

**Módosított ZSM-5 típusú zeolitok vizsgálata és
alkalmazása nitrogén-oxidok átalakításában**

Ph.D. disszertáció

Varga Judit

Témavezető: Dr. Halász János

József Attila Tudományegyetem

Alkalmazott Kémia Tanszék

Szeged

1997

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	1
1.1. A nitrogén-oxidok forrásai	1
1.2. A nitrogén-oxidok károsító hatásai	2
1.3. Az emisszió csökkentését szolgáló eljárások	3
2. Irodalmi előzmények	8
2.1. Zeolitkatalizátorok	8
2.1.1. A zeolitokról általában	8
2.1.2. Zeolitok módosítása ioncserével	10
2.2. A nitrogén-oxidok bontása ZSM-5 katalizátorokon	13
2.2.1. M. Iwamoto és munkatársai által végzett vizsgálatok	13
2.2.2. W. Keith Hall és Pittsburghi Egyetem kutatócsoportjának eredményei	17
2.2.3. M. Shelef és a Ford Motor Co. kutatási-fejlesztési eredményei	19
2.2.4. W.M. H. Sachtler és munkatársainak kutatómunkája	21
2.2.5. A.V. Kucherov és A.A. Slinkin ESR vizsgálatai	23
3. Célkitűzés	26
4. Kísérleti módszerek	27
4.1. Zeolitminták készítése	27
4.1.1. Az alapzeolit szintézise	27
4.1.2. Folyadékfázisú ioncsere	27
4.1.3. Szilárd fázisú ioncsere	27
4.1.4. Alkalmazott reaktánsok	28
4.2. Zeolitminták jellemzésére alkalmazott módszerek	28
4.2.1. BET felületi mérések	28
4.2.2. Röntgendiffrakció	28
4.2.3. Termikus analízis	28
4.2.4. Infravörösspektroszkópia	28
4.2.5. SEM felvételek	29
4.2.6. MAS NMR vizsgálatok	29
4.2.7. ESR vizsgálatok	29

4.2.8. Katalitikus mérések	30
5. Mérési eredmények és értékelésük I.:	
<i>A zeolitok ioncsere módjának összehasonlítása</i>	31
5.1. A zeolitok jellemzése	31
5.1.1. Zeolitok összetétele	31
5.1.2. A módosított zeolitok kristályossága	32
5.1.3. A zeolitminták felületi savassága	34
5.1.4. Termikus analízis	36
5.1.5. Oxidatív és redukzív kezelések hatása	
ESR eredmények	36
5.1.6. SEM felvételek	42
5.2. A szilárd fázisú ioncsere folyamata	42
5.3. Összefoglalás I.	43
6. Mérési eredmények és értékelésük II.:	
<i>A nitrogén-monoxid adszorpció vizsgálata</i>	45
6.1. <i>In situ</i> IR-spektroszkópiás megfigyelések	45
6.2. ESR-spektroszkópiás vizsgálatok	51
6.3. Katalitikus mérések	55
6.4. Összefoglalás II.	60
6.5. Feltételezett reakciómechanizmus	62
7. Summary	64
Appendix	68
Irodalomjegyzék	73

1. Bevezetés

Napjainkra az emberiség egyik legégetőbb feladatává a környezet védelme vált. Az ipari forradalom és a motorizáció következtében robbanásszerűen megnőtt az energiaigény, melynek káros következményei ma már világszerte problémát okoznak. A fenyegető globális felmelegedésért az üvegházhatásban szerepet játszó légköri CO_2 megnövekedett mennyisége tehető felelőssé, a savas esőkért elsősorban a kén-oxidok, de gondot okoznak egyéb szennyezőanyagok (korom, füst, a tökéletlen égés során keletkező CO , szénhidrogének) és a fotokémiai szmog kialakulásában főszerepet játszó nitrogén-oxidok is.

Ez utóbbiaknak hét (alkotóelemeikhez képest termodinamikailag stabil vagy instabil) módosulata ismeretes (NO , NO_2 , N_2O , N_2O_3 , N_2O_4 , N_2O_5 , NO_3), melyek közül az első háromnak van jelentős környezetkárosító szerepe, összefoglalóan ezek jelentik a komplex hatású NO_x szennyeződést.

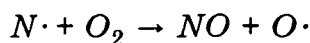
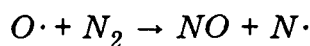
1.1. A nitrogén-oxidok forrásai

Nitrogén-oxidok a természetben is képződnek – villámlás, vulkáni tevékenység során, denitrifikáló baktériumok tevékenysége által, stb. Bizonyos ipari technológiák (szerveskémiai eljárások, üvegipar, salétromsavgyártás) is lehetnek NO_x kibocsátók, melyek helyileg jelentős mennyiségű szennyezést okozhatnak. Légtérbe bocsátásukért azonban döntő mértékben a fosszilis tüzelőanyagok és a biomassa égése (belső égésű motorok, repülőgépek, ipari tüzelőberendezések és hőerőművek) felelős. Éves emissziójukat $35\text{--}58 \cdot 10^{12}$ g-ra becsülték 1988-ban [1].

A szikragyújtású benzinmotorokhoz képest a diesel-motorok a CO és a szénhidrogén emisszió tekintetében "*tisztábbak*"; aldehid, korom, SO_x és NO_x kibocsátásuk azonban lényegesen nagyobb, így az utóbbi években tapasztalható növekvő "*dieselesedés*" nagyobb légköri NO_x terhelést eredményez. A belsőégésű motorok kipufogógázaiban megjelenő NO_x (túlnyomó része, kb. 80%-a NO) eredete szerint háromféle lehet:

Termikus NO_x - magas hőmérsékleten a betáplált levegőben lévő

N_2 és O_2 között lejátszódó reakcióban keletkezik. Zeldovics szerint [2] a mechanizmus a következő lépéseket tartalmazza:



A reakciósebesség a hőmérséklet emelésével nő, belsőégésű motorokban 1500°C-on a termikus NO_x képződés már jelentős mértékű lehet.

Tüzelőanyag NO_x - a tüzelőanyag N -tartalmú vegyületeinek oxidációjával képződik.

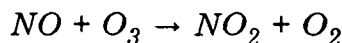
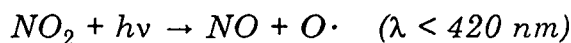
Homogén, illetve heterogén (hamu) oxidációs reakciókban alakulhat ki. A reakció független a lánghőmérséklettől és az oxidálódó szerves vegyület jellegétől. Redukáló lángokban a NO kialakulása visszaszorul.

Indukált NO_x - az átmeneti termékként képződő HCN oxidációja során jön létre.

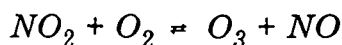
Az előbbivel ellentétben oxigénszegény lángokra jellemző, ugyanakkor képződési sebessége alig függ a hőmérséklettől.

1.2. A nitrogén-oxidok károsító hatásai

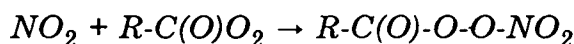
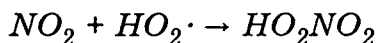
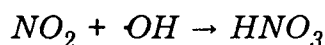
A sztratoszférában lévő nitrogén-oxidok szerepet játszanak az ózonréteg bontásában [3]:



Az atmoszféra alsó rétegeiben viszont épp ózonképző képességükkel okoznak gondot. A "Los Angeles"-típusú oxidáló füstköd akkor alakul ki, ha hőmérsékletinverzió lép fel egy szénhidrogénekkel és nitrogén oxidokkal szennyezett légtér felett, és erős az UV sugárzás. Bár a folyamatról már tudjuk, hogy gyökös láncreakció, pontos mechanizmusa nem ismeretes. A nitrogén-oxidok szerepe valószínűleg a következő bruttó reakció szerint kvázi-egyensúlyi ózonkoncentráció fenntartása [3]:



A NO_2 és az ózon egyéb reakciói során kialakuló aktív gyökök rekombinációja salétromsav, persalétromsav és peroxi-acetil-nitrát (PAN) képződéséhez vezet:



Ezek a kémiaiag agresszív vegyületek száraz vagy nedves kiülepedéssel (savas esők) elhagyhatják az atmoszférát, és így a felszíni vizek és a talaj elsavasodását okozhatják [4].

A nitrogén-oxidok (NO és NO_2) egészségkárosító hatással is bírnak, szemet, nyálkahártyát irritáló vegyületek, hatásukat kis vízoldhatóságuk miatt az egész légzőrendszerre kifejtik. Kötőhártyagyulladást, tüdővizenyőt, súlyosabb esetekben tüdővérzést okozhatnak, károsítják a máj méregtelenítő rendszerét. A nyirokszövetek duzzadását, lépmeagnagyobbodást idézhetnek elő.

1.3. Az emisszió csökkentését szolgáló eljárások

A NO_x kibocsátást csökkentő eljárások (napjaink terminológiájával DENOX-technológiák) két csoportba sorolhatók - az **elsődleges** (vagy közvetlen) eljárások arra irányulnak, hogy a keletkezést gátolják meg, a **másodlagos** (közvetett) módszerek célja a már képződött NO_x mennyiségének redukálása fizikai vagy kémiai eljárásokkal.

Elsődleges eljárások

Ezen módszerek az égés szabályozása köré csoportosíthatók, így vagy az égés körülményeinek, vagy az égetőrendszernek a módosításából állnak. Alapvetően három lehetőséggel számolhatunk: (1) a relatív oxigénkoncentráció csökkentése, (2) a lánghőmérséklet és az égési zónában tartózkodási idő redukálása és (3) a tüzelőanyag nitrogéntartalmának csökkentése. Ide tartoznak a következő eljárások (a teljesség igénye nélkül):

gőz vagy víz injektálása az égéstérbe;

füstgáz recirkuláció;

alacsony levegőfelesleggel történő égetés;

szakaszos égetés;
kazánon belüli redukció (másodlagos üzemanyaggal);
ezek kombinációja.

Másodlagos eljárások

Az előzőekhez képest természetesen költségesebbek a már meglévő szennyezés csökkentésére/eltávolítására irányuló másodlagos DENOX eljárások. A szigorodó környezetvédelmi előírások azonban szükségessé teszik ezek alkalmazását is. Elegáns megoldása lenne a nitrogén-oxidok "megsemmisítésének", ha alkotóelemeikre (N_2 és O_2) bontanánk őket, hisz így a környezetre teljesen ártalmatlan termékeket kapnánk, és termodinamikailag ez az út járható. Míg megfelelő katalizátor nem áll rendelkezésre, addig a gyakorlatban ez az eljárás nem alkalmazható, jelenleg csak többlépéses, bonyolult módszerek eredményesek. A már működő technológiáknak két osztálya van, a nedves és a száraz eljárások.

A **nedves eljárások** nem katalitikusak, kis mennyiségű NO_x ún. "kémiai kimosására" alkalmasak [1]. Előnyük, hogy alkalmazásukkal párhuzamosan el lehet távolítani a nitrogén- és kén-oxidokat, hátrányuk, hogy (1) igazán megfelelő oldószer nem ismeretes - miután a NO vízben nem oldódik, vizes oldatban való abszorpció előtt NO_2 -dá kell oxidálni, ami költséges, és (2) a képződő melléktermékek között nitrátok és nitritek szerepelnek, melyek eltávolítása gondot okoz.

A nedves DENOX eljárásoknak két típusa van: (1) az *oxidációs-redukációs* és a (2) *komplex abszorpciós* módszer. Az első esetén az oxidációt háromféleképpen végezhetik [5]: katalitikusan, gázfázisban ózon vagy klór-dioxid oxidálószerrel, illetve folyadék fázisban $KMnO_4$, $NaClO_2$ vagy HNO_3 segítségével. A nitrogén-dioxid tartalmú gázt utána $NaOH$, NH_3 vagy $Ca(OH)_2$ tartalmú oldatokkal érintkeztetik. Ismeretes három abszorpciós lépésből álló eljárás is. Az első lépésben a kéntelenítést végzik savanyított ammónium-szulfít oldatban. Utána a gáz NO -tartalmát ózonnal oxidálják, majd ammónia-oldatban nyeletik el a képződő NO_2 -ot. Az utolsó mosási folyamatban a maradék ózont és NO_2 -ot nyeletik el az első lépés során képződő oldatban.

A második típusú eljárásban vas(II)etiléndiamin-tetraacetát oldatban

nyeletik el a nitrogén- és kén-oxidokat párhuzamosan. A mellékreakciók (1) a szulfít oxidációja szulfáttá és ditionáttá, (2) a vas(II) átalakulása inaktív *Fe(III)EDTA* komplexszé és (3) a *NO* parciális redukciója nitrogén-kén-tartalmú összetevőkké vagy N_2O -dá.

A száraz **DENOX** eljárások számos előnnyel rendelkeznek - kisebb befektetési költség, egyszerűség, kevesebb hulladék képződése, magasabb NO_x eltávolítási hatások. Az egyik kézenfekvő megoldás az adszorpció lenne, azonban olyan adszorbenst, mely az NO_x -t kellő hatásokkal kötné meg, napjainkig még nem találtak. A vizsgált zeolit molekulaszűrők, szilikagél, aktívszén nem bizonyultak hatásosnak kis adszorpciós kapacitásuk következtében. Tabata és munkatársai [6] ismertetnek egy *Y-Ba-Cu* keverénoxidot, melynek egy molja még oxigén jelenlétében is képes 2,5-3,0 mol *NO*-ot adszorbeálni 573 K-en. Az adszorbeált *NO* 773 K-en kis mennyiségű N_2 -nel deszorbeáltható. Gyakorlati alkalmazása még nem megoldott.

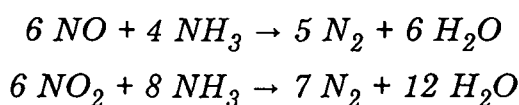
A jelenleg működő megoldások a kilépő gázok NO_x komponenseinek redukcióját alkalmazzák. A redukciós eljárásoknak négy csoportját különböztetjük meg: (1) nemszelektív nemkatalitikus, (2) szelektív nemkatalitikus, (3) nemszelektív katalitikus és (4) szelektív katalitikus.

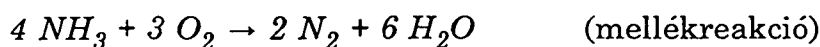
(1) *Nemszelektív nemkatalitikus redukció*

Az eljárás során nagy redukálószer (szénhidrogén) felesleget alkalmaznak. A redukáló ágens először a véggázban lévő oxigént fogyasztja el, utána lép reakcióba a nitrogén-oxidokkal. A folyamat viszonylag magas hőmérsékleten játszódik le, így energiaigényes. A teljes NO_x redukcióhoz jelentős szénhidrogénfelesleg szükséges, így a C_xH_y emisszió további gondot okoz, ezért alkalmazása nem terjedt el széles körben.

(2) *Szelektív nemkatalitikus redukció (SNCR)*

Az *Exxon* által kifejlesztett eljárásban ammóniát használnak redukálószerként, ami preferáltan a nitrogén-oxidokkal reagál, és a homogén gázfázisú reakcióban a nitrogén-oxidokat N_2 -né és vízzé redukálja [7]:



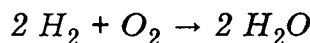
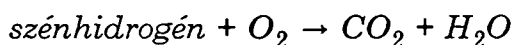
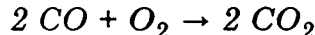


A reakció igen szűk hőmérsékletintervallumban megy végbe optimálisan (850-1050°C), és aránylag magas NH_3/NO_x arányt igényel, ami további gondokat okozhat (ammónia emisszió, sóképződés). Az eljárás nem alkalmas mozgó források esetén, hisz az ammónia tárolása és adagolása nehezen megoldható, valamint széntüzelésű erőművekben, mert a szálló hamu adszorbeálhatja az ammóniát.

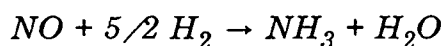
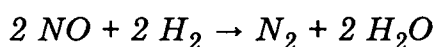
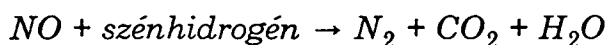
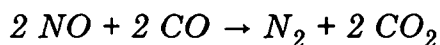
(3) *Nemszelektív katalitikus redukció*

Az NSCR módszer főként gépjárművekben alkalmazott eljárás. Az ún. háromutas katalitikus konverterben használatos katalizátor-átalában-kerámiából készített monolitvázon rögzített hordozót tartalmaz, s azon katalitikus hatású komponenseket (*Pt*, *Rh*, *Pd*). Sztöchiometrikus levegő/üzemanyag keverék aránynál, 400-600°C közötti hőmérsékleten alakítja át a három (fő)szennyező komponenst (CO , maradék szénhidrogének és NO_x) a következő bruttó egyenletek szerint:

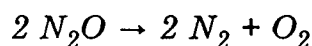
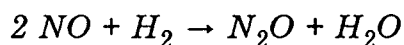
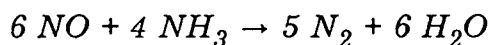
oxidáció (*Pt* és *Pd*):



NO redukció (*Rh*):



kisebbséggel játszódó reakciók:

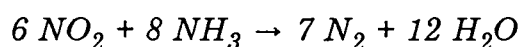
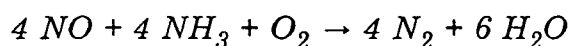


Az eljárás alkalmazásakor problémát okoz, ha a levegő/benzin arány eltér a sztöchiometrikustól: az újabb motorkonstrukciók által kedvelt "szegény" keverék (levegőfelesleg) alkalmazása a NO_x redukciót meredeken csök-

kenti, "dús" keverék esetén pedig az oxidációs reakciók hatásfoka csökken. A nemesfémek alkalmazása költségessé teszi, ezek visszanyerése még nem megoldott, s újabb megfigyelések szerint légkörbe jutásuk egészségkárosító hatással bír. További kutatások folynak a katalizátor, a hordozó fejlesztésére, a hidegperiódus hatásának csökkentésére (a katalizátorrendszer elektromos előmelegítése, a katalitikus konverter motorközei elhelyezése, indító-katalizátor alkalmazása, szénhidrogén tárolás a hidegindítás alatt, stb). Napjaink fejlesztésének kulcskérdése a katalizátor élettartamának, a szennyezőkkel szembeni ellenállásának növelése is.

(4) *Szelektív katalitikus redukció (SCR)*

Ebben a reakcióban a nitrogén-oxidokat ammóniával alakítják nitrogénné és vízzé 150-450°C hőmérséklettartományban alkalmas katalizátor felületén. Az ammóniával ellentétben a további vizsgált redukálószer (CO, H₂, CH₄, szénhidrogének) nem szelektívek, először a füstgázban jelenlévő O₂-nel reagálnak el. Katalizátorként hordozós nemesfémeket, keverékokidokat vagy módosított zeolitokat alkalmaznak. A hordozós vanádium-oxid (főként a vanádium-oxid - titán-oxid) katalizátor nagy aktivitással rendelkezik a következő bruttó egyenletekkel leírható reakciókban:



További előnye ennek a katalizátornak, hogy SO₂-dal szemben ellenálló. Az elégséges 0,6-0,9 NH₃/NO_x molarány következtében az ammónia emisszió csak 1-5 ppm. Hátrányt jelent, hogy a rendszernek három eleme van (megfelelő reaktorban elhelyezett katalizátor, ammónia injektor rendszer és ammónia tároló egység), amely működtetését bonyolulttá teszi.

A kémiai módszerek rövid ismertetéséből is megállapítható, hogy a jelenleg alkalmazott eljárások fejlesztése feltétlenül szükséges, amihez első sorban a katalizátorok szerepének tisztázása, tulajdonságainak felderítése és erre alapozott módosítása vezethet el. Értekezésemben ennek a nagy témának egy részletével, nevezetesen a nitrogén-oxidok ZSM-5 típusú zeolit-katalizátorokon történő bontásának és redukciójának lehetőségeivel foglalkozom.

2. Irodalmi előzmények

A nitrogén-oxidok környezetkárosító hatásának csökkentésére a Bevezetésben említett módszerek közül a katalitikus redukció mellett a katalitikus bontás lehet igazán hatásos, ha az adott körülmények között optimális aktivitású és stabilitású katalizátor áll rendelkezésre. A feladat nagyságát és a téma jelentőségét jól érzékelteti, hogy a 90-es években megjelent ilyen tárgyú közlemények száma ezres nagyságrendű. A rendelkezésre álló irodalom teljeskörű feldolgozása jelentősen meghaladná az értekezés kereteit, ezért azt az eljárást követtem, hogy a zeolitok rövid általános ismertetése, az átmenetifém-ionok bevitelére alkalmas eljárások bemutatását követően a legjelentősebb kutatócsoportok eredményeit kiemelve és köréjük csoportosítva mutatom be a nitrogén-oxidok katalitikus átalakításának meghatározó ismereteit.

2.1 Zeolitkatalizátorok

2.1.1 A zeolitokról általában

A zeolit szót a svéd Cronstedt alkotta 1756-ban a görög ζεω ("forró, habzó") és λιθος ("kő") szóból. Olyan szilárd anyagot jelölt, amely a kristályhidrátokkal ellentétben szerkezetkárosodás nélkül ad le és vesz fel vizet [9].

Ma zeolitoknak az olyan természetes vagy mesterséges kristályos alumínium-hidroszilikátokat nevezzük, melyeket közös oxigéneken keresztül kapcsolódó SiO_4 -tetraéderek és az őket izomorf módon helyettesítő AlO_4 -tetraéderek építenek fel úgy, hogy szerkezetük molekuláris méretű üregek és ezeket összekötő csatornák szabályos rendszere [10]. Az izomorf helyettesítés során a rácsban kialakuló negatív töltésfelesleget valamilyen kation (M) kompenzálja. Általános képletük:

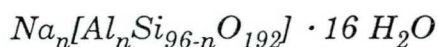


ahol x és y az elemi cellában lévő Al illetve Si atomok száma, n pedig a töltéskompenzáló kation töltése. A zeolitok egyik meghatározó paramétere a modulus ($y/x=Si/Al$ arány), ami szerkezettől függően változatos szám lehet,

minimális értéke a Loewenstein szabály értelmében (miszerint két AlO_4 -tetraéder nem kapcsolódhat közvetlenül, csak SiO_4 -tetraédereken keresztül [11]) egy.

