87] M. Legawiec-Jarzyna, A. Srebowata, W. Juszczuk, Z. Karpinski, *Appl. Catal. A: Gen.* 271, (2004), 61

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Ezúton szeretnék köszönetet mondani mindazoknak, akik nagyban hozzájárultak és lehetővé tették számomra, hogy ez a dolgozat megszülethessen.

Köszönettel tartozom témavezetőimnek, Dr. Halász Jánosnak, Dr. Hannus Istvánnak és Dr. Kiricsi Imrének, akik lehetőséget biztosítottak számomra, hogy Ph.D. ösztöndíjasként bekapcsolódhassak a tudományos életbe. Köszönöm, hogy a munkámat mindig a legnagyobb odafigyeléssel irányították, praktikus tanácsokkal láttak el, a tudományos ismereteket a több éves kutatómunkám során megosztották velem, természettudományos szemléletemet a megfelelő irányba terelték. Köszönöm a feltétlen támogatásukat, a mindvégig töretlen bátorításukat, a hasznos, gyakorlati útmutatásaikat, a hatékony együttműködő készségüket.

Köszönöm Dr. Pálinkó Istvánnak a stilizálási, érzelmezési problémákban és az angol nyelvű megfogalmazásokban a tőle kapott segítséget.

Köszönöm Dr. B.Nagy Jánosnak (Laboratoire de RMN, Faculté Universitaires Notre-Dame de la Paix, Namur, Belgium), hogy lehetővé tette az NMR spektroszkópiai mérések megvalósítását.

Köszönet illeti Asbóth Csabát, aki üvegtechnikai szaktudásával és precíz munkájával hozzájárult a munkámhoz és Bertalan Ákost a röntgendiffraktometriás vizsgálatokban nyújtott segítségéért.

Köszönöm az Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék valamennyi dolgozójának a barátságos, kellemes légkört, valamint mindannyiuk segítőkészségét.

Végül, de nem utolsó sorban szeretnék köszönetet mondani a családomnak a segítségéért, a türelméért, a feltétlen bizalmáért és a kitartásáért. Köszönöm valamennyiüknek, hogy mindvégig mellettem álltak.