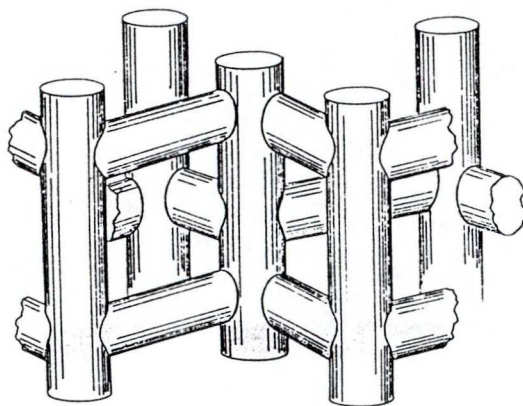
Először Barrer alkalmazott dehidratált zeolitot (ásványi kabazitot) molekulaszűrő adszorbensként 1945-ben, rámutatva ezzel a zeolitok felhasználásának lehetőségére [12]. Az 1950-es években indult meg a zeolitok nagyipari előállítása. Ekkor szintetizáltak az A- és X-típusú zeolitot is, melyek ioncsere tulajdonságaik következtében ma már nagy jelentőséggel bírnak (pl. mosószergyártás). Az Y-zeolit krakk-katalizátorként vált jelentősé. Jelenleg 36 féle természetes és több száz szintetikus zeolitszerkezetet ismerünk.

A közepes pórusméretű ZSM-5 típusú zeolitot a MOBIL cégnél fejlesztették ki a 60-as évek közepén, természetben nem található megfelelője. Összegképlete:

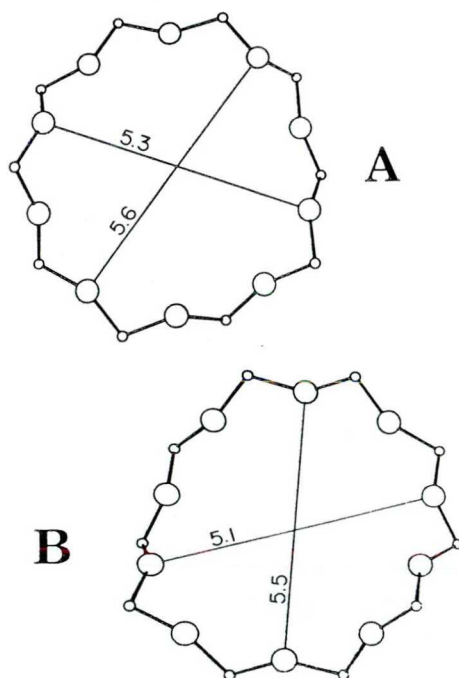


ahol n kisebb mint 27 (szélsőséges esetben akár 0 is lehet). Háromdimenziós szerkezetét (1. ábra [14]) úgy származtathatjuk, hogy két csatornarendszer kereszteződését vesszük. Az egyik cső (szinuszos vagy cikk-cakkos) a $[001]$, a másik (egyenes) a $[010]$ lappal halad párhuzamosan. A csatornák keresztmetszete 10 T-atomot tartalmazó gyűrű, melyek átmérője $0,53 \times 0,56$ nm illetve $0,51 \times 0,55$ nm (2. ábra [13]).

Mint a zeolitokban általában, a ZSM-5 típusúban is különböző aktív helyek működhetnek katalitikus aktivitású centrumokként:



1. ábra A ZSM-5 zeolit szerkezete



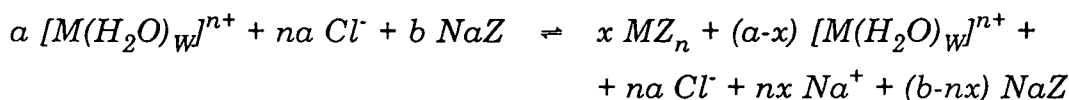
2. ábra A ZSM-5 csatornáinak metszete a $[010]$ (A) és $[100]$ (B) lapokkal párhuzamosan

- (1) Brönsted savas centrumok, melyek elsősorban ionos mechanizmusú reakciókat katalizálnak
- (2) ioncsere pozícióban elhelyezkedő többértékű-fémionok, melyek savkatalizált reakciókban aktívak
- (3) ioncsere pozícióban elhelyezkedő átmenetifém-ionok, melyek redox tulajdonságúak
- (4) savcentrumok mellett nagydiszperzitású fémek zeolithordozón stabilizálva általában bifunkciós katalizátorok

Hatékony katalizátor fejlesztésekor kifizetődő eljárás egy meglévő, stabil váz molekuláris méretű üregeiben kialakítani aktív helyeket. Szabályozható mikropórusaikkal a zeolitok rendkívül ígéretes anyagok.

2.1.2. Zeolitok módosítása ioncserével

A zeolitkatalizátorokra jellemző aktív helyek kialakításának legrégebb óta alkalmazott módja a folyadékfázisú vagy hagyományos ioncsere. Az eljárás során a zeolit Na -formájának meghatározott mennyiségét kevertetik a becserélendő iont tartalmazó oldatban szobahőmérsékleten vagy magasabb hőmérsékleten, meghatározott ideig. A feltételezett reakció a következő [15]:



ahol, az egyszerűség kedvéért, a becserélendő M (n -töltésű) ion kloridja szerepel, Z pedig egyszeres töltésű zeolitfragmentum. Miután az egyensúly általában nincs eltolódva a jobb oldalra, az ioncsere hatékonyságának növelésére célszerű a szilárd anyagot elválasztani, és a folyamatot megismételni. Iwamoto és munkatársai előállítottak már ezzel a módszerrel 143% ioncserefokú Cu -ZSM-5 zeolitot is [38]. Ez azért különleges, mert elvileg 100% a felső korlát. Miután az ioncserefokot úgy számítják (Iwamoto és munkatársai javaslatára), hogy minden becserélt fémionra annyi lecserélt Na -iont számítanak, amely az ion töltésszámával megegyezik, elérhető 100%-nál nagyobb ioncsere Cu^{2+} helyett például $Cu(OH)^+$ töltéskompenzáló komplexet feltételezve.

Ez az eljárás azonban épp a legérdekesebb többvegyértékű átmeneti-

fém-ionok zeolitüregbe juttatására nem alkalmas. A legtöbb átmenetifém-ion ugyanis erősen szolvatált, és szolvátburka meggátolja bejutását a szűk zeolitcsatornába.

A fémionok bevitelének egy "sajátos ioncseremódja" az ún. impregnálás. A zeolitot a becserélendő ion sójának oldatával keverik el, majd alacsony nyomáson elpárologtatják a vizet (oldószert). A száraz mintát általában oxidatív körülmények között, magas hőmérsékleten kalcinálják [16,17].

A nagy *Si*-tartalmú zeolitok hőstabilitása megengedi a kationok topokémiai reakciók útján történő becserélését. Már a 70-es évek elején születtek megfigyelések sók és *H*-formájú zeolitok közötti szilárd fázisú reakcióra. Rabo és munkatársai [18] azt tapasztalták, hogy a protonnal rendelkező *Na*-, *Ca*-, *La*-*Y* zeolitot *NaCl*-dal reagáltatva 575-675 K-en *HCl* szabadul fel. Infravörösspektroszkópiás mérésekkel igazolták, hogy a folyamat során eliminálódtak a savas *OH*-csoportok, melyek aktívak a butén izomerációs reakciókban.

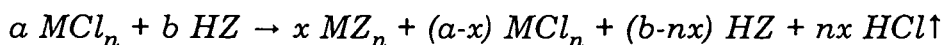
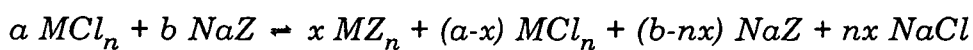
Körülbelül ugyanebben az időben juttatott Clearfield és csoportja Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} és Cr^{3+} ionokat (kloridjaikból) *H*-formájú *A*, *X* illetve *Y* zeolitokba [19]. A felszabaduló *HCl* kimutatásával igazolták a só és a savas *OH*-csoportok között lezajló reakciót, ESR felvételekkel az ionok beépülését.

A szilárd fázisú ioncsere szisztematikus vizsgálata csak a 80-as évek közepén indult meg. A Slinkin vezette kutatócsoport nagy *Si*-tartalmú szerkezetek (mordenit, *ZSM*-5) és többvegyértékű átmenetifém-ionok (V^{5+} , Mo^{5+} , Cr^{6+}) reakcióit vizsgálta ESR technika segítségével [20-25]. Karge és Beyer *H*- vagy NH_4^+ -formájú *Y* és *ZSM*-5 zeolitokat alkáli-halidokkal (később alkáliföldfém- és ritkaföldfém-halidokkal is) reagáltatott [25-28]. Bifunkciós katalizátort is elő tudtak állítani ezzel a módszerrel.

Szilárd fázisú ioncsere során a zeolitport a becserélendő fém valamely szilárd halmazállapotú sójával vagy oxidjával reagáltatják. Kulcskérdés a minél homogénebb keverék elkészítése. Ez elérhető például a keverék erőteljes mechanikai keverésével, őrlésével, vagy olyan esetekben, mikor a túl intenzív behatás rongálhatja a pórusszerkezetet, szuszpenzió készítésével egy könnyen eltávolítható oldószer (pl. hexán) segítségével. A jól elegyített keve-

réket 525-873 K-en hevítik levegőn, inert gáz atmoszférában vagy vákuumban. A tapasztalatok szerint néhány óra elegendő a maximális ioncserefok eléréséhez.

Bár a folyamat mechanizmusa még nem teljesen tisztázott, bizonyítható, hogy a következő reakciók játszódhatnak le attól függően, hogy a zeolit *Na*- vagy *H*-formájából indulunk ki (az egyszerűség kedvéért itt is a becserélendő fém kloridja szerepel) [15]:



Karge és Beyer a *NaCl/H-ZSM-5* szilárd fázisú reakcióját tanulmányozva a következő megállapításokra jutott: (1) a reakció magas hőmérsékleten (723 K) játszódik le, (2) a savas mellett a szilanolos *OH*-csoportok is részt vesznek benne, (3) míg a savas *OH*-kal lejátszódó ioncsere irreverzibilis, a szilanolos *OH*-csoportokból képződő $\text{Na}^+ \text{O}^-\text{Si} \equiv$ csoportok elhidrolizálhatók, (4) a képződő *HCl* nem okoz rácsszerkezeti változást [28].

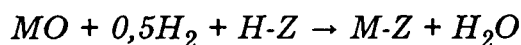
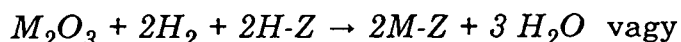
Ismeretesekek módosított szilárd fázisú ioncsere eljárások is: (1) érintkezés-indukált, (2) gőz-fázis közreműködésű és (3) redukzív szilárd fázisú ioncsere.

(1) Fyfe és munkatársai azt állították [29], hogy *Li-A* és *Na-A* zeolitkristályok szobahőmérsékletű összekeverése során megtörtént az ioncsere. ^{29}Si MAS NMR, majd később ^{23}Na MAS NMR mérésekkel is igazolták állításukat. A reakcióban fontos szerepe van a mintában jelenlévő adszorbeált víznek, ugyanis vízmentes körülmények között nincs ioncsere. Utóbb hasonló folyamatot észleltek *Li-A/Na-Y*, *CaCl₂/Na-Y*, *LaCl₃/Na-Y* és egyéb keverékek esetén is [15].

(2) Wang és munkatársai [30] vízgőz jelenlétében tudták végrehajtani az ioncserét a *MoO₃* és *H,Na-Y* zeolit között, ami vízmentes körülmények között nem valósítható meg. A szerzők szerint az adott feltételek mellett molibdenil-ion képződött és reagált a zeolit *OH*-csoportjaival. Ismeretesekek olyan adatok, melyek bizonyítják, hogy vízgőz jelenlétében Ag^0 , Cu^0 és Pd^0 is képes volt becserélődni *Y*-zeolitba [31,32].

(3) Kanazirev és munkatársai végeztek szilárd fázisú ioncserét redukzív körülmények között (*H₂* jelenlétében) [33,34]. *H-ZSM-5* zeolit és *Ga₂O₃*

In_2O_3 vagy CuO keverékét reagáltatták. A következő reakciók játszódtak le:



ahol Z egyszeres negatív töltésű zeolitfragmentum, M (a redukció előtt) két- vagy háromvegyértékű fém.

2.2. A nitrogén-oxidok bontása ZSM-5 katalizátorokon

2.2.1. M. Iwamoto és munkatársai által végzett vizsgálatok

A nagaszaki egyetem kutatócsoportját és különösen Iwamoto professzort az NO redukciót és bomlást tanulmányozók táborában a Cu -ZSM-5 katalizátor "atyjaként" tartják számon, mivel ők számoltak be először ezen zeolit kivételesen nagy katalitikus aktivitásáról.

Széleskörű kezdeti vizsgálataik során [35–38] többféle anyagot teszteltek a nitrogén-oxid bontási reakcióban úgy a zeolitszerkezet (X -, Y -, L -típusú zeolitok, ferrierit, ZSM-5), mint az ioncsere során bevitt ionok, továbbá azok ioncserefoka szerint. A Cu -ZSM-5-ön kívül csak a Co -ZSM-5 mutatott tartós aktivitást, de ennek mértéke igen csekély volt; a többi minta gyorsan deaktiválódott.

A vizsgálatok kiindulópontját számukra oxigén TPD-s kísérletek jelentették [39,40]. Cu - Y típusú zeolit esetén öt adszorpciós állapotot azonosítottak (ezek Na - ill. H -zeolit esetén nem voltak észlelhetők), melyek Cu -ZSM-5 minta esetén is jelentkeztek. A 40 és 80°C-nál kapott csúcsok identifikálása azonban kérdéses, jóllehet arányosak az S_I illetve S_{II} pozíciókban elhelyezkedő Cu^{2+} mennyiségével. Alacsony deszorpciós hőmérsékletük miatt azonban nem tartották valószínűnek, hogy az oxigén közvetlenül ezen ionokhoz kötődik. Vadrine és munkatársai [41] szuperoxid O_2^- -ként identifikálták, aminek viszont a csúcsok kis mérete mond ellent. Iwamoto szerint ezek valószínűleg zeolitvázon kötődő molekuláris oxigén deszorpciójából származnak. 320 és 470°C-nál kapták az S_{II} és S_{III} pozíciójú Cu^{2+} -ionon adszorbeált molekuláris oxigén jelét, és 550°C-nál az "extraframework" oxigénatomokét,

melyek S_1 pozíciójú Cu^{2+} ionokhoz kötődve helyezkedtek el.

A nitrogén-oxidok reakciójában a *Cu-ZSM-5* katalitikus tulajdonságait több oldalról tanulmányozták [37,38,40,42]. Folyamatos állóágyas reaktorban azt tapasztalták, hogy a működési idővel növekedett mind a *NO* konverzió, mind az N_2 és O_2 képződés mértéke, majd kb. 6 óra elteltével a rendszer elérte a stacionárius állapotot, és az aktivitás 30 óra múlva sem csökkent. A képződő N_2 és O_2 mennyisége közti különbséget véleményük szerint az O_2 és az elreagálatlan *NO* homogén reakciója okozza. A folyamat során N_2O -ot is detektáltak a gázfázisban, melynek mennyisége - köztitermékekre jellemző módon - először nőtt, majd csökkent és teljesen eltűnt.

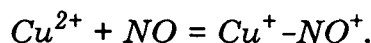
Zeolit jelenléte nélkül sem O_2 , sem N_2 képződést nem tapasztaltak, ami a folyamat katalitikus voltát bizonyítja. A reakció hőmérsékletével a konverzió először nőtt, aztán maximumon áthaladva csökkent. Maximális aktivitást 823–873 K között mértek. Véleményük szerint magasabb hőmérsékleteken a katalitikus aktivitás csökkenéséért nem a katalizátor dezaktiválódása felelős, hanem elképzelhető, hogy az aktív helyek szerkezete és/vagy az *NO* adszorpciós képesség változik. A tartózkodási idő is növelte a konverziót, de már $1,0 \text{ g} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^{-3}$ -nál is 90% feletti volt. A nitrogén-monoxid parciális nyomásával is növekszik a konverzió, amiből arra következtettek, hogy a sebességmeghatározó lépés az aktív centrumokon adszorbeált két *NO* molekula reakciója lehet.

A katalitikus aktivitás az ioncserefokkal S-görbét ad, a gyors növekedés kb. 50%-os ioncserénél kezdődik. A jelenségre a szerzők véleménye szerint két magyarázat adható: vagy kettő (illetve több) típusú ioncserepozíció található a zeolitban, melyek közül az egyik könnyen cserélhető, de katalitikusan kevésbé aktív; vagy az aktív helyek együttműködésére van szükség a nitrogén-oxid bontásához. Azokban a zeolitmintákban, ahol az ioncserefok meghaladta a 100%-ot, a többlet réz hatásosnak bizonyult a bomlási folyamatban [38,42].

Vizsgálták a reaktortérben jelenlévő gázoknak a katalitikus működésre gyakorolt hatását is. Elsősorban azok a komponensek érdekesek, amelyek a füstgázokban előfordulnak [40,42]. CO_2 hozzáadása nem, víz jelenléte reverzibilis módon csökkentette a katalitikus aktivitást. *CO* adszorpció esetén

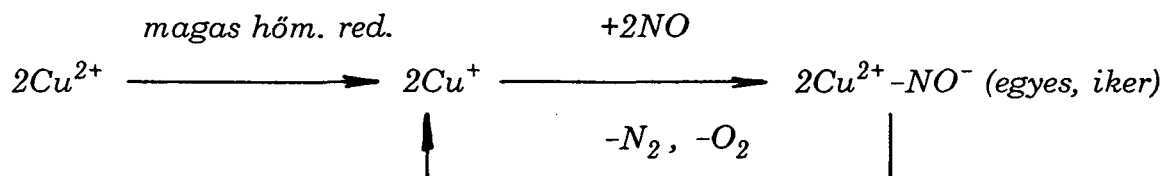
az infravörösspektrumban megjelent 2154 cm^{-1} -nél a $\text{Cu}^+\text{-CO}$ speciesz jele, mely segítségével meghatározható volt a zeolit relatív Cu^+ -tartalma (40%). Az oxigén hatása összetettebb, függ a zeolitstruktúrától, az ioncserefoktól (a fémiontöbblet - a 100%-nál nagyobb ioncserefokú mintákban - nagyobb O_2 túrést eredményez), illetve az O_2 NO -hoz viszonyított parciális nyomásától. A kén-dioxid teljesen megmérgezi a katalizátort, deszorpció után azonban az aktivitás visszaállítható. Valószínű, hogy a SO_2 versenyez a NO -dal az adszorpciós helyekért.

Infravörösspektroszkópiás mérésekkel is követték a reakciót szobahőmérsékleten [43,44] és megállapították, hogy a NO három formában adszorbeálódik: NO^+ (1906 cm^{-1}), NO^- (1813 cm^{-1}) illetve $(\text{NO})_2^-$ (1827 és 1734 cm^{-1}), melyek közül az anionok felületi koncentrációja idővel csökkent (s közben N_2 és N_2O jelent meg a gáztérben), míg a kationé nőtt. Egy óra múlva az anionok jele eltűnt, a kationé állandó maradt. Ezek alapján úgy gondolták, hogy az előkezelés alatt képződött Cu^+ -ionok a NO bomlásból származó oxigén által Cu^{2+} -vé oxidálódtak, így képezve adszorpciós centrumokat:



Ez az adszorbeált NO^+ szobahőmérsékleten végzett vákuumkezeléssel nem távolítható el. Izotópjelöléssel végzett méréseikkel igazolták a dinitrozil specieszek létét, s lemérték a köztük lévő kötőszöveget (103°). 2238 cm^{-1} -nél azonosították a N_2O , 2125 cm^{-1} -nél a NO_2^+ jelét, az 1964 cm^{-1} -es maximummal rendelkező csúcsát nem tudták. Az előkezelések is hatással voltak a NO adszorpcióra. Véleményük szerint a $\text{Cu}^{2+}\text{-NO}^-$ és $\text{Cu}^{2+}\text{-(NO)}_2^-$ felületi képződmények kialakulásához szükség van Cu^+ -ionokra, mert ezek donálják az elektront a NO molekuláknak ($\text{Cu}^+ + \text{NO} = \text{Cu}^{2+} - \text{NO}^-$).

Mindezekből a következő reakcióciklusra következtek:



A katalizátor aktiválása magas hőmérsékletű redukcióval történik, ilyenkor egy réz(II)-ionpár lead egy O^{2-} -iont. Az így kialakuló Cu^+ helyekre

részlegesen redukálódva adszorbeálódik egy-egy NO molekula miközben az aktív helyek oxidálódnak. Az átmeneti dinitrozil komplex átalakulása révén képződő N_2 és O_2 távozása után Cu^+ -ionok maradnak a zeolitrácsban, újabb ciklus indulását biztosítva.

Részletesen vizsgálták a Cu -ZSM-5 katalizátorok hatását az NO_x redukciójára is. A számításba jöhető redukálószerkeket két csoportba osztották: szelektív (pl. C_2H_4 , C_3H_8 , C_4H_8 és C_3H_8) és nem-szelektív (H_2 , CO , CH_4 és C_2H_6). Az első csoport esetében az oxigén jelenléte alapvető volt a reakcióhoz, a második csoportnál a helyzet épp ellenkező volt, az oxigén meggátolta a reakciót, így pl. a CO oxigén jelenlétében nem hatásos.

Mindezek alapján a Cu -ZSM-5 nitrogén-oxid átalakító aktivitását a következő tényezőknek tulajdonítják: (1) a rézionok jelenléte a zeolitban, kiegészítve azzal, hogy a zeolit ioncsere tulajdonságai folytán a réz atomosan diszpergált állapotban van, szegregációja a zeolit rácsszerkezete miatt gátolt, (2) a keletkező oxigén nem képez sem oxidokat, sem erősen kötődő adszorpciós komplexeket, így már viszonylag alacsony hőmérsékleten is könnyen deszorbeálódik, (3) a Cu^{2+} redukciója Cu^+ -ná nehezebben megy végbe, mint a platina fémeknél, de a többi átmenetifémnél könnyebben, és a Cu^+ -ion viszonylagos stabilitása reverzibilis $Cu(II) \rightleftharpoons Cu(I)$ redoxiátmenetet tesz lehetővé, (4) mely átmenet a H -ZSM-5 struktúrájú zeolit sajátossága, és különbözik mind az egyéb hordozókon, mind a vizes fázisban tapasztaltaktól. Az aktív centrumok, a Cu^+ -ionok, az adszorbeált NO^- és/vagy $(NO)_2^-$ az átmeneti termékek, és a reakcióciklus 573 K felett valósítható meg, ahol a képződő oxigén már képes deszorbeálódni az aktív helyekről, folyamatossá téve a katalizátor működését.

További vizsgálataik során tanulmányozták a kettős ioncsere hatását az eténnel végbemenő NO redukciós reakcióban oxigén jelenlétében [5]. Az alkáliföld- (Ca^{2+} , Sr^{2+}) és átmenetifém- (Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) ionok jelenléte a rézionok mellett növelte a maximális aktivitást, illetve a hatásos hőmérsékletintervallumot. A hatás szerintük onnan ered, hogy a társ-kation megnöveli a főreakció szelektivitását.

2.2.2. W. Keith Hall és a Pittsburghi Egyetem kutatócsoportjának eredményei

A *Cu-ZSM-5* katalizátor aktivitásának felderítését, valamint az *NO* bomlás mechanizmusának értelmezését célul tűző vizsgálataik során infravörösspektroszkópiás módszert alkalmaztak, és három jellemző frekvenciaintervallumra fordítottak különös figyelmet: $560\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ a dupla hatos gyűrű rezgésének tartományára, $780\text{--}825\text{ cm}^{-1}$ a tetraéderek közötti T-O vibrációkra, és 905 cm^{-1} (935) körül a rácson kívüli oxigén rezgésére (jellemzően redukcióra eltűnik, oxidációra újra megjelenik) [45].

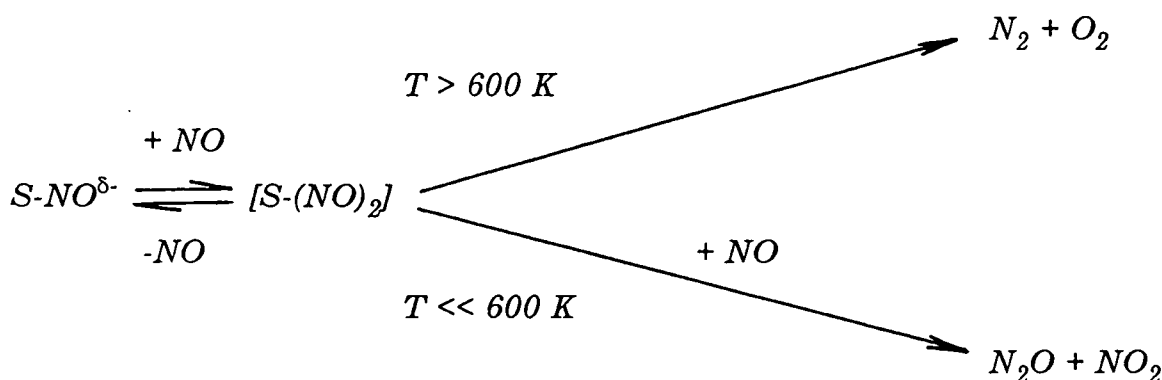
Az *OH*-rezgések tartományában 3745 cm^{-1} -nél található az invariáns, mindenhol megtalálható *Si-OH* rezgés, 3645 cm^{-1} -nél a Brönsted savas *OH* csúcsok, 3550 és 3675 cm^{-1} -nél a *CuOH* (*CuOH*⁺) rezgések jelei. Megállapították, hogy *Cu-ZSM-5* esetében az alumíniumok közötti nagy távolság következtében a töltéskompenzációban redukálható réz-oxigén alakulatok (*Cu*²⁺-*O-Cu*²⁺, *Cu*²⁺*O*⁻, illetve *Cu*²⁺*O*₂⁻) vesznek részt.

Egymást követő redukcióból és oxidációból álló ciklusokat alkalmazva azt tapasztalták, hogy nem következik be irreverzibilis struktúrális változás [45,46]. Ez ellentétben áll Jacobs és Beyer elképzeléseivel [47], akik leírták, hogy redukció közben oxigén távozik a rácsból, s ez az oxigénhiány a későbbiekben dealuminálódáshoz vezet. Valyon és Hall NMR mérések alapján kimutatták, hogy ennek valószínűsége kicsi, vizsgálataik szerint ugyanis a ciklusok alatt nem képződik a dealuminálódásra jellemző oktaéderes alumínium [48,49].

Ugyancsak ezen mérésorozat közben figyelték meg, hogy az összes réznek csak kb. 20%-a képes autoredukcióra (500°C , *He* áram), de az *O*₂-es oxidációval sem tűnik el az összes *Cu*⁺ [50,51].

A nitrogén-oxid bomlás kinetikáját vizsgálva úgy találták, hogy a sebesség elsőrendű az *NO* nyomással [50,52]. Az infravörösspektrumban azonosították az adszorbeált *N*₂*O* jelét 2240 cm^{-1} -nél, a *NO*₂-ét 2125 cm^{-1} -nél; a felületen kötött *NO*^{δ+} ($1895\text{--}1910\text{ cm}^{-1}$), *NO*^{δ-} ($1810\text{--}1815\text{ cm}^{-1}$), dinitrozil (1733 és 1824 cm^{-1}), nitrito-, nitráto-komplexek csúcsait, és egy csúcsot 2295 cm^{-1} -nél, mely véleményük szerint vagy adszorbeált *N*₂, vagy szuperoxid je-

le (ez utóbbi feltételezést azonban nagymértékben megkérdőjelezi, hogy az ESR spektrumon nem található szuperoxidra jellemző jel). Véleményük szerint a hőmérséklettől függően kétféle reakció játszódik le: alacsonyabb hőmérsékleten a NO diszproporcionálódik (N_2O és NO_2 képződés), 600 K-nél magasabb hőmérsékleten elbomlik [52]. A nitrogén-monoxid bomlás a következő módon megy végbe: a NO adszorbeálódik az izolált Cu^+ helyeken mononitrozil átmeneti felületi adszorbeátumot képezve, majd újabb NO adszorpciójával *gem*-dinitrozillá alakul. Ennek bomlásából N_2O képződik, hátrahagyva egy oxigént [53].



Vizsgálataik során különös figyelmet fordítottak az oxigén szerepének tisztázására [54,55]. Elképzelésük szerint az atomosan kötött ELO (extra-lattice oxygen - rácsközi oxigén, nem része a zeolitrácsnak) az oxidoknál tapasztaltakhoz hasonlóan viselkedik, ahol is az oxid felszín dinamikus mozgásban van (kvázifolyadék). Izotópjelzéses vizsgálatok ($^{15}N^{18}O$) eredményeként megállapították, hogy a reagálatlan NO oxigénje is teljes cserében vesz részt a zeolitrács oxigénjével 0,25 s-os tartózkodási idő alatt.

Véleményük szerint a $Cu^{2+} \rightarrow Cu^+$ autoredukció és az O_2 kibocsátás 573 K felett egyidőben lejátszódó folyamat. Itt érdemes megemlíteni, hogy von Balmoos megfigyelései szerint [103] a felületi OH -kon keresztül (*Na-ZSM-5*-ön is) is végbemegy az oxigéncsere, nem feltétlenül szükséges a rézionok jelenléte.

Megfigyeléseiket összegezve Hall és munkatársai megalkották a nitrogén-oxidok bomlását értelmező ún. "porthole" modellt, mely szerint a NO bomlásból származó oxigén oxidion-hiány helyeken, vagyis a katalizátor re-

dukált kation centrumain kötődik meg, hasonlónak válva a közelben lévő rácsoxigénekhez, melyek ekvivalens mennyisége diffundál azokba a pozíciókba, ahol ELO-ként tudnak stabilizálódni. A fordított folyamat is lejátszódhat: oxigénatomok diffundálhatnak az oxidált helyekre, rekombinálódhatnak, és O_2 -ként deszorbeálódnak a zeolitról az ún. "porthole"-okon keresztül ("porthole", azaz az oxigén adszorpciós-deszorpciós centrum, Cu^+ vagy $Cu^{2+}O$ felületi alakulat lehet).

Meg kell említenünk a szénhidrogének redukáló hatását elemző, ESR technikával kiegészítve végzett méréseiket, melyek alapvető célja a NO_2 szerepének meghatározása volt. Feltételezik ugyanis, hogy a $2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2$ egyensúly beállása sokkal gyorsabb, mint a redukció vagy a bomlás, és így gyakorlatilag mindig egyensúlyi összetételű reaktánskelettel kell számolni. O_2 jelenléte nélküli reakcióban (NO/NO_2 és $i-C_4H_{10}$) jellemző volt a Cu^{2+} centrumok gyors redukciója, kokszképződésre utaló intenzív jel detektálható, a hőmérséklet növelésével a katalitikus aktivitás és az ESR jelintenzitás, azaz a Cu^{2+} ionok mennyisége csökken. Az O_2 jelenlétének nincs hatása (a hőmérséklet növelésének sem). Oxigén jelenlétében a katalizátor NO_x bontó aktivitása az 573-773 K hőmérséklettartományban állandó, közel 100%. 773 K felett az egyensúly a NO irányába tolódik, de a nitrogén-monoxid még ilyen hőmérsékleten is kevésbé reaktív. Véleményük szerint az oxigén és a $NO + O_2$ reakcióban képződő NO_2 hatásos a szénhidrogénekkel végbemenő reakcióban, azaz a főleg O_2 funkciói a következők: (1) NO -ból NO_2 képzés, az egyensúlyi NO_2 koncentráció tartása, (2) a Cu^+/Cu^{2+} arány megfelelő szinten tartása illetve (3) a szén-lerakódásoktól mentesíteni a katalizátort [56,57].

2.2.3. M. Shelef és a Ford Motor Co. kutatás-fejlesztési eredményei

A Ford Motor Company mérnökének kutatási stratégiáján jól látszik az ipari szemlélet, munkáiban a minél gazdaságosabb felhasználhatóságot, optimálisabb megvalósítást tartja szem előtt.

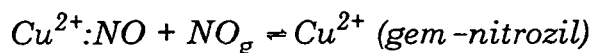
Megvizsgálta, milyen összefüggés van a Cu -ZSM-5 NO szelektív katalitikus redukációjakor bekövetkező dezaktiválódása és dealuminálódása kö-

zött [59]. Miután azt tapasztalták, hogy gőzkezelés után megmaradt a tetraéderez Al -ra jellemző NMR csúcs, arra következtettek, hogy a rézionok jelenléte mérsékli a dealuminálódást ($96,7 \rightarrow 75\%$). A 180 órás kezelés első 20 órájában lezajlik a dezaktiválódás (ekkor vettek először mintát), a konverzió később már nem változik – valószínűsítik kétféle aktív hely jelenlétét: az egyik könnyen dezaktiválódik, a másik ellenáll a kezelésnek. A dealuminálódás megszünteti a Brönsted savas centrumokat, melyek a szénhidrogén aktiválását végzik. Röntgendiffrakcióval ellenőrizve rácsösszeomlás nem történt.

Megvizsgálták, lehet-e a NO_2 átmeneti terméke a NO szelektív katalitikus reakciónak [58]. Rövid tartózkodási idővel, redukálószer feleslegben, oxigén nélkül a NO_2 csak NO -dá redukálódik. Úgy tűnik, a NO_2 képződés szükséges, de nem elégséges feltétele a reakciónak, eredményeik nem bizonyítják a NO_2 köztitermék voltát.

Különböző vízzeloldható redukálószerket vizsgáltak meg (alkoholok, ketonok, aldehidek, éterek). Ezek közül a metanol teljesen inaktívnak bizonyult, a részlegesen oxidált szénhidrogének egyike sem volt olyan hatásos, mint a propén (a kettőnél több szénatomot tartalmazók 25–30%-os konverziót adtak). A folyamat során CO képződést tapasztaltak, melynek mennyisége a katalizátor mérgeződésével nő. A CuO , és így a zeolitba becserélt, oxidált többlet réz sem aktív a reakcióban. A Cu -ZSM-5-nél "tisztább" véggázt szolgáltat a $Cu/\gamma-Al_2O_3$.

Behatóan tanulmányozta és áttekintette, egy átfogó munkában összegyűjtötte az eddigi eredményeket [8]. Több ponton megkérdőjelezi az Iwamoto és munkatársai által felállított NO bomlási mechanizmust, és a redoxifolyamatot igénylő elgondolás helyett a Cu^{2+} aktív helyeken kötődő, semleges töltésű *gem*-nitrozil adszorbeátumot feltételező mechanizmus mellett tör lándzsát, ahol maga a folyamat a komplex bomlása termodinamikailag stabilabb N_2 -né és O_2 -né. A konverzió magas hőmérsékleten történő csökkenéséért szerinte a következő egyensúly



balra tolódása felelős.

Összefoglalta a szelektív katalitikus redukció kapcsán összegyűlt ismereteket is. Általánosan elfogadott, hogy a NO_2 képződés előfeltétele a re-

akciónak (s így sebességhatározó is), a szén-lerakódások kérdésében azonban megosztottak a vélemények. Nehezíti a dolgot, hogy a körülmények, az alkalmazott redukálószeres nagymértékben befolyásolják nemcsak a konverziót, hanem feltehetően a folyamat mechanizmusát is, ráadásul a kezdeti lépés után egyszerre zajlik a NO redukciója és a szénhidrogén oxidációja (ugyanazon vagy más-más aktív centrumon). Mindazonáltal Shelef szolgál egy valószínű NO bomlási reakciósorral mind $Cu-ZSM-5$, mind fémmentes MFI zeolitok esetére.

2.2.4. W.M.H. Sachtler és munkatársainak kutatómunkája

Munkájuk java részét $Cu/Na-ZSM-5$ -ön végezték, melynek jellemzésére és NO_x bontásának megfigyelésére számos technikát használtak (TPR\TPD, FTIR, EPR, MS, EXAFS). Azonosítottak izolált Cu^{2+} -ionokat, $[Cu-O-Cu]^{2+}$ oxokationokat és oxid részeket, melyek relatív mennyisége függ az össz réztartalomtól, az ioncsere alatti pH-tól és a gázatmoszférától [74,75].

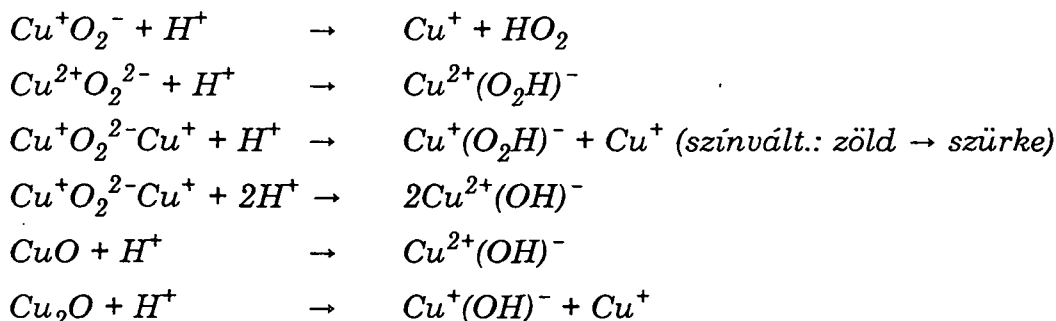
Oxokationokat csak 40%-nál magasabb Cu^{2+} ioncsere foknál detektáltak; koncentrációjuk az ioncsere pH-jával nő. Valószínűleg az eredetileg keletkező OH -kapcsolt Cu^{2+} párokból jönnek létre hő hatására, víz kilépéssel [75]. A Cu^{2+} -ban lévő páratlan elektronok antiferromágneses kapcsolódásának hatására a Cu^{2+} ionpárok "ESR láthatatlanok", IR reflexiójuk azonban $918-923\text{ cm}^{-1}$ -nél található. CO -dal és NO -dal már szobahőmérsékleten redukálhatók, a nitrogén-monoxid $\rightarrow N_2O + NO_2$ diszproporcionálásának aktív helyei [75]. He vagy Ar atmoszférában történő kigázosítással Cu^+ -ionokká alakíthatók [68].

CuO -ot minden mintában találtak, magasabb hőmérsékleten He -ban Cu_2O -ra bomlanak. Cu^+ -t FTIR spektroszkópiával figyeltek meg, ha próbamolekulaként CO -ot vagy NO -ot használtak. H_2 áram redukálja a Cu^{2+} -ionokat, először termékként Cu^+ -ionokat kapunk, mivel a Cu^{2+} jelenlétében a Cu^0 termodinamikailag instabil. Amint elhasználdik az összes Cu^{2+} , Cu^+ is detektálható lesz. A szén-monoxid csak az oxid részeket és oxokationokat redukálja, amíg Cu^{2+} jelen van a rendszerben, a képződő Cu^0 -val Cu^+ -t ké-

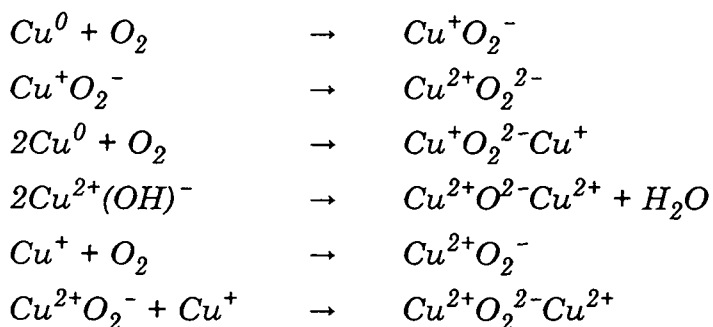
pez. A zeolit protonjai képesek a Cu^0 -t Cu^+ -vá oxidálni



ezt a folyamatot a CO azzal segíti, hogy stabil Cu^+-CO komplexet (IR csúcs 2157 cm^{-1} -nél) képez [72]. A folyamat során ezzel a csúccsal lineárisan nő a $969\text{--}966\text{ cm}^{-1}$ körül található éles csúcs, mely zeoliton belüli aszimmetrikus nyújtó ("stretching") rezgésnek tulajdonítható, amelyek a Cu^+ -ionokhoz rendelhetők [72]. A proton CuO -dal is reagál $Cu^{2+} + H_2O$ -t képezve. A redukció további folyamatai [62]:

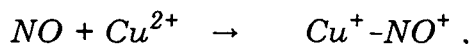


Az izolált Cu^0 és Cu^+ ionok oxidációja O_2 -nel feltételezhetően szuperoxid (IR jele 2295 cm^{-1} -nél) és/vagy peroxid komplexeken keresztül valósul meg [68,62]:



A reoxidáció O_2 jelenlétében sokkal gyorsabb, mint akár CO , akár Ar jelenlétében vagy csak zeolit protonokkal végezve. CO jelenléte a Cu^+ , míg az O_2 -é a Cu^{2+} forma kialakulásának kedvez, bár 773 K -en O_2 -ben mindkettő megtalálható. IR eredményeik szerint a $H_2 - O_2$ redukciós-oxidációs ciklusok nagymértékben reverzibilisek [62].

A NO reduk­tívan adszorbeálódik a Cu^{2+} -ra:



100°C -on történő deszorpciójakor nemcsak a Cu^{2+} -ionokat állítja vissza, de regenerálja a $[Cu-O-Cu]^{2+}$ komplexet is. Az eredmények alapján a nitrogén-monoxid katalitikus dekompozíciójában a réz-ionpároknak jelentős szerepe

van [74].

Megvizsgálták a NO és NO_2 együttes adszorpcióját DENOX katalizátorokon [60]. O_2 jelenlétében az adszorpció nem kompetitív, és Na -ZSM-5, Na -Y zeoliton is lejátszódik. Miután a deszorbeálódó NO és NO_2 aránya 1:1, feltételezik N_2O_3 komplex kialakulását a zeoliton belül.

2.2.5. A.V. Kuchеров és A.A. Slinkin ESR vizsgálatai

Az orosz szerzőpáros elektronspinrezonancia-spektroszkópiás mérésekkel végezte vizsgálatai nagy részét [20–24]. Felépítettek egy olyan áramlásos rendszert, melybe befoglalták magát az ESR csövet is, így *in situ* méréseket végezhettek, melyek során biztosítva volt az, hogy a minta kvázistacionárius állapotban van és az áramló gázra nézve telített [64]. A kapott jelek értelmezése során választ tudtak adni arra, hogy milyen kötések, milyen koordinációjú átmeneti állapotok jönnek létre a folyamatok során, végezhettek kvantitatív méréseket is, de a bomlás elemi lépéseit nem célozták megfejteni. Megközelítésük komplexkémia jellegű. Berendezésük lehetővé tette kvantitatív mérések elvégzését, bizonyítani tudták, hogy ESR vizsgálatok során az összes réz látható [64].

Megvizsgálták, hogy a Cu -ZSM-5 zeolit magas hőmérsékletű (850–900°C, 30 perc) illetve gőzben végzett kezelés ("steam aging", 620–630°C, 17 óra) hatására sem változtatja meg réz-eloszlását, sem agglomerizációt, sem elzáródást nem tapasztaltak, a rézionok továbbra is elérhetőek maradtak a különböző gázmolekulák (O_2 , H_2O , CCl_4) számára, egyedül koordinációjuk változott [63]. Az eltérő sorrendben végzett ioncsere illetve magas hőmérsékletű (620°C) gőzkezelés nyomán bebizonyosodott, hogy a zeolit-szerkezet megőrzésében fontos szerepe van a rézionoknak, nélkülük magas hőmérsékleten összeomlik a rács, és megszűnnek az ioncsere pozíciók.

Valyon és Hall megfigyeléseivel ellentétben, az áramlásos rendszerben végzett vizsgálataik azt mutatják, hogy magas hőmérsékleten (500°C) végzett vákuumkezelés (vagy He áram) hatására sem történik spontán redukció, az ESR jelintenzitás változása hibahatáron belül marad [63,64]. Feltételezésük szerint az oxigén és a rézionok között nem redoxifolyamat játszó-

dik le, hanem csak elektromos kölcsönhatásba lépnek, a gyengén fiziszorbeálódó, paramágneses oxigénmolekulák befolyásolják a réz(II)-ionok páratlan elektronjának sűrűségeloszlását.

ZSM-5 típusú zeoliton vizsgálták a szilárd fázisú ioncserét is. Azt tapasztalták, hogy a réz még úgy is bevándorol a zeolit csatornáiba, ha *H-ZSM-5* zeolitot rézporral kevernek össze és hevítenek fel [24]. Mindazonáltal állításuk szerint maximálisan az ioncsere kapacitás fele vihető be ezzel a módszerrel. Az ioncserével beépült ionok izoláltan helyezkednek el, klaszterképződést csak nagy ioncserefokú mordenit esetén tapasztaltak. *Cu-ZSM-5* zeolitban nagy távolság van az *Al*-ok között, a töltéskompenzációt feltételezésük szerint $\text{Cu}(\text{OH})^+$ ionok végzik. Alapvetően kétféle koordinációjú réz különböztethető meg: síknégyzetes és 5-koordinációjú (-196°C -on megjelenik a tetraéderesen koordinált réz jele is, mely a mintában levő víz közreműködésével jöhet létre). Mordenitnél mindössze egyet, négyzetes piramisosat találtak [92].

Megfigyeléseik szerint a rézionok számára a savcentrumok jelentik a csapdát a szilárd fázisú ioncsere során. Víz jelenléte nem szükséges az ioncseréhez, az sincs befolyással rá, hogy vákuumban vagy levegőn végezzük. A rézsókban jelenlévő anionok nem gátolják meg a rézionok beépülését, de CuF_2 és $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ esetén további két oktaéderes koordinációjú réz-jel megjelenéséért felelősek.

Külön figyelmet szenteltek a *H-ZSM-5* és FeCl_3 keverék kiégetésével nyert zeolitnak [23]. A kiégetetlen mintának nem volt ESR jele (a *H-ZSM-5* és vas-oxid keveréknek is csak széles), kiégetés után kétféle koordinációjú vasiont különböztettek meg: $g = 4,27$ -nél a tetraéderest vagy ortorombikust, $g > 4,3$ (5,65 illetve 6,25) ennek torzult változatát. Az izolált ionok migrálhattak be a rácsba, a kompenzálást valószínűleg FeCl_2^+ vagy FeO^+ (oxidatív kezelés hatására a másiktól is kialakul) ionok végzik, a vas ionpozícióban helyezkedik el, nem épül be a rácsba (nincs meg a ferriszilikátoknál található, oktaéderes koordinációjú vásra jellemző, 2-es g érték körüli jel). A réz zeolitoktól eltérően a pl. NH_3 adszorpcióval Fe^0 -vá redukált vas nem képes utóbb visszamigrálni a csatornába.

Széles körben vizsgálták a kettős ioncsere jelenségét [21,23]. ESR

spektrumuk a két, egyszeresen ioncserélt spektrum szuperpozíciójaként állítható elő, az ionok izoláltan kötődnek, elhanyagolható dipol-dipol kölcsönhatással. Az erősebben kötődő ion képes kiszorítani, lecserélni a gyengébben kötődőt. Megfigyelésük szerint a sorrend a következő: $Na^+ \gg Cu^+ > Cr^{5+} > V^{4+} \approx Fe^{3+}$. A lecserélt ion feltevések szerint kivándorol a zeolit csatornáiból a felszínére, és ott oxidálódik - H_2 áramban tartva $800^\circ C$ -on visszkapjuk az eredeti spektrumot, oxidációra a vándorlás ismét megtörténik [23].

Kobaltion hozzáadására a Cu -ZSM-5 katalitikus aktivitása megháromszorozódik, termostabilitása nő. Mivel az ESR spektrumban nincs változás (a Co nem változtat a rézionok oxidációs állapotán vagy koordinációján), hatásukat valószínűleg mint katalitikus centrumok fejtik ki.

Különböző molekulák adszorpciója során megfigyelték (*in situ* ESR), hogy két csoportba oszthatják őket: vákuumkezelés vagy NO adszorpció során nő, NO_2 vagy H_2O adszorpciójukor csökken a jelintenzitás [91]. A NO leginkább a síknégyzetes koordinációra hat, nem teljesen reverzibilis módon (legalább 1 óra He áram kell $150^\circ C$ -on az eredeti spektrum visszanyeréséhez). NO_2 hatására a torzult 5-koordinációjú, víz hatására az oktaéderes forma jelenik meg. Ez utóbbi esetekben szerintük nem redox változás történik, hanem spin-rács kölcsönhatás, komplexképződés, az erős ligandum megváltoztatja a központi ion koordinációját.

Metán áramban eltűnik a síknégyzetes koordinációjú réz jele, de NO vagy O_2 gyorsan visszaoxidálja - az egyéb oxidatív-reduktív kezelésekkel ellentétben a metán helyben hagyja az ionokat. A szén-monoxid adszorpció komplexebb változást okoz, ugyancsak a síknégyzetes koordinációt érintve. Közepes hőmérsékleten erős adszorpciós komplex képződik a Cu^{2+} és a CO között. CO és NO együttes adszorpciójukor keletkező komplex eltér a gázok külön-külön adszorpciójukor tapasztaltaktól - valószínűleg di-*gem*-nitrozil és di-*gem*-karbonil mellett nitrozil-karbonil felületi komplexek is létrejönnek. C_3H_6 adszorpciója nem jár a Cu^{2+} oxidációs állapotának megváltozásával, de az oxigénmolekulák számára megközelíthetetlené válnak. Feltételezik, hogy a réz egy része nem redukálódik, hanem töltésátvivő komplexet képez széntartalmú speciesekkel $300^\circ C$ -on, melyek He áramban elbonthatók.

3. Célkitűzés

Bár a közel sem teljes irodalmi áttekintés szerint is szerteágazó kutatások folynak a ZSM-5 típusú zeolitok nitrogén-oxid átalakító tulajdonságainak felderítése terén, ma sem ismerjük pontosan a katalizátor aktív centrumait és a lejátszódó reakciók részletes mechanizmusát. Újabb és újabb módszerekkel nyert adatok, kísérleti megfigyelések szolgáltathatnak bizonyítékot a különböző elképzelések mellett vagy ellen, lehetőséget nyújtva a katalizátor és a reakciókörülmények optimalizálására.

Ennek a kutató-fejlesztő munkának egyik módszere az alapzeolit módosítása lehet, és ezen a területen viszonylag új eljárásnak számít a szilárd fázisú ioncsere. Alkalmazásával elvileg tetszőleges mennyiségű módosító fém(ion) vihető be a zeolitszerkezetbe, ezért láttuk célszerűnek az ily módon előállított katalizátor felhasználását. A szilárd fázisú ioncsere folyamata, a zeolitszerkezet és a katalitikus aktivitást befolyásoló hatása azonban még nem tisztázott.

Munkánk célja olyan Cu -, Fe -, Co - illetve Ni -tartalmú ZSM-5 típusú zeolitkatalizátor előállítása és jellemzése volt, melyek az NO_x bontási reakcióban hatásosak. A szilárd fázisú ioncsere folyamatának és a kapott zeolitminták fizikai-kémiai tulajdonságainak tanulmányozása a rendelkezésünkre álló eszközökkel (termikus analízis, röntgendiffrakció, infravörös-spektroszkópia, NMR-, ESR-spektroszkópia) az NO_x átalakítási folyamataiban szerepet játszó aktív centrumok kialakulásáról és természetéről nyújthat felvilágosítást, míg a nitrogén-oxidok adszorpciójának és reakcióinak vizsgálata a lejátszódó folyamatok mechanizmusának megismeréséhez vezethet el.

4. Kísérleti rész

4.1. Zeolitminták készítése

4.1.1. Az alapzeolit szintézise

Az alapzeolitok az Alkalmazott Kémia Tanszéken készültek tetrapropil-ammónium-bromid templáttal, $Si/Al = 13,8$ névleges modulussal. (Az ESR mérések mintasorozatának modulusa 40,0 volt.) Az *as synthesized Na-ZSM-5*-öt a szerves templát eltávolítása céljából 873 K-en 4 órán át égettük. Kétféle ioncsere eljárással végeztünk módosítást: hagyományos és szilárd fázisú ioncserével.

4.1.2. Folyadékfázisú ioncsere

20 g kiégetett *Na-ZSM-5* mintát 24 órán át kevertünk a megfelelő fém-klorid 0,5 dm³-nyi, 0,1 M oldatában. Szűrés, mosás és szárítás után a műveletet megismételtük. A kapott zeolitot szűrtük, kloridmentesre mostuk, szárítottuk és hevítettük 873 K-en 4 órán át. Jelük L (például *Fe(L)ZSM-5* vagy *CuL*).

A *H-ZSM-5* készítése a következő úton történt: 40 g kiégetett *Na-ZSM-5*-öt kevertünk 2 dm³ 1 M-os NH_4NO_3 -oldatban 24 órán át. Szűrés és szárítás után a műveletet megismételtük. A kapott *NH₄-ZSM-5* mintát ugyancsak 873 K-en és 4 órán át izzítottuk.

4.1.3 Szilárd fázisú ioncsere

Az ioncsere során 5 tömeg% fémtartalomra számított fém-kloridot dörzsöltünk össze szilárd *H-ZSM-5* zeolittal achát mozsárban fél órán át az elérhető legteljesebb homogenitás érdekében. Az alkalmazott kristályvizes fém-kloridok a következők voltak: $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$. A keverékeket 4 órán át 873 K-en hevítettük, majd desztillált vízben kloridion-mentesre mostuk és 373 K-en szárítottuk. Jelük S (például *Cu(S)ZSM-5* vagy *FeS*).

4.1.4. Alkalmazott reaktánsok

Az alapzeolit a JATE Alkalmazott Kémia Tanszékén készült, az ioncseréhez használt fémsókat a Reanal (Budapest) cégtől vásároltuk, összetételük:

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	99,0%
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,0%
$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	99%
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	98,0%

A piridint (99%) ugyaninnen, a NO -ot a Merck-Schuchardt cégtől szereztük be, ez utóbbi koncentrációja nagyobb volt 99,0%-nál.

4.2. A zeolitminták jellemzésére alkalmazott módszerek

4.2.1. BET-felület mérések:

A fajlagos felület meghatározására volumetrikus adszorpciós berendezést használtunk. Mérés előtt a mintákat 723 K-en vákuumban kezeltük elő. A cseppfolyós nitrogén hőmérsékletén (77 K) felvett N_2 adszorpciós izotermák kiértékelése számítógéppel történt.

4.2.2. Röntgendiffrakció:

A pormintákat DRON 3 diffraktométerrel elemeztük a $3^\circ < 2\theta < 45^\circ$ tartományban.

4.2.3. Termikus analízis:

A méréseket DerivatographQ (MOM) berendezéssel végeztük a 298–1270 K hőmérséklettartományban. A porított mintákat platina mintatartóba helyeztük, a felfűtési sebesség 10 K/perc volt.

4.2.4. Infravörösspektroszkópia:

A spektrumokat Mattson Genesis 1. FT-IR spektrométerrel vettük fel. A vázrezgések tartományának vizsgálatánál ($400\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$) KBr -os technikát alkalmaztunk, a pasztilla zeolittartalma 1 tömeg% volt (2 mg zeolitot kevertünk 200 mg KBr -ba, 1 cm átmérőjű pasztillát nyomtunk). Egyéb ese-

tekben (*in situ* felvételek) önhordós pasztillát készítettünk, melynek vastagsága 15 mg/cm^2 volt.

A savasság vizsgálatakor $1,33 \text{ kPa}$ piridint adszorbeáltattunk az előzőleg aktivált mintákon. Egy óra elteltével a mintákat további egy órán át vákuumkezeltük, majd szobahőmérsékleten felvettük az IR spektrumokat.

4.2.5. SEM felvételek

A pásztázó elektronmikroszkópos (Scanning Electron Microscope) felvételek 8-40 ezerszeres nagyítással készültek.

4.2.6. MAS NMR vizsgálatok

A ^{23}Na - és ^{27}Al -Magic Angle Spinning (mágikus szögben $/54,7^\circ/$ forgatott minta) NMR spektrumok Bruker MSL 400 spektrométerrel készültek előkezeletlen pormintákról.

4.2.7. ESR vizsgálatok

Az ESR spektrumokat Bruker BER-420 spektrométerrel, szobahőmérsékleten és 77 K -en vettük fel. A mikrohullámú frekvenciát mértük, általában $9,3 \text{ GHz}$ körülinek adódott. Az abcisszát rezonanciával kalibráltuk, a mágneses tér indukciója a $0\text{-}5000 \text{ G}$ ($1 \text{ G}=10^{-4} \text{ T}$) tartományban mozgott. A g értékeket a $h\nu=g\beta B_0$ egyenlőség alapján számítottuk, ahol ν az alkalmazott sugárzás rezgésszáma, h a Planck-állandó, g a spektroszkópiai felhasadási faktor, β a mágneses momentum és B_0 a külső mágneses tér indukciója. Ábráink a kapott jelek első integrálját tartalmazzák.

A mintákat előzetesen különböző (oxidatív és redukív) módokon előkezeltük (3. táblázat), majd felvettük spektrumukat. Sok esetben a redukív kezelés a spektrum intenzitásának csökkenését okozta, mert a kisebb oxidációs számú fémion (pl. Cu^0 , Cu^+) nem ESR aktív. A spektrumok jelölése (pl. CuSO , NiLLNO) a következő:

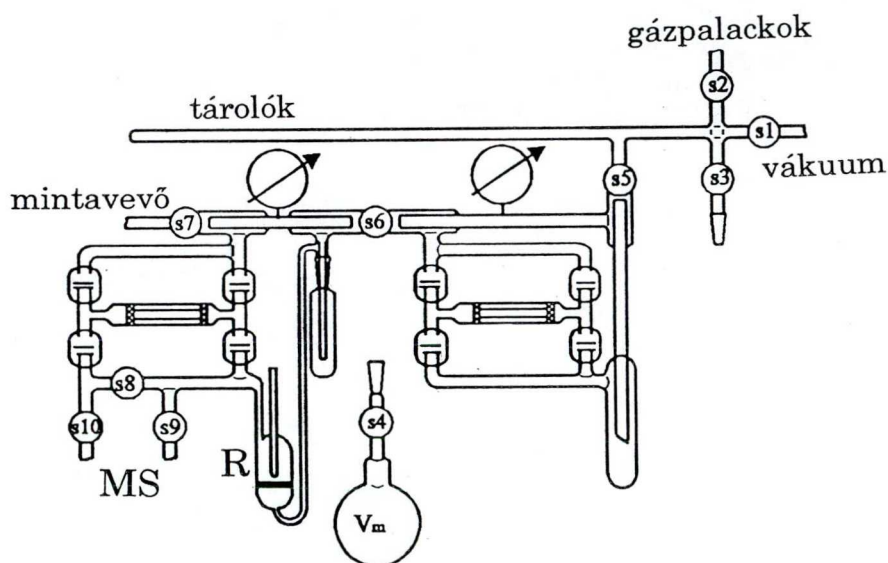
- | | |
|-------------|--|
| 1. két betű | a becserélt átmenetifém vegyjele (Cu, Co, Fe, Ni) |
| 2. harmadik | S vagy L - az ioncseremód jelölése |
| 3. negyedik | az előkezelés jele (-, V, L, O, R) |
| 4. +NO | a <i>NO</i> adszorpció során készült minták jele |

A spektrumok felvétele után kis mennyiségű ($NO/fémion \approx 0,1$) NO -ot adszorbeáltattunk a mintákra, és *in situ* felvételekkel követtük a változásokat. A bemért nitrogén-monoxid kis mennyisége lehetővé tette számunkra a reakció első lépéseinek vizsgálatát.

4.2.8. Katalitikus mérések

A méréseket a 3. ábrán látható sztatikus, cirkulációs rendszerben végeztük, mely tartalmazott egy fűthető reaktort (273-800 K). A reakciókban résztvevő komponensek meghatározását tömegspektrométerrel végeztük. A tömegskálát kalibráltuk, belső standardként (és hígítógázként) argont használtunk.

A katalizátormintákat (0,5 g) 773 K-en vákuumban (0,1 Pa) hevítettük két órán át, majd kétféle (oxidatív vagy reduk-



3. ábra A recirkulációs katalitikus berendezés sematikus rajza

kezeltük elő

őket: (1) 573 K-en két órán át tartottuk 100 Torr (13,33 kPa) O_2 -ben, vagy (2) 373 K-en tartottuk két órán át 100 Torr (13,33 kPa) H_2 -ben. A mintákat itt is az ESR méréseknél bevezetett módon jelöltem ($CuLO-CuSO$ illetve $CuLR-CuSR$).

A nitrogén-monoxid bemérést úgy végeztük, hogy a katalitikus rendszerben a NO/Cu arány közel egyharmad volt. A gázfázisú reaktánsok és termékek tömegspektrometriás meghatározásánál a következő tömegszámoknál azonosítottuk őket: NO - 30, NO_2 - 46, N_2O - 44, N_2 - 28 és O_2 - 32.

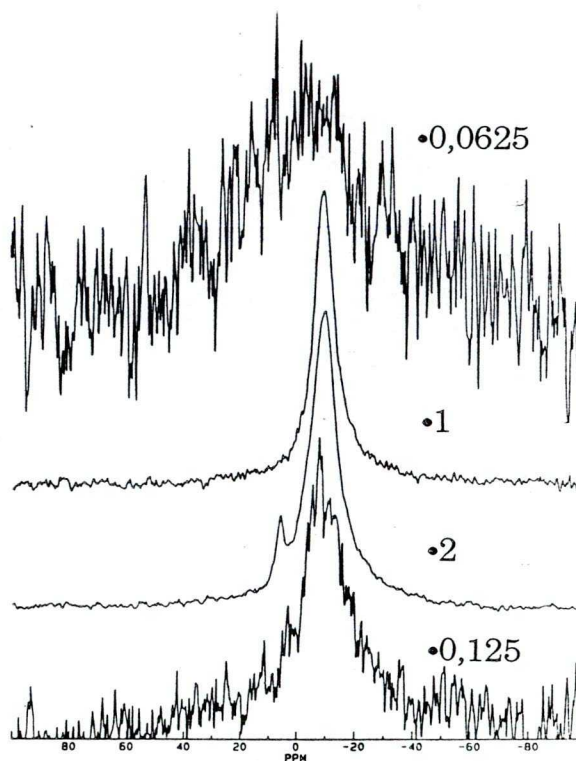
5. Mérési eredmények és értékelésük I.

A zeolitok ioncseremódjának összehasonlítása

5.1. A zeolitok jellemzése

5.1.1. Zeolitok összetétele

Az ioncserélt zeolitok pontos összetételének meghatározása céljából a mintákat feltártuk 30%-os *HF*- vagy cc. *HCl*-oldattal, illetve karbonátos eljárással. Az átmenetifém-ionok meghatározása komplexometriásan történt, melyet atomabszorpciós és röntgenfluoreszcenciás mérésekkel is ellenőriztünk. A mérési eredményeket az 1. táblázat tartalmazza (kristályossági értékek IR spektroszkópiás mérésekből - ld. később).



4. ábra *H*-, *Na*-, *Co(L)*- és *Co(S)*-ZSM-5 ^{23}Na MAS NMR spektruma (alulról felfelé)

1. táblázat Zeolitminták jellemzése

Ioncseremód	<i>Cu</i> -ZSM-5		<i>Fe</i> -ZSM-5		<i>Co</i> -ZSM-5		<i>Ni</i> -ZSM-5	
	L	S	L	S	L	S	L	S
Fémion-tartalom / tömeg%	1,14	3,05	1,19	5,11	0,72	4,71	0,72	5,06
Ioncseréfok / %	93	250	54	190	22,2	145	22,5	154
BET felület/m ² /g	370	318	367	318	310	313	310	293
Kristályosság	0,75	0,79	0,78	0,75	0,80	0,77	0,77	0,77

A 100%-nál magasabb ioncseréfokú mintákat - mint azt az Irodalmi

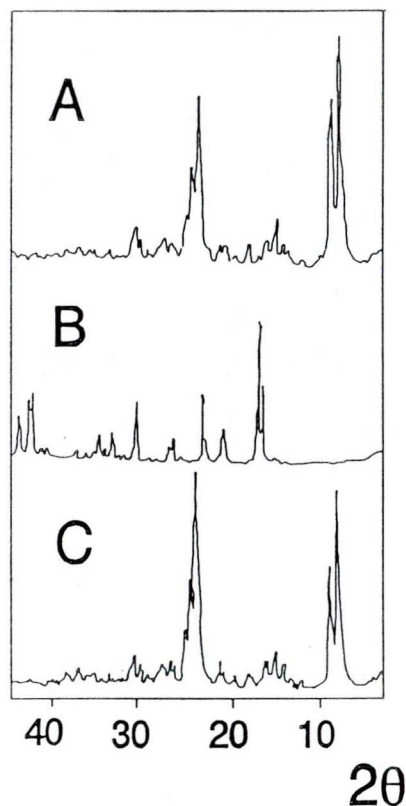
előzmények fejezetben is bemutattam - szokás "túlcserélt"-nek nevezni. Ezen esetekben feltételezhetően alacsonyabb oxidációs állapotú fémionok vagy $(\text{fém} - \text{OH})^+$ ionok helyezkednek el az ioncsere pozíciókban, illetve (főként a 250%-nál magasabb ioncserefokú mintákban) előfordulhatnak rácsközi oxid-specieszek is.

A ^{23}Na MAS NMR mérésekből a következő eredmények nyerhetők (4. ábra). A -8 ppm kémiai eltolódás körül megjelenő jel az ioncsere pozícióban lévő hidratált Na^+ ionra jellemző. A Na-ZSM-5 -ben megjelenik 6 ppm körül egy jel, mely valószínűleg valamilyen, a zeolitban található (esetleg NaCl) szennyeződésre utal. A H-ZSM-5 zeolit is tartalmaz még nátriumot, igaz, a Na-ZSM-5 mintában található csak egy tízedét. A Co(S)ZSM-5 minta spektruma zajos, a vonalak intenzitása kicsi, benne nátrium csak nyomokban található. Ez alátámasztja azt az eredményünket, hogy ezen minta ioncserefoka meghaladja a 100%-ot. A Co(L)ZSM-5 mintában azonban az eredeti nátriummennyiség közel fele megtalálható, az ebből számított ioncserefok 62,42%.

Ez láthatóan nem egyezik meg a zeolitminta feltárásával kapott eredménnyel (1. táblázat), a módszerek pontosságának ismeretében azonban megbízhatóbb adatnak számít. Sajnos, a többi mintán hasonló mérés nem történt.

5.1.2. A módosított zeolitok kristályossága

Arra vonatkozóan, hogy ioncsere eljárás alatt történt-e rácsösszeomlás, négyféle módszer szolgál információkkal. Röntgendiffraktometriás elemzéssel a zeolit kristályszerkezetben bekövetkező változásokat vizsgáltuk, de



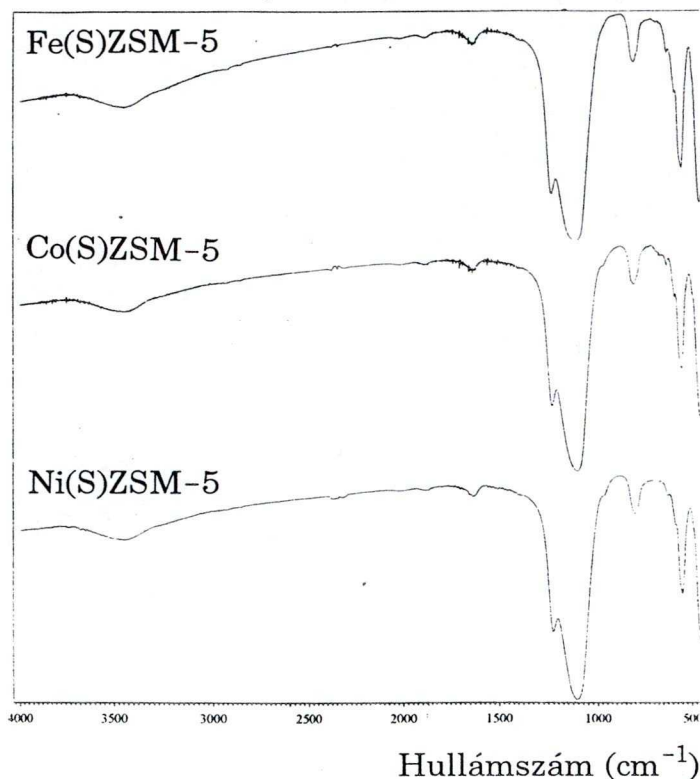
5. ábra A H-ZSM-5 (A), $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (B) és Fe(S)ZSM-5 (C) diffraktogramjai

nyertünk erre vonatkozó adatokat infravörösspektroszkópiás és BET felületi mérésekkel is. Az ^{27}Al MAS NMR technikával az esetleges dealuminálódást tanulmányoztuk.

Röntgendiffrakciós elemzés

Összehasonlítva a kiindulási zeolit, a fémsó és az ioncserélt zeolit diffraktogramjait (5. ábra) megállapíthatjuk, hogy csak az első és utolsó rendelkezik azonos reflexiókkal. Mind a hagyományos módon, mind a szilárd fázisban ioncserélt zeolit szerkezete megegyezik a kiindulási *Na-ZSM-5* mintáéval

(az ioncsere eljárás során rácsösszeomlás nem történt), kristályos fémsó vagy fém-oxid (idegen fázis) nem mutatható ki bennük.



6. ábra *Fe*-, *Co*- és *Ni(S)ZSM-5* IR spektrumai

Infravörösspektroszkópiás eredmények

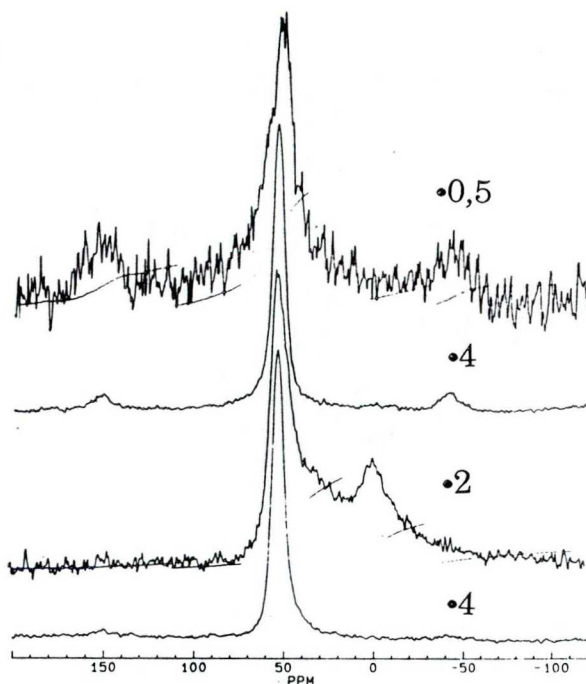
Coudurier és munkatársai szerint [101] az MFI típusú zeolitok kristályosságának kielégítő bizonyítéka az, ha a $440\text{--}480\text{ cm}^{-1}$ és az $550\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ körüli infravörösspektroszkópiás csúcsok alatti területek aránya meghaladja a 0,72 értéket. Ez a feltétel minden minta esetén teljesül (1. táblázat). Néhány zeolitminta jellemző IR spektrumát a 6. ábra tartalmazza.

BET felület mérése

A minták fajlagos felülete $300\text{ m}^2/\text{g}$ körüli érték (1. táblázat), az ioncsere eljárások ezen lényegesen nem változtattak. Megállapíthatjuk, hogy jelentős pórustérfogat csökkenés a minták elkészítése során nem történt.

^{27}Al MAS NMR mérési eredmények

A Na-ZSM-5 ^{27}Al MAS NMR spektruma csak rácsban lévő, tetraéderes alumínium jelét (54 ppm) mutatja (7. ábra). (A 150 illetve -50 ppm környékén megjelenő két csúcs csak forgási mellék-sáv.) A H-ZSM-5 spektrumában már megjelenik az oktaéderes alumínium jele (0 ppm) is, bár aránya a tetraédereshez képest kicsi. A Co(L)ZSM-5 mintában csak a tetraéderes alumínium jele látható. Nagy fémtartalma (és a kobalt ferromágnesessége) miatt nehezen értékelhető a Co(S)ZSM-5 zajos spektruma, az azonban látható, hogy nincs benne oktaéderes alumínium.

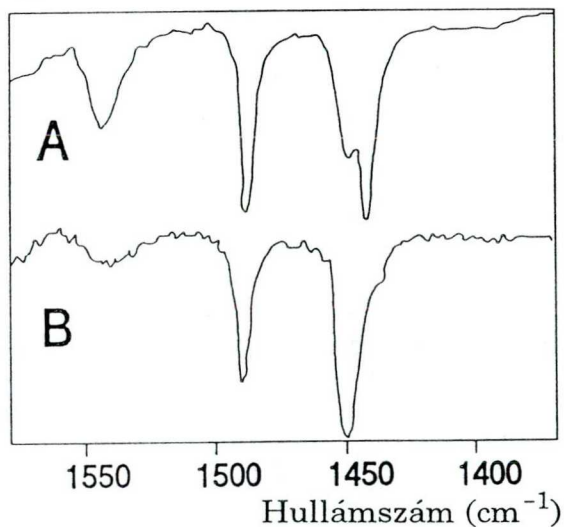


7. ábra Na- , H- , Co(L)- és Co(S)ZSM-5 minták ^{27}Al MAS NMR spektrumai (alulról felfelé)

5.1.3. A zeolitminták felületi savassága

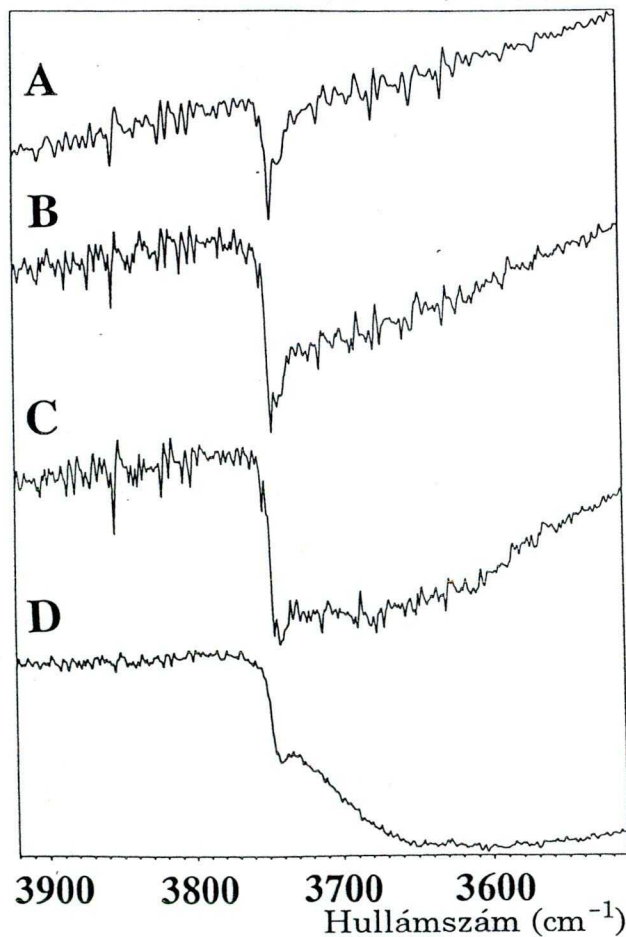
A módosított zeolitok savasságának meghatározására piridin adszorpciót követő infravörös-spektroszkópiás méréseket végeztünk. A 8. ábrán jól látható, hogy a Ni(S)ZSM-5 mintában is megjelenik mind a Brönsted (1550 cm^{-1}), mind a Lewis (1450 cm^{-1}) savcentrumokhoz rendelhető abszorpciós sávok, illetve ezen jelek átlapolódása (1490 cm^{-1}) is, de intenzitásuk nem éri el

a Ni(L)ZSM-5 -ét. Az is látszik a Lewis savcentrumokhoz kötődő piridin IR tartományában, hogy a Ni(L)ZSM-5 mintában a Na^+ -ionokhoz kötődött pi-

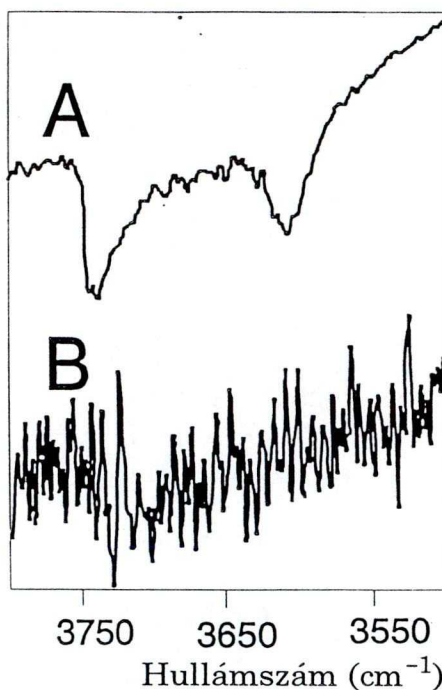


8. ábra Ni(L)ZSM-5 (A) és Ni(S)ZSM-5 (B) piridin adszorpciós IR spektruma

ridin mennyisége nagyobb mint Ni^{2+} -hoz kötötté. Az 1440 cm^{-1} -nél lévő sáv intenzitása (ami a Na^+ -piridin adszorbeátumra jellemző) sokkal kisebb, mint a nagyobb hullámszámnál (1450 cm^{-1}) megjelenő sáv, mely a Ni^{2+} -ionon kötött piridinre jellemző. Ebből következik, hogy a szilárd fázisban ioncserélt mintában kevesebb a Na^+ -ion mint a folyadék fázisban cseréltben. A kiindulási Na -ZSM-5-ben ezzel a módszerrel Brönsted savcentrum nem mutatható ki, a H -ZSM-5



10. ábra Gőzkezelt $Cu(S)ZSM-5$ minták IR spektrumai (magyarázat a szövegben)



9. ábra $Fe(L)ZSM-5$ (A) és $Fe(S)ZSM-5$ (B) IR spektruma az OH -rezgések tartományában

zeolit döntően Brönsted savcentrumokat tartalmaz.

A zeolitminták infravörös spektrumait vizsgálva az OH -rezgések tartományában (9. ábra) megállapíthatjuk, hogy a $Fe(S)ZSM-5$ spektruma gyakorlatilag csak zajt tartalmaz. Mind a savas (3606 cm^{-1}), mind a nemsavas, terminális OH rezgés jele (3740 cm^{-1}), mely a $Fe(L)ZSM-5$ esetén jól látható, hiányzik.

Elképzelhetőnek tartot-

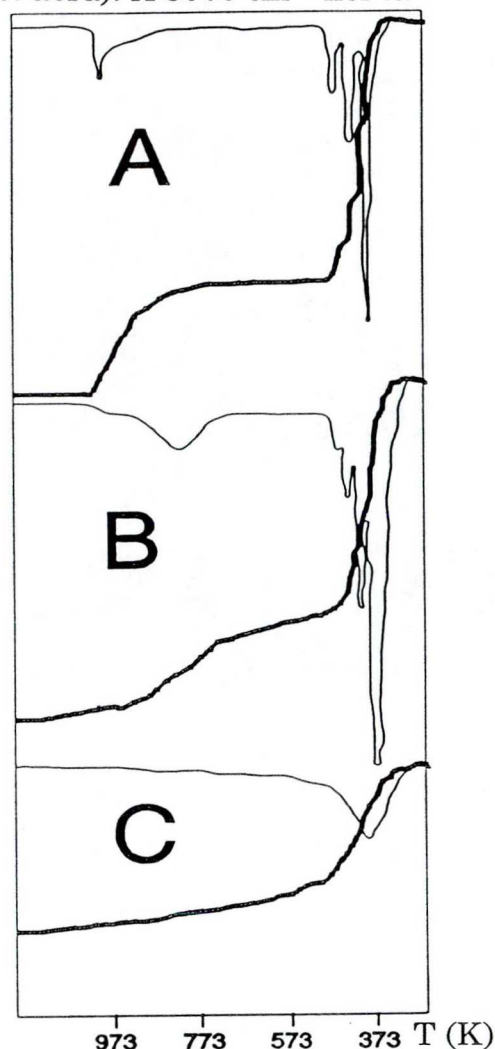
tuk, hogy gőzkezeléssel a szilárd fázisban ioncserélt minták savassága növelhető. Hogy elgondolásunkat ellenőrizzük, 573 , 673 és 773 K -en, 4 órán át tartottuk levegő atmoszférában, gőzben a mintákat, utána 773 K -en váku-

umkezeltük és felvettük FT-IR spektrumukat (10. ábra). A 3606 cm^{-1} -nél található sáv alatti terület megnövekedéséből arra következtettünk, hogy a zeolitokban savas OH-csoportok alakultak ki. Az eljárás során rácsösszeomlás nem történt.

5.1.4. Termikus analízis

A zeolitok nagy hőstabilitással rendelkeznek, ezen egyik ioncsere eljárás sem változtatott. A derivatogramok jellemzően két tömegvesztési folyamatot mutatnak (11. ábra). Az alacsony hőmérsékletű lépcső az adszorbeált víz eltávozásához rendelhető, amely 473 K alatt befejeződik. A második, magasabb hőmérsékletű tömegvesztés a dehidroxileződésből adódik, mely jellemzően 723 K körül következik be, széles hőmérsékletintervallumban.

Hogy a szilárd fázisú ioncsere folyamatáról felvilágosítást kapjunk, a zeolit-fémsó keverék derivatogramjait is elkészítettük. Az összetettebb derivatogramban jól megkülönböztethető a dehidratálódás, a kristályvíz veszteség lépcsője, és egy magasabb hőmérsékletű lépcső is. A fém-klorid hasonló görbékkel jellemezhető azzal a különbséggel, hogy a 840 K -nél lévő lépcső 1000 K -nél található. Mindezekből a megfigyelésekből a szilárd fázisú ioncsere folyamatára következtethetünk (5.2 fejezet).

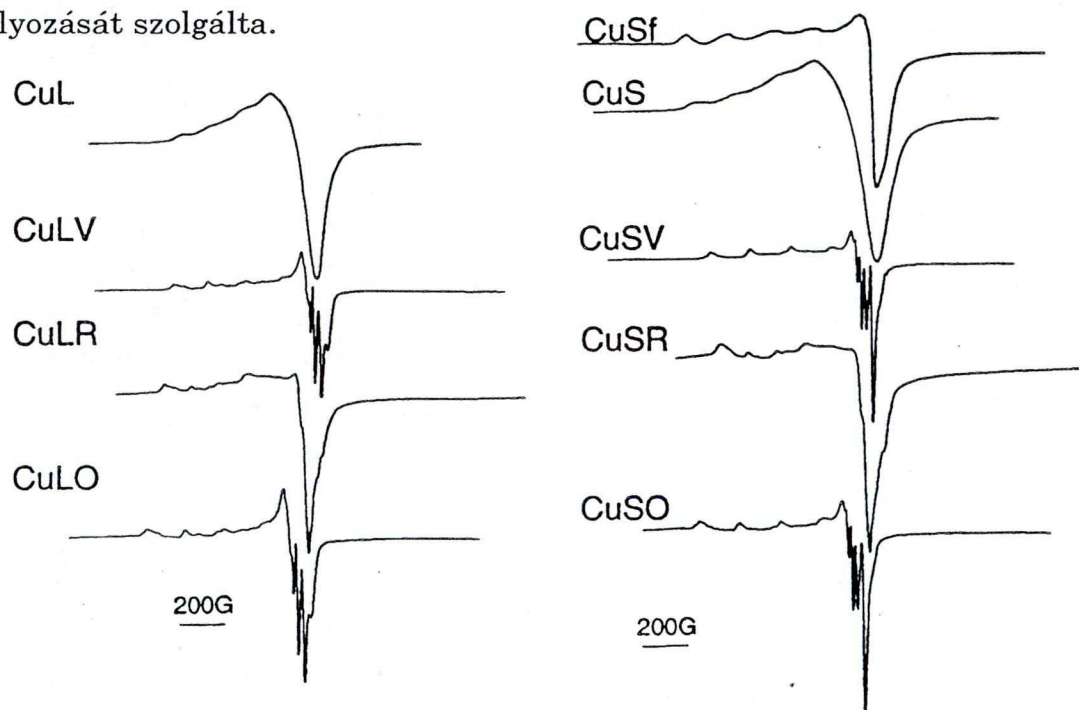


11. ábra $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (A),
 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{HZSM}-5$ (B),
 $\text{Co}(\text{L})\text{ZSM}-5$ (C) deriv.

5.1.5. Oxidatív és redukzív kezelések hatása – ESR eredmények

Különböző oxidatív és redukatív előkezelésekkel megfigyelhetjük a különböző pozíciókban elhelyezkedő fémionok változásait. Ötféle kezelést alkalmaztunk, leírásukat a 2. táblázat tartalmazza. A redukciónál alkalmazott

aránylag alacsony hőmérséklet a fémmé (pl. Cu^0) történő redukció megakadályozását szolgálta.



12. ábra Cu -ZSM-5 minták ESR spektrumai

Az általunk vizsgált fémionok közül a Cu^{2+} paramágneses, a Cu^+ diamágneses, így csak az első ESR aktív. Hasonló módon a vasionok közül a Fe^{3+} ad ESR jelet, a kobaltionok közül a Co^{2+} . A nikkel esetén már nem ilyen egyértelmű a helyzet. Davidova és munkatársai [116] NiCa -Y zeolitot vizsgálva Ni^{2+} jelet azonosított. Michalik [84], Schoonheydt [85,86], Jelev [87], Lepetit [88], és Kazansky [89] és munkatársai Ni^+ ionnak tulajdonítják az ESR aktivitást. Véleményünk szerint a Ni^{3+} is számításba jöhet a jelek azonosításánál.

2. táblázat A minták előkezelésének körülményei

Előkezelés	Jelölés
I. Egy órás vákuumkezelés szobahőmérsékleten	–
II. Vákuumkezelés 773 K-en két órán át	V
III. Hevítés levegőn 773 K-en két órán át	L
IV. Oxidálás 100 Torr (13,3 kPa) oxigénnel 573 K-en két órán át	O
V. Redukálás 100 Torr (13,3 kPa) H_2 -nel 372 K-en két órán át	R

A magspineket figyelembe véve Cu^{2+} esetén a hiperfinom szerkezet ki-

alakulásakor egy vagy több kvartett megjelenésére számítottunk. (Általános esetben az I spinű mag a spektrumban olyan finomszerkezetet hoz létre, amely $2I+1$ számú, azonos intenzitású vonalból áll [67].) A ^{59}Co magspinje $7/2$, így felhasadáskor oktett jöhet létre. A ^{57}Fe magspinje $1/2$, a ^{61}Ni -é $3/2$, miután azonban ezen izotópok természetes előfordulása csak 2,19 illetve 1,19%, így finomszerkezet kialakulására nem számíthatunk.

Irodalmi adatok alapján a *Cu-ZSM-5* zeolit esetén három koordináció különböztethető meg (3. táblázat). Szobahőmérsékleten készült spektrumainkban a $g_{\perp}$ értékek nem választhatók szét. *Cu-ZSM-5* mintáink spektrumaik jellemző adatait az Appendix 1. tartalmazza.

3. táblázat *Cu-ZSM-5* minták ESR spektrumainak irodalmi adatai ($g_{\perp}(A_{\perp})$ értékek)

2,27 (180) D_{4h} sík		2,33 (150-160) C_{4v} szimmetriájú	2,37 (132) oktaéderes	[84]
2,28 (180) síknégyszetes	2,31 (150-160) négyszetes piramisos	2,33 (150-160)		[84]
2,27 (173) külső felületen koordinált	2,31 (157) a főcsatornák oldalzebeiben	2,33 (150) főcsatorna fa- lához közel		[76]
2,28 (170) síknégyszetes			2,38 (125) oktaéderes	[91]
2,27 (172) síknégyszetes		2,33 (142) 5-koordinált (négy- zetes piramisos)		[92]
2,29 (180) síknégyszetes	2,32 (160-170)	2,33 (160-170) piramisos		[93]

A Cu^{2+} eloszlás a víztartalomtól és a további csereionok jelenlététől (pl. az alapzeolitból a nem tökéletes ioncsere után maradt Na^+) függően három potenciális koordináció közt váltakozik. Mi több, egyetlen koordináció is megvalósítható különböző számú váz-oxigénnel, csere kationnal vagy más, nem a zeolitvázhoz tartozó ligandummal, mint a víz vagy a hidroxil-csoport. Hidroxil-csoportok szinte mindig találhatóak a *Cu-ZSM-5*-ben, mivel a vázban lévő alumíniumionok között nagy a távolság, így egyetlen Cu^{2+} -ion valószínűleg nem tudja kompenzálni az általuk keltett negatív töltéseket. A kompenzációt feltehetőleg $(\text{CuOH})^+ - \text{H}^+$ ionok végzik.

Ezen általános szabályokat figyelembe véve értelmeztük mintáink

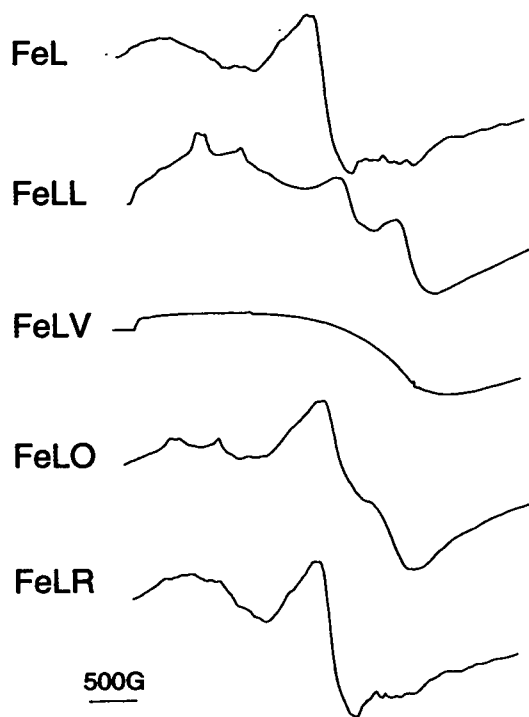
ESR jeleit. A hidratált minták (**CuL** és **CuS** a 12. ábrán) esetén bizonyítható, hogy a Cu^{2+} oktaéderes koordinációt vesz fel. A 3. táblázatban található ESR paraméterek alapján az is megállapítható, hogy a Cu^{2+} hasonló koordinációt vesz fel a folyadék és a szilárd fázisban ioncserélt mintákban.

Vákuumkezelés alatt a hőmérséklettől függően részleges vagy teljes dehidratálás történik, amely szimmetria csökkenéssel jár (jellemzőbbé válik a négyzetes piramisos ill. síknégyzetes koordináció - több esetben a két jellemző spektrum szuperpozícióját látjuk).

Úgy gondoltuk, hogy az oxidálás, melyet evakuálás követett, annak ellenére, hogy tudjuk, az oxidatív kezelés hatására dipól-dipól jelszélesedés következhet be, nem fog változást okozni az ESR spektrumokban. A 12. ábrán található **CuLO/CuSO** ill. **CuLV/CuSV** hasonlósága ezt igazolta. Ilyen minta vákuumkezelése után az eredeti spektrum reverzibilis megőrződését tapasztaltuk. Mindezekből az következik, hogy evakuálás alatt (773 K-en) sem redukció, sem a Cu^{2+} -ionok aggregációja nem játszódik le, a Cu^{2+} -ionok a zeolitrácsban izoláltnak tekinthetők.

573 K felett a Cu^{2+} -ionok hidrogénnel könnyen redukálhatók. A teljes redukció elkerülése érdekében mi ennél alacsonyabb hőmérsékletet (373 K) alkalmaztunk. Ez a kezelés egyrészt a szimmetria növekedését okozta, másrészt lecsökkentette a jelintenzitást, mivel a képződött Cu^0 és Cu^+ nem ESR aktív. Továbbmenően az is megállapítható, hogy a redukció vízmolekulákat és/vagy hidroxil-csoportokat hoz létre a rézionok által korábban elfoglalt helyeken. Ezek az új ligandumok a maradék Cu^{2+} -ionnal oktaéderes komplexeket képeznek, mint azt az Appendix 1. adatai mutatják.

Tehát a redukált és az eredeti hidratált minták spektruma nem lehet



13. ábra Fe(L)ZSM-5 ESR spektrumai

egyező, mert a ligandumok különbözősége miatt kétféle oktaéderes koordináció létezik, melyek közül az első mintáé torzultabb (ami a jelenlévő extra ligandumokkal magyarázható).

Fe-ZSM-5 esetén négy koordinációt ír le az irodalom:

$g = 2,06$ oktaéderes
 $g = 2,89$ oxo-hidroxo csoportok
 $g = 4,34$ tetraéderes
 $g = 5,4-6,8$ torzult tetraéderes

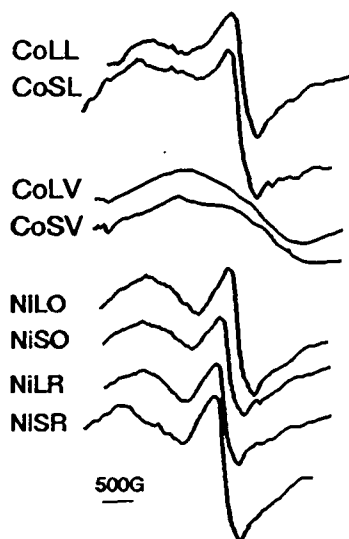
mint az a 4. táblázat adataiból leolvasható. Mintáink jellemző ESR adatait az Appendix 2. tartalmazza.

4. táblázat *Fe-ZSM-5* minták ESR spektrumainak irodalmi adatai

2,0 oktaéderes oxigén koordináció		4,3 tetraéderes a zeolitvázban	>5,3 komplexek	[94]
2,0 oktaéderes oxigén koordináció	2,3 Fe-oxid a zeolitban	4,3 tetraéderes	~5,3 torzult tetraéderes	[95]
2,0 (500G) kationos oktaéderes Oh	2,2 (5000G) zeolitba zárt só	4,3 (50G) tetraéderes a vázban	6-10 különböző Td komplexek	[96]
2,0 (500G) hexakoordinált kationos poz.	2,3 (1300G) oxid-hidroxid vegyület	4,3 (150G) tetraéderes a vázban		[97]
2,0 hexakoordinált aquo/oxo komplexek kationos pozícióban	2,3 zeolitba zárt sók és hidroxidok	4,3 torzult tetraéderes komplexek kationos pozícióban	5,3 nagyon torzult tetraéderes komplexek	[98]
2,0 (500G) hidratált komplexek Oh szimmetriájú kristálytérben	2,3 (1300G) hidroxó-oxid (parc. hidrolízissel)	4,3 (50G) dehidratált Td koordináció		[99]
2,0 (500G) hidratált Fe^{3+} kationos pozícióban	2,2 (1000G) Fe^{3+} -O klaszterek	4,3 (150G) a zeolit vázban		[100]
	2,3 (2800Oe) ferromágneses rezonancia	4,27 tetraéderes vagy ortorombikus	5,65 / 6,25 az ionkörnyezet torzulása	[21]

Mindezek alapján *Fe-ZSM-5* esetén az alábbi megállapítások tehetők. Mind a $g=2,06$ körüli, mind a $g=4,34$ -nél lévő csúcs a szilárd fázisban ioncse-relt mintáknál intenzívebb. Erre magyarázatul szolgálhat ezen minták jóval

nagyobb vastartalma. Külön figyelmet érdemel a vákuumkezelt minta (FeLV a 13. ábrán), amely igen "egyszerű" spektrummal rendelkezik. Ennek oka az, hogy kezelés alatt a vas egy része Fe^0 -vá redukálódott, melynek ferromágnesessége zavarta az alkalmazott mágneses teret (FeLV esetén még megkülönböztethető az oktaéderes ill. a tetraéderes vas jele, FeSV esetén már nem).



Megvizsgáltuk, hogyan hat a redukció hőmérséklete a $Fe(L)ZSM-5$ minták oxidációs állapotára. Azt tapasztaltuk, hogy amikor két órán át $200^\circ C$ -on tartottuk a mintákat 100 Torr dihidrogénben, a kapott ESR spektrumok még tartalmaztak jól leolvasható reflexiókat, a $300^\circ C$ -on előkezelt minták ESR spektrumában azonban csak egyetlen, a ferromágneses vasra jellemző vonal látható (Appendix 3.). Eszerint már $300^\circ C$ -on is akkora a redukció mértéke, hogy a képződő Fe^0 ferromágneses jele elnyomja az esetlegesen jelenlévő, magasabb oxidációs állapotú vasionok jelét.

A további két fém-ZSM-5 esetén nem találhatók irodalmi adatok, így a kapott spektrumok (14. ábra) azonosítása sem teljes. Ni-ZSM-5 esetén összesen 5 jelet detektáltunk:

$g = 2,2$	$NiO?$ ($\Delta H = 1500$ G) széles csúcs
$g = 2,2$	O_2^- vagy $Ni^{2+} \dots O_2^-$ éles csúcs
$g = 2,3$	O_2^- vagy $Ni^{2+} \dots O_2^-$
$g = 2,5$	?
$g = 5,3$	?

Co-ZSM-5 esetén pedig hármat:

$g = 2,4$	$CoO?$ ($\Delta H = 2000$ G)
$g = 2,4$	Co^{2+} axiális? ($\Delta H = 500$ G)
$g = 4,0$	?

A ^{59}Co magspinje $7/2$, így a hiperfinomszerkezetben nyolc vonal kiala-

kulását várhatjuk. Bár ez a felhasadás (miután a felvételeket szobahőmérsékleten készítettük) nem olvasható le könnyen, a belőlük számított g értékek torzult oktaéderes Co-koordinációra utalnak.

Bár a ^{61}Ni is rendelkezik magspinnel ($3/2$), ezen izotóp természetes előfordulása csak 1,19%, így finomszerkezet kialakulására nem számíthatunk. A spektrumban megjelenő kisebb csúcsok tehát valamilyen szennyezőanyag jelenlétének tulajdoníthatók. Irodalmi adatok hiányában az ezen mintákban található fémionok koordinációja nem azonosítható kielégítően.

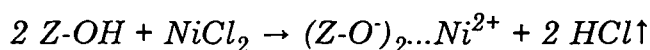
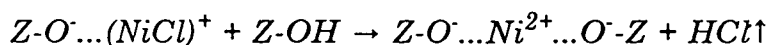
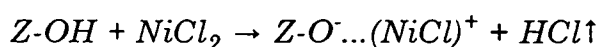
5.1.6 SEM felvételek

A pásztázó elektronmikroszkóppal készült felvételeken megfigyelhető, hogy a minták rendelkeznek kristályossággal és a részecskék homogén eloszlásúak. A szilárd fázisú ioncsere extrémebb körülményei a részecskeméret viszonylagos csökkenéséhez vezettek. A felvételeket az Appendix 4. tartalmazza.

5.2 A szilárd fázisú ioncsere folyamata

Feltételezésünk szerint a szilárd fázisú ioncsere folyamán a zeolit OH csoportjai lépnek kölcsönhatásba a kloridionokkal, és a képződő HCl eltávolítása alkotja a derivatogramban látható, magasabb hőmérsékletű tömegvesztési lépcsőt. Elgondolásunkat alátámasztja, hogy az 5. táblázatban látható, kísérletileg mért adatok több mint 95%-os egyezést mutatnak az elméletileg számítottakkal. A fémsó résztvételét jelzi, hogy magas hőmérsékletű tömegvesztési lépcsője alacsonyabb hőmérsékletre tolódik. Az OH csoportok szerepére a szilárd fázisú minta OH rezgések régiójában felvett IR spektrumának kis intenzitása mutat rá (9. ábra).

Feltételezésünk szerint az alábbi folyamatok játszódnak le:



ahol Z a zeolit egy részletét jelöli, és a folyamat a *Ni(S)ZSM-5* kialakulását írja le.

5. táblázat Derivatogramok értékelése

Kiindulási keverékek	Kísérl. tömegv. (mg)	Számított tömegveszteségek (mg)				Korrel. % (kísérl.: számított)
		dehydr.	krist. víz	HCl	Összes	
<i>FeCl₂·4H₂O/H-ZSM-5</i>	15,6	2,5	6,5	6,6	15,6	100
<i>NiCl₂·6H₂O/H-ZSM-5</i>	18,8	2,4	9,3	6,3	18,0	96
<i>CoCl₂·6H₂O/H-ZSM-5</i>	18,5	2,4	9,0	6,1	17,5	95
<i>CuCl₂·H₂O/H-ZSM-5</i>	9,6	2,5	1,4	5,7	9,6	100

5.3 Összefoglalás I.

A folyadék és szilárd fázisú ioncsere eljárás alkalmazásával átmeneti-fém-ionokat juttattunk zeolitüregbe. Kimutattuk, hogy a szilárd fázisú ioncserével mind a négy átmenetifémion (különösen a három vegyértékű vasionok) esetén nagyobb ioncserefok érhető el, mint hagyományos módszerrel. Néhány esetben 100%-ot meghaladó ún. túlcserélt mintákat is előállítottunk. A zeolitok összetételének meghatározásakor a különböző analitikai módszerekkel (klasszikus analitika, atomabszorpciós spektroszkópia, ²³Na MAS NMR) kapott analitikai eredmények viszonylag jól egyeztek.

Az ioncserélt zeolitok szerkezetét, illetve azok kristályosságát több módszerrel ellenőriztük. A röntgendiffrakciós és infravörösspektroszkópiás mérések egybehangzóan igazolták, hogy szilárd fázisú ioncsere során nem következett be a szerkezet jelentős mértékű roncsolódása. A folyadék fázisban ioncserélt mintáknál ez nem is volt várható, hiszen, legalábbis elvben, a zeolitok töltéskompenzáló ionjai reverzibilisen kicserélhetők egymással.

Ezzel összhangban a BET felületek összehasonlítása is arra utal, hogy jelentős pórustérfogat csökkenés nem következett be a szilárd fázisú ioncsere eredményeként. Ez más szavakkal azt jelenti, hogy a zeolit üreghálózata

rében nem képződtek jelentős mennyiségben fém-oxid részecskék. A SEM felvételek szerint a minták homogén méreteloszlású részecskéket tartalmaznak, azaz szilárd fázisú ioncsere folyamán nem képződtek nagyobb kristályagglomerátumok.

A ^{27}Al MAS NMR spektrumok tanúsága szerint a szilárd fázisban ioncserélt mintáknál nem jelenik meg az oktaéderes Al jele, azaz nem lép ki detektálható mennyiségű alumínium a zeolitrácsból. Az ioncsere spektroszkópiás következménye azonban a tetraéderes Al jel kiszélesedése, ami az alumíniumok koordinációjának torzulását jelzi.

Savassági méréseink arra az eredményre vezettek, hogy a szilárd és folyadék fázisban ioncserélt minták savasságában jelentős az eltérés. Míg a hagyományos módon ioncserélt mintáknál minden esetben találtunk Brönsted savas OH -csoportra jellemző infravörösspektroszkópiás jelet, addig ezek a szilárd fázisban ioncserélt mintáknál, közvetlenül az előállítás után nem voltak megfigyelhetők. Kimutattuk, hogy az átmenetifém-tartalmú zeolitban kétféle Lewis savcentrum van (az egyik a Na^+ -ion, a másik az átmenetifém-ion), s ezek arányát az ioncsere módja jelentősen befolyásolja. Infravörösspektroszkópiás eredményeink szerint a Brönsted savcentrumokat csak nagyon kis mennyiségben tartalmazó, szilárd fázisban ioncserélt mintákban magas hőmérsékletű gőzkezeléssel generálhatók OH -csoportok.

Termikus analitikai (derivatográfiás) vizsgálatokkal igazoltuk, hogy a zeolit OH -csoportja és a fém-klorid között lejátszódó reakció eredményeként kötődik a fémion a zeolitrácshoz, és a folyamatot HCl felszabadulás kíséri.

ESR spektroszkópiás mérésekkel mutattuk ki, hogy a különbözőképpen ioncserélt Cu-ZSM-5 zeolitban a Cu^{2+} -ionok háromféle koordinációban helyezkedhetnek el. Az ESR paraméterek jó egyezést mutatnak az irodalomban található adatokkal. A Fe-ZSM-5 minták ESR spektrumában fellelhető jelek $g = 2,06$, $g = 2,89$, $g = 4,34$ és $g = 5,4-6,8$ értékeknél megegyeznek az irodalomban az oktaéderes, oxo-hidroxo csoportok, tetraéderes illetve torzult tetraéderes Fe^{3+} -ionra jellemző értékekkel. Ni - és Co-ZSM-5 esetén az ESR spektrumok nem szolgáltatnak lényeges információt ezen ionok koordinációjáról.

6. Mérési eredmények és értékelésük II.

A nitrogén-monoxid adszorpció vizsgálata

Mint a Bevezetésben is említettem, a nitrogén-monoxid eltávolításának legelegánsabb módja az lenne, ha alkotóelemeire tudnánk szétbontani. Számos kutatócsoport foglalkozott ezzel a reakcióval, de reakciómechanizmusra vonatkozó elképzeléseik eltérőek. Célunk az volt, hogy a reakció kezdeti lépéseit derítsük fel. Ennek érdekében kis mennyiségű *NO*-ot használtunk, a zeolitban lévő fémionra számított aránya az infravörösspektroszkópia méréseknél három, az ESR méréseknél kb. egy tized volt.

A folyamatot két oldalról követtük: a felületi adszorbeátumok átalakulásait infravörösspektroszkópiával, a zeolit fémionjainak oxidációs állapotában és/vagy koordinációjában bekövetkező módosulásokat ESR spektroszkópiával. *Cu-ZSM-5* minta esetén megfigyeltük a gázfázisban lezajló változásokat is állóágyas, cirkulációs rendszerben, tömegspektrometriás analízissel. Így ebben az esetben egy megalapozottabb feltételezhető mechanizmust is felállítottunk.

6.1. *In situ* IR spektroszkópiás megfigyelések

Iwamoto és munkatársai megfigyelése után, miszerint legnagyobb *NO* bontási aktivitással a *Cu-ZSM-5* rendelkezik, ezen zeolit *NO* adszorpció spektrumait tanulmányozták legrészletesebben. Az azonosított infravörösspektroszkópiás frekvenciatartományokat a 6. táblázatban foglaltam össze, feltüntetve az adatok forrásait is.

A táblázatban található adatokból is látszik, hogy bizonyos frekvenciatartományokban, különösen az 1600 cm^{-1} alatti régióban, nincs még konszenzus a vibrációk azonosítását illetően. A Cu^+ adszorpció helyek vizsgálatának legelterjedtebb módja a *CO* adszorpció, hisz ez a molekula igen erősen és szelektíven kötődik ehhez a centrumhoz [72]. Az 1810 cm^{-1} körüli, mononitrozil adszorbeátum, illetve a 1825 és 1735 cm^{-1} körüli $(\text{NO})_2$ dinitrozil adszorbeátumok ezzel az eljárással igazoltan Cu^+ centrumokon kötődnek.

6. táblázat

A *NO* Cu-ZSM-5 zeoliton történő adszorpciója során kialakuló felületi adszorbeátumok jellemző IR frekvenciatartományai

frekvencia-tartomány	azonosított speciesz	forrás
2295 cm ⁻¹	szuperoxid	2295 ^[68,69]
2230-2250 cm ⁻¹	<i>N₂O</i>	2240 ^[52] , 2230-40 ^[45] , 2238 ^[5] , 2250 ^[71]
2154-2160 cm ⁻¹	<i>Cu⁺-CO</i>	2157 ^[72] , 2154 ^[44] , 2160 ^[71]
2120-2175 cm ⁻¹	<i>NO₂⁺</i>	2133 ^[69] , 2125 ^[52,5] , 2129 ^[73] , 2175 ^[71] , 2120-40 ^[45]
1964 cm ⁻¹	?(<i>Cu</i>) _n - <i>NO^{δ+}</i>	1964 ^[5]
1906-1907 cm ⁻¹	<i>NO⁺</i>	1906 ^[5] , 1907 ^[69]
1900-1911 cm ⁻¹	<i>Cu⁺NO⁺</i>	1910 ^[74,75]
	<i>Cu²⁺NO</i>	1911 ^[76,73] , 1900 ^[71,52] , 1905 ^[45]
1895 cm ⁻¹	<i>Cu²⁺(NO)</i>	1895 ^[77,45]
1892 cm ⁻¹	<i>Cu²⁺(O)(NO)</i>	1892 ^[73]
1886 cm ⁻¹	<i>CuO-NO</i>	1886 ^[78]
1880 cm ⁻¹	gyengén kötött <i>NO</i>	1880 ^[71]
1823-1827 cm ⁻¹	(<i>NO</i>) ₂ ⁻ szimm.	1827 ^[5,76,73,77] , 1823 ^[74,75] , 1824 ^[52] , 1825 ^[45]
1813 cm ⁻¹	<i>Cu⁺-(NO)₂</i>	1813 ^[5]
1807-1815 cm ⁻¹	<i>NO⁻</i>	1813 ^[76] , 1807-15 ^[45] , 1810 ^[52,74] , 1811 ^[66,75] , 1812 ^[71,73,77,69]
	<i>Cu⁺-NO</i>	1735 ^[73] , 1734 ^[5,74,71,77] , 1733 ^[76] , 1730 ^[52,45]
1730-1735 cm ⁻¹	(<i>NO</i>) ₂ ⁻ aszimm.	1643 ^[45]
1643 cm ⁻¹	<i>ONO?</i>	1619-30 ^[45]
1619-1630 cm ⁻¹	<i>NO₂</i>	1630-1100 ^[45]
1630-1100 cm ⁻¹	<i>O(NO₂)</i>	1629 ^[73,75]
1629 cm ⁻¹	<i>Cu-nitrát</i>	1628 ^[78]
1628 cm ⁻¹	<i>Cu²⁺-NO₂</i>	1616 ^[78]
1616 cm ⁻¹	fizisorbeált <i>NO₂</i>	1611 ^[73]
1611 cm ⁻¹	nitrát	1578 ^[78]
1578 cm ⁻¹	fizisorbeált <i>NO₂</i>	1848 ^[77]
1448 cm ⁻¹	<i>NO₂⁻</i>	1305 ^[45]
1305 cm ⁻¹	<i>N₂O₃</i> vagy <i>NO₃⁻</i>	

Jelenleg is folyik vita az adszorbeátumok töltését illetően. Shelef [70] legelősebben az először Iwamoto és munkatársai által definiált *NO⁻* nitrozil létezését kérdőjelezte meg. Érvei a következők voltak:

(1) *Cu/Al₂O₃* mintán a *NO* csak *Cu²⁺* centrumokon adszorbeálódik pozitív töltésű *NO⁺* nitrózium iont képezve [79].

(2) A *NO* átmenetifémeken történő kemisorpcióját IR spektroszkópiával vizsgálva negatív töltésű adszorbeátumot csak 1700 cm⁻¹ alatti frekvenciatartományban találtak [80]. Kung és Kung összefoglaló munkája [81], melyben több mint 70 *NO* kemisorpció IR spektrumot mutatnak be, csak három olyat tartalmaz, melyben ilyen alacsony frekvenciák találhatók.

(3) Könnyű magyarázatot találni arra, miért tolódik ilyen alacsony frekven-

ciák felé a negatív töltésű adszorbeátum vibrációja: a réz csak a NO molekula nemkötő (π^*2p_x) pályájára tud elektront donálni, így azonban lecsökkenti a $N-O$ kötés energiáját. Miután a folyamat termodinamikailag nem kedvező, Shelef megkérdőjelezi, hogy egyáltalán létezik-e ilyen adszorbeátum akár szobahőmérsékleten is, nemhogy a reakció körülményei között.

(4) Az elektron donálás tehát csak fordított irányban következhet be. Ha figyelembe vesszük, hogy a Cu^{2+} (d^9) több félig betöltött pályával rendelkezik, mint a Cu^+ (d^{10}), egyértelmű, hogy a NO az előbbi helyen adszorbeál. (Ez okból alkalmaznak Cu^{2+} -tartalmú oldatokat NO abszorpcióra.) Ezen megfontolások alapján a dinitrozil adszorbeátumok semlegesek kell, hogy legyenek. Ionos adszorbenseken, köztük zeolitokon, felvett *gem*-dinitrozilok IR frekvenciája mind a nem-ionos felületi anyagfajtákra jellemző frekvenciatartományba esik [81,82].

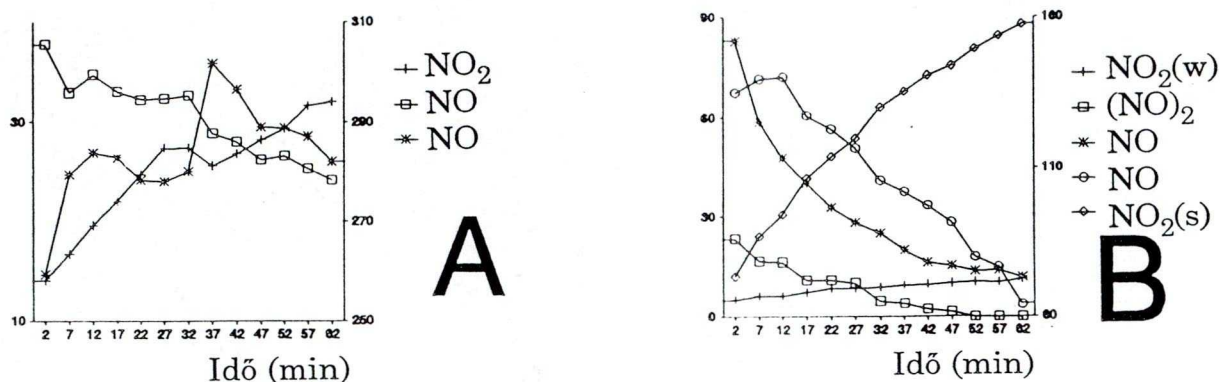
Shelef elképzelése a NO Cu -ZSM-5 történő bomlásának mechanizmusára vonatkozóan nem redoxi jellegű. Úgy gondolja, hogy a folyamatban Cu^{2+} ionok az aktív centrumok, és az ezen kötődő dinitrozil adszorbeátumok bomlanak egyszerűen N_2 -né és O_2 -né. Ezt cirkulációs rendszerben végzett katalitikus vizsgálataink cáfolják (6.3.1. fejezet), melyek szerint a redukált minták aktivitása nagyobb, illetve *in situ* ESR megfigyeléseink (6.2. fejezet), melyek szerint az oxidált mintában található Cu^{2+} ionok a NO adszorpció kezdetén redukálódnak.

Mindezek alapján az IR spektrumok jellemző frekvencia tartományait a következőképpen azonosítottuk:

1610 cm^{-1} körül	erősen kötött NO_2
1735 cm^{-1} körül	$(NO)_2$ aszimmetrikus rezgése
1813 cm^{-1} körül	NO^-
1820 cm^{-1} körül	$(NO)_2$ szimmetrikus rezgése
1900 cm^{-1} körül	NO^+
1950 cm^{-1} körül	NO^+
2150 cm^{-1} körül	gyengén kötött NO_2^+
2240 cm^{-1} körül	N_2O

Az utolsó jelet (az irodalomban leírt megfigyelésekkel egybehangzóan, mely szerint alacsony hőmérsékleten is nehezen detektálható) mindössze két min-

ta spektrumán észleltük.

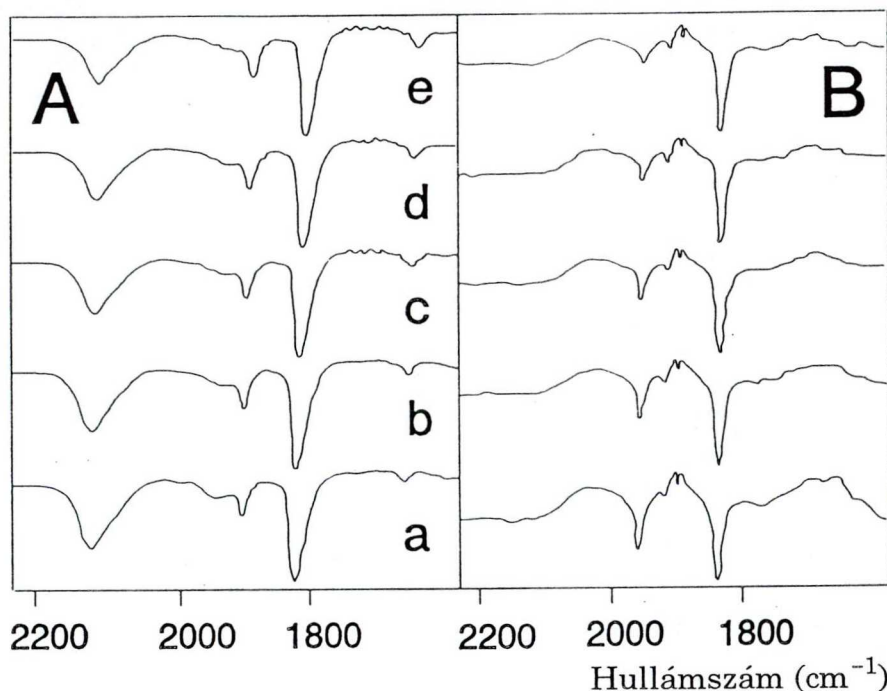


15. ábra $\text{Cu}(\text{S})\text{ZSM-5}$ (A) és $\text{Cu}(\text{L})\text{ZSM-5}$ (B) minták NO adszorpciós IR jelintenzitás-változása

A spektrumokban több különbség is adódott a zeolitminták ioncsere módjától illetve a becserélt átmenetifém-iontól függően. Például N_2O adszorbeátumot csak Ni-ZSM-5 esetén detektáltunk. Az *in situ* mérések során felvett spektrumok megfelelő frekvenciatartománya alatti területet integrálással meghatározva követni tudtuk az adszorbeátumok mennyiségének időbeli változásait.

Cu-ZSM-5 minták esetén elmondható, hogy a szilárd fázisú ioncserével készült minta IR spektrumának intenzitása kisebb (15. ábra). Ha emellett figyelembe vesszük, hogy a $\text{Cu}(\text{S})\text{ZSM-5}$ spektrumán 1920 cm^{-1} körül jelentkező NO^+ mononitrozil jel intenzitása meghaladja a $\text{Cu}(\text{L})\text{ZSM-5}$ -ön megtalálható intenzitásokat, könnyen beláthatjuk ezen felületi adszorbeátum dominanciáját. NO_2 mindkét esetben képződött. A folyadék fázisban ioncserélt mintán az erősen kötött NO_2 felületi adszorbeátumnak a legnagyobb az intenzitása, az adszorpció idejével mennyisége nő. A gyengén kötött NO_2 2160 cm^{-1} körül megtalálható sávja a szilárd fázisban ioncserélt zeolit spektrumán alig látható. Az 1730 cm^{-1} -nél található dinitrozil jel a $\text{Cu}(\text{L})\text{ZSM-5}$ esetén az adszorpció idejével gyorsan csökken (10 perc elteltével az aszimmetrikus rezgés jele már nehezen meghatározható, a szimmetrikus rezgése pedig egyáltalán nem), míg $\text{Cu}(\text{S})\text{ZSM-5}$ -ön alig detektálható. Mindkét zeolitminta esetén maximumon halad át az 1900 cm^{-1} körül látható NO^+ mononitrozil jel.

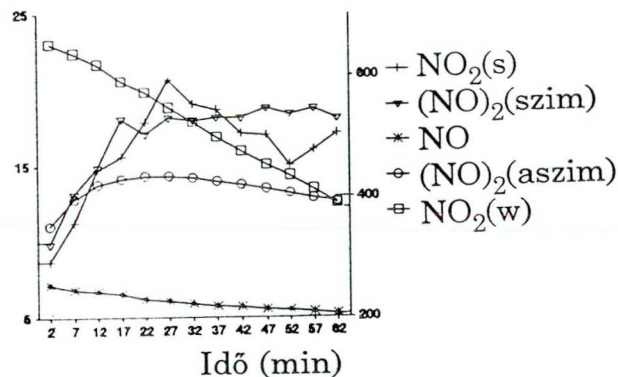
Co-ZSM-5 esetén a 16. ábrán láthatóan jelentős különbség van az eltérő ioncserémódon készült minták IR spektrumi között. Az erősen és gyengén kötött NO_2 jele 1632 illetve 2129 cm^{-1} -nél a Co(S)ZSM-5 spektrumán nem jelenik meg, míg a Co(L)ZSM-5 ese-



16. ábra NO adszorpció Co(L)ZSM-5 (A) és Co(S)ZSM-5 (B) zeoliton, adszorpció után 2(a), 17(b), 32(c), 47(d) és 62(e) perccel

tenzitással jelentkeznek. A NO^+ mononitrozil felületi képződmények (jel 1900 cm^{-1} körül) viszont a Co(S)ZSM-5 spektrumán nagyobb intenzitásúak jelezve, hogy ezen a mintán stabilabbak. Mindkét mintán domináns az 1820 cm^{-1} körül található, NO^- mononitrozilként azonosított jel.

A 18. ábra tartalmazza a Fe(L)ZSM-5 NO adszorpciót kísérő IR spektrumsorozatát. A spektrumokat (alulról felfelé) 2, 7, 12, 17 illetve 22 perccel a folyamat kezdete után vettük fel. Látható módon az erősen kötött NO_2 jele (1640 cm^{-1} körül) szinte teljesen hiányzik, a gyengén kötötté (2130 cm^{-1} -nél) határozottan megtalálha-



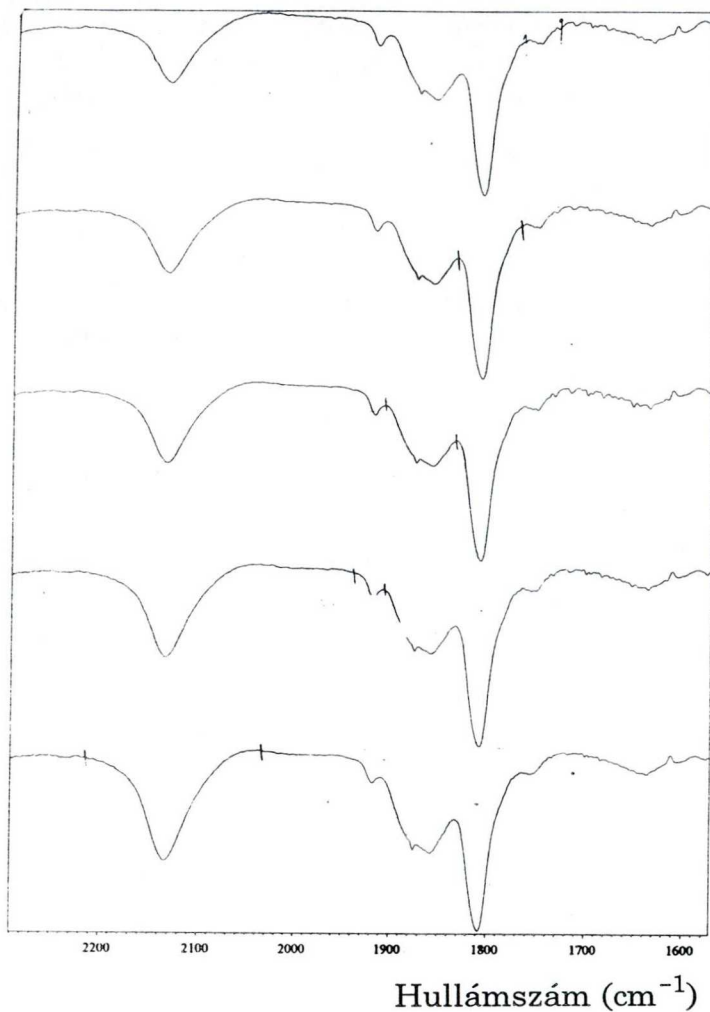
17. ábra NO adszorpció Fe(L)ZSM-5-ön, IR jelintenzitás-változások

tó, az adszorpciós idővel mennyisége monoton csökken (17. ábra). Könnyen azonosítható a mononitrozil rezgések jele: a NO^- -é 1810 cm^{-1} -nél, a NO^+ -é 1920 cm^{-1} körül. Az első maximumon halad át, a második, kisebb intenzitá-

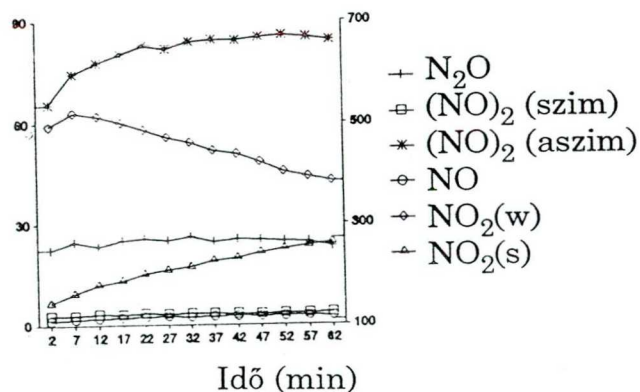
sú csúcs alatti terület kezdeti növekedés után stagnál. A dinitrozil felületi adszorbeátumok aszimmetrikus rezgésének jele 1750 cm^{-1} körül, a szimmetrikusét 1840 cm^{-1} körül találhatjuk meg.

A Ni-ZSM-5 minták spektruma a legösszetettebb. A gyengén (2120 cm^{-1}) és erősen kötött (1637 cm^{-1}) NO_2 jele mellett megjelenik a N_2O jel is 2241 cm^{-1} -nél. Ez utóbbi intenzitása idővel megközelítőleg konstans, a gyengén kötött NO_2 -é csökken, az erősen kötötté nő (19. ábra). A mono- és dinitrozil felületi adszorbeátumok mennyisége idővel körülbelül állandó volt

(ez utóbbiak aszimmetrikus jele (1850 cm^{-1} körül) azonban mutatott növekedést).



18. ábra *In situ* IR felvételek a NO adszorpciójához Fe(L)ZSM-5 zeoliton

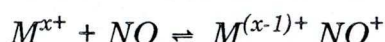


19. ábra NO adszorpció Ni(L)ZSM-5 mintán IR jelintenzitás-változások

6.2. *In situ* ESR spektroszkópiás eredmények

NO adszorpció Cu-ZSM-5 mintákon

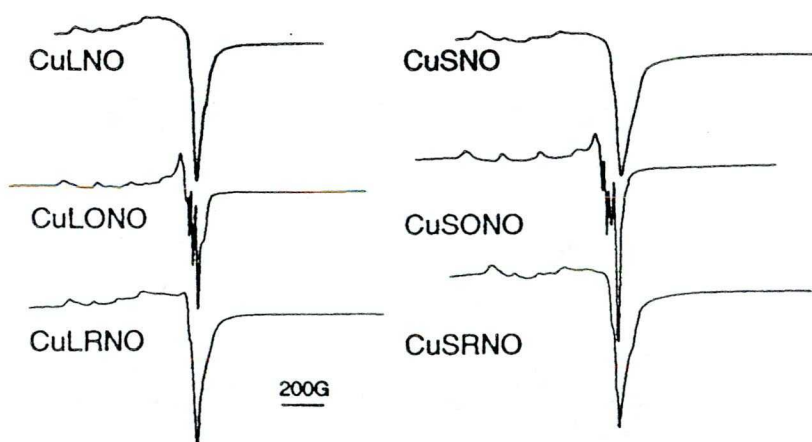
A *NO* molekulának egy páratlan elektronja van, mely egy viszonylag alacsony ionizációs energiával (9,6 eV) rendelkező degenerált nemkötő elektronpályán helyezkedik el. Ennek a nemkötő pályán lévő páratlan elektronnak a donálása átmenetifémek betöltetlen vagy részlegesen betöltött *3d* pályájára könnyen végbemehet. Ezt követi a *NO*-ról egy kötetlen elektronpár donálása, és π visszadonálás a *NO* molekulapályáira, egy nitrozil komplex létrehozása. Bár a nitrozil molekulapályarendszere igen összetett, a folyamat a következő egyszerű sémával írható le [66]:



Ez a folyamat részben magyarázatot adhat a Cu^{2+} ESR jelintenzitásának csökkenésére a *Cu-ZSM-5* *NO* adszorpciójakor (Appendix 1.):



ahol a nitrozil a *NO* és Cu^{2+} között lejátszódó spinpárosodás miatt diamágneses, és így a Cu^{2+} paramágneses jelének intenzitása csökkenését okozza. Miután mintáinkban a *Cu:NO* arány közel tíz volt, így az ösz-

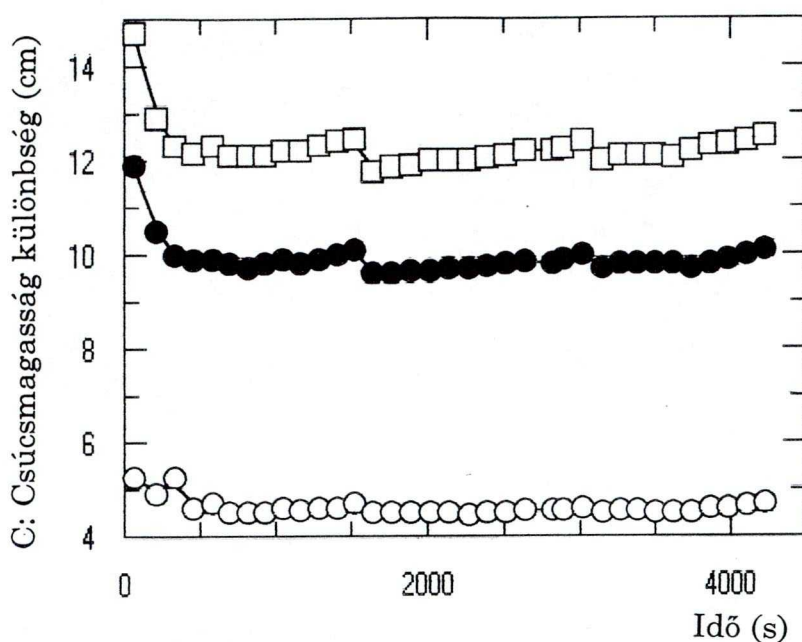


20. ábra *Cu-ZSM-5* minták *NO* adszorpció utáni ESR spektruma

szes jelintenzitás csökkenést nem okozhatja egyedül ez a spinpárosodás. A paramágneses specieszek axiális szimmetriával rendelkeznek, és három átlapolódó hiperfinom kvartettet alkotnak.

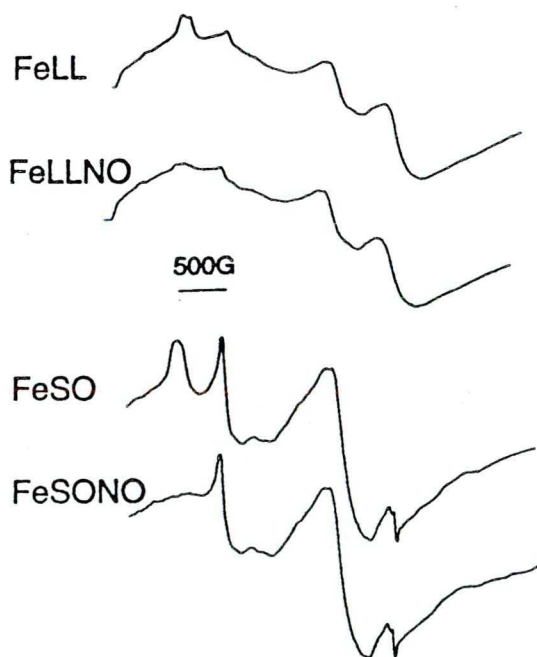
A *NO* adszorpció után kapott ESR spektrumok nem különböznek lé-

nyegesen az előkezelt minták adszorpció előtti spektrumaitól (20. ábra), itt is megtalálhatók a különböző koordinációban elhelyezkedő fémionok jellemző csúcsai (ld. Appendix 1.). Meghatározva a koordinációkhoz tartozó



21. ábra CuLVNO spektrumon mért csúcsmagasság változások csúcsmagasságok

változásait az adszorpció idejével azt tapasztaltuk, hogy irányaikban és arányaikban hasonlóak (21. ábra), azaz az adszorpció során a fémionok koordinációeloszlása megközelítően azonos marad. Ez alól kivételt a **CuLL** minta képez, melyben a domináns négyzetes piramisos koordinációt adszorpció után jól láthatóan az oktaéderes váltja fel (Appendix 1.). Sajnos nem volt módunk az egyedi koordinációkban lezajló változásokat külön-külön követni. Megfigyeléseink a spektrum egészére vonatkoznak, s intenzitásának változására korlátozódnak. Az azonban igaz minden *Cu-ZSM-5* minta esetén, hogy az adszorpció kezdeti szakaszán a jelintenzitás csökkenését tapasztaltuk, azaz a Cu^{2+} -ionok mennyisége csökkent, amiből arra következtethetünk, hogy



22. ábra Az ESR spektrumok változása NO adszorpció során *Fe-ZSM-5* mintákon

az adszorpció első szakaszában a rézionok redukálódnak. A később bekövet-

kező jelintenzitás növekedés már általánosan igaz minden mintára (ld. később).

NO adszorpció egyéb mintákon

Ezekben az esetekben is igaz az előbbi megállapítás – megfigyeléseink itt is a spektrum egészére vonatkoznak, az egyes koordinációkban bekövetkezett egyedi változásokat nem tudjuk értékelni. Kivételt a *Fe-ZSM-5* minták jelentenek (22. ábra), melyeken jól láthatóan a *NO* adszorpció torzult tetraéderes koordinációban lévő Fe^{3+} -ionokon zajlik, hisz az ezekre jellemző jelek intenzitása csökken. Hasonló változások észlelhetők a *Ni-ZSM-5* minták spektrumain is, ahol a $g = 2,24$ körül található csúcs magassága nő meg a *NO* adszorpció során.

A 7. táblázat az *NO* adszorpció során bekövetkező ESR jelintenzitás változásokat jellemzi. A spektrumok kiválasztott (a pontosabb értékelés érdekében legtávolabb eső) csúcsai közötti csúcsmagasság különbséget vizsgáltuk, annak minimális és maximális értékének százalékban kifejezett arányát tüntettük fel. A lezárt mintán ez megközelítően 3,5%-nak adódott, azaz ezzel a hibával kell számolni a többi esetben is.

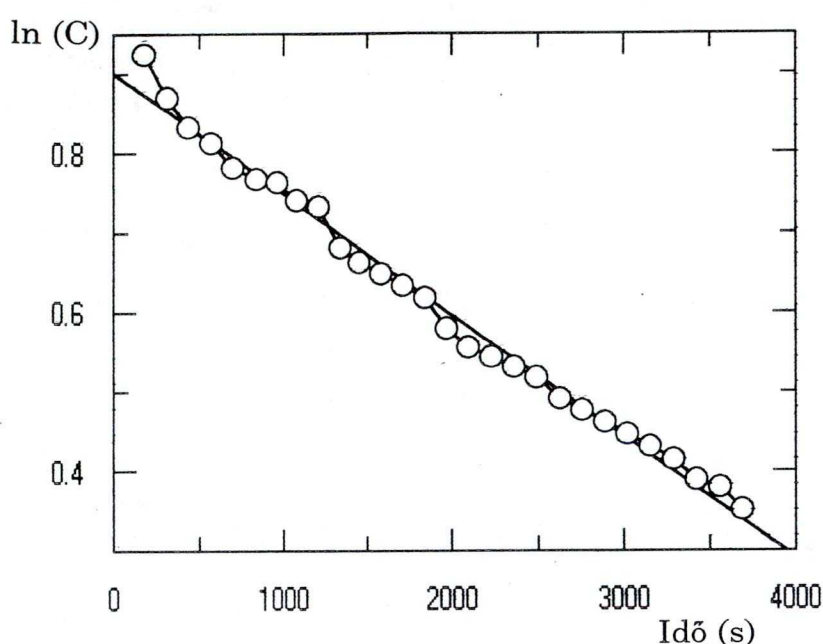
7. táblázat *NO* adszorpció alatt az ESR spektrumokon észlelhető százalékos csúcsmagasságváltozás

Minta	<i>Cu-ZSM-5</i>		<i>Fe-ZSM-5</i>		<i>Ni-ZSM-5</i>		<i>Co-ZSM-5</i>	
Előkezelés	L	S	L	S	L	S	L	S
–	13	10	26	36	63	24,8	9,5	31,3
V	25	28,6	16,6	26	73,5	6,6	3,3	9,6
L	15,4	16,6	10,8	13	5,3	8,3	3,6	3,3
O	22,2	63	10,3	25	10	166,6	3,5	14,7
R	12,3	5,9	30,1	37,5	-52	4,5	6,7	15,2

Ez azt jelenti, hogy *Co(L)ZSM-5* minta esetén gyakorlatilag csak két előkezelés után kaptunk figyelembe vehető változást. Kijugró érték rendelkezhető az oxidatív módon előkezelt *Ni(S)ZSM-5* zeolithoz, illetve kivételt képez

a redukált $Ni(L)ZSM-5$, mivel itt a folyamat egésze során végig jelintenzitás csökkenést tapasztaltunk.

Bár néhány esetben kezdeti intenzitás csökkenés tapasztalható, általánosan igaz, hogy NO adszorpció során az ESR jelintenzitás nő. A csúcsmagasság logaritmusát ábrázolva a reakcióidővel általában jó egyezéssel egyenes illeszthető a görbé-

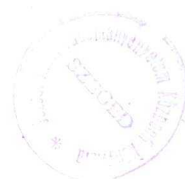


23. ábra NiLR minta NO adszorpciók kinetikai görbéje

hez (23. ábra). Kiszámítva azonban a reakcióhoz tartozó k értékeket, azok a különböző minták esetén közel azonosnak adódtak, mint azt a 8. táblázat adatai mutatják. Ebből az következik, hogy az általunk mért változások csak a rendszer valamely saját hibájából származnak. Valószínűleg az alkalmazott NO kis mennyisége nem volt alkalmas az általa okozott változások megfigyelésére ebben a berendezésben.

8. táblázat NO adszorpciót követő változások számított k értéke különböző zeolitminták esetén

MINTA	k	MINTA	k
CuLONO	$5,708 \cdot 10^{-4}$	CuSONO	$5,404 \cdot 10^{-4}$
FeLRNO	$4,323 \cdot 10^{-4}$	FeSONO	$2,895 \cdot 10^{-4}$
FeSRNO	$3,101 \cdot 10^{-4}$	NiLNO	$1,194 \cdot 10^{-4}$
NiLRNO	$3,506 \cdot 10^{-4}$	NiSONO	$6,488 \cdot 10^{-4}$
CoSONO	$5,521 \cdot 10^{-4}$	CoSRNO	$5,938 \cdot 10^{-4}$
zárt minta	$1,209 \cdot 10^{-4}$		

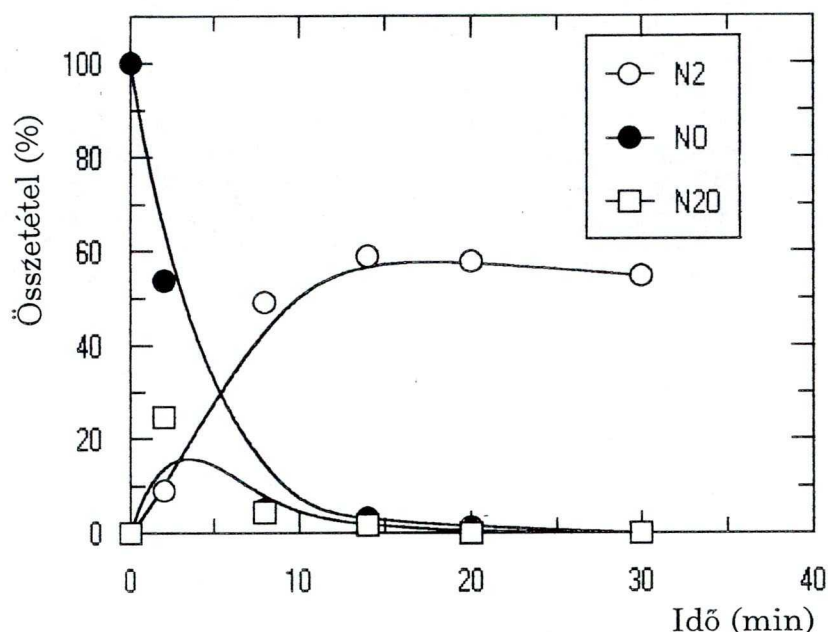


6.3. Katalitikus mérések

A NO és a NO_2 , az NO_x szennyezés fő komponenseinek átalakulását, valamint a stabil köztitermékként keletkező N_2O reakcióit vizsgáltuk oxidatív vagy redukatív körülmények között előkezelt, folyadék illetve szilárd fázisban ioncserélt Cu -ZSM-5 mintákon.

6.3.1 A NO bontás vizsgálata

A 24. ábrán a redukált $Cu(L)ZSM-5$ mintán, 573 K-en végzett NO bontás eredményét tüntettük fel. Látható, hogy a kezdeti NO mennyiségnek közel 95%-a átalakul az első tíz perc alatt, bizonyítva a katalizátor kimagasló aktivitását. A



24. ábra NO bomlás $CuLR$ zeoliton 573 K-en

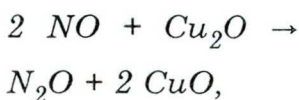
folyamában N_2O képződés figyelhető meg, melynek mértéke három perc elteltével stacionáriussá válik, majd a gázfázisban lévő N_2O mennyisége csökkenni kezd, és körülbelül 20 perc után nem már detektálható. A dinitrogén-oxid tehát a reakcióban köztitermékként szerepel.

Miután a kiindulási NO 30 perc elteltével elfogyott, a mérést nem folytattuk tovább. Ez idő alatt nem detektáltunk O_2 -t a gázfázisban. Figyelembe véve, hogy az anyagmérleggel sem tudunk elszámolni, úgy gondoljuk, hogy az oxigén a NO bomlás kezdeti szakaszában, azaz vizsgálati körülményeink között a zeolitban marad. Elképzelésünk részletesebb kifejtésére a reakciómechanizmust tárgyaló fejezetben kerül sor.

Továbbra is kérdéses maradt az aktív centrumok redukált illetve oxidált volta, ezért a kísérletet 573 K-en, oxidált mintán is elvégeztük. A kapott eredményeket a 25. ábra tartalmazza.

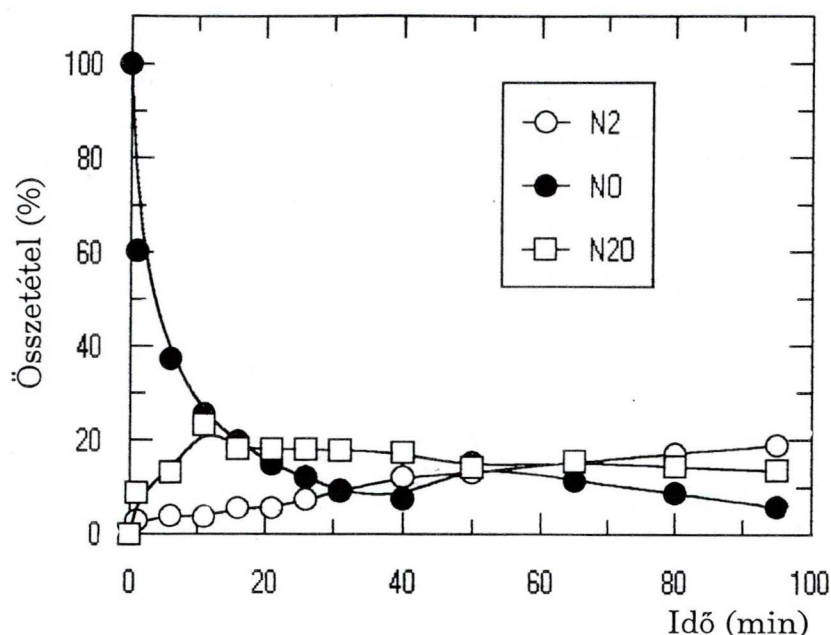
Az előzőhöz hasonló eredményeket kaptunk, azzal a különbséggel, hogy a reakció sebessége ez esetben kisebb - a 90%-os NO konverziót csak 40 perc után közelíti meg, s még 90 perc elteltével is tartalmaz a reakcióelegy NO-ot. Itt is képződik dinitrogén-oxid közttermékként, mennyisége azonban az idővel sokkal lassabban csökken.

A kapott mérési eredmények értelmezéseként a folyamat kezdeti lépésének a dinitrogén-oxid redukált centrumokon történő képződését tartjuk:

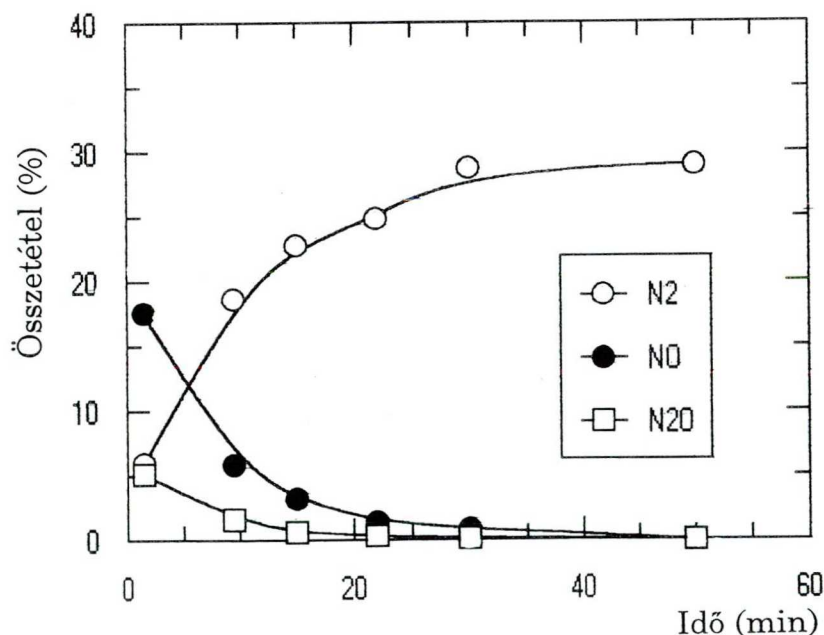


amit a dinitrogén-oxid kisebb sebességű bomlása (N_2 -

-né és O_2 -né) követett. Az oxidált mintán tapasztalható kisebb reakciósebs-



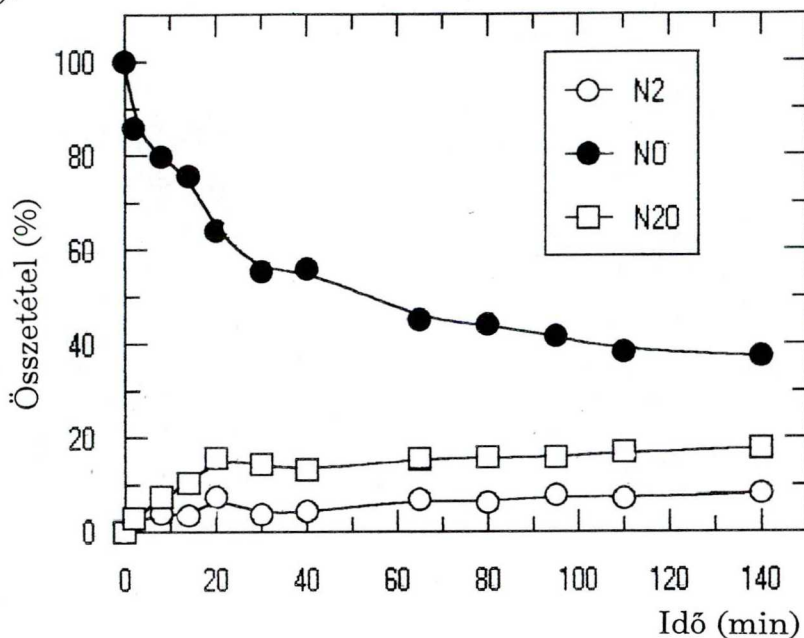
25. ábra NO bomlás CuLO zeoliton 573 K-en



26. ábra NO bomlás CuSR zeoliton 573 K-en

ségre az adhat magyarázatot, hogy ezen minta redukciója időt igényelt. A redukciót a NO molekula végzi, melynek redukáló tulajdonsága közismert. Hogy ezt az elképzelésünket bizonyítsuk, megvizsgáltuk a hasonló tulajdonságokkal nem bíró N_2O és NO_2 reakcióit is hasonló körülmények között (6.3.2. és 6.3.3. fejezet).

A 26. és a 27. ábrán a szilárd fázisban ioncserélt $Cu-ZSM-5$ minta redukált és oxidált formáján végzett katalitikus mérések eredményeit gyűjtöttük össze. A redukált mintán a bomlás olyan gyorsan végbement, hogy az első gázmintában, melyet



27. ábra NO bomlás $CuSO$ zeoliton 573 K-en

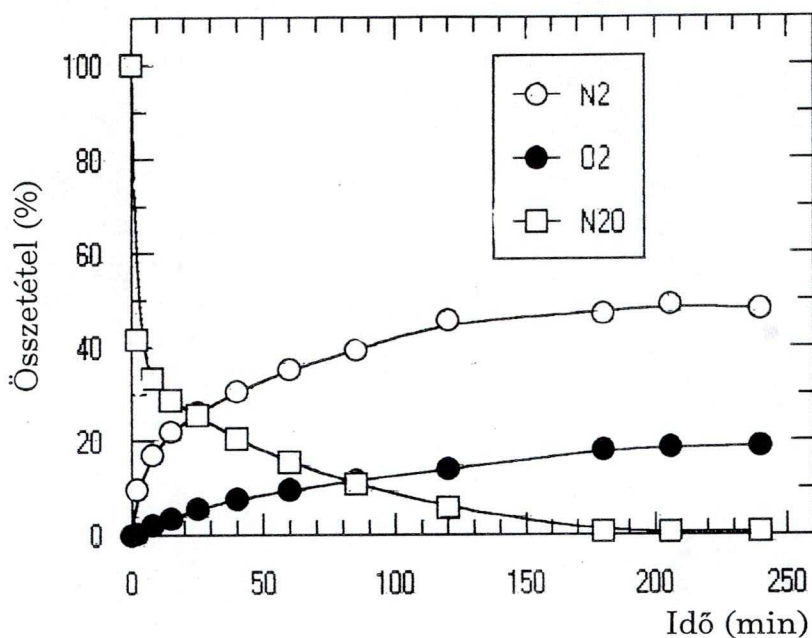
90 másodperccel a reakció indítása után vettünk, a kiindulási NO -nak csak 20%-a volt meg, 40 perc elteltével már nem volt jelen mérhető mennyiségben. A dinitrogén-oxid keletkezése és bomlása is végbement közel 20 perc alatt. Dioxidot itt sem detektáltunk a gázfázisban.

Az oxidált mintán a reakció a szilárd fázisú mintán sokkal lassabb, és a NO koncentrációja még 140 perc elteltével is közel 40%. A dinitrogén-oxid mennyisége a mérés ideje alatt nem csökkent. O_2 -t a gázfázisban nem detektáltunk. A N_2 képződés mértéke a szilárd fázisú ioncserével készült mintákon kisebb, mennyisége nem éri el a 30%-ot (a $CuLR$ minta esetén közel 60% volt).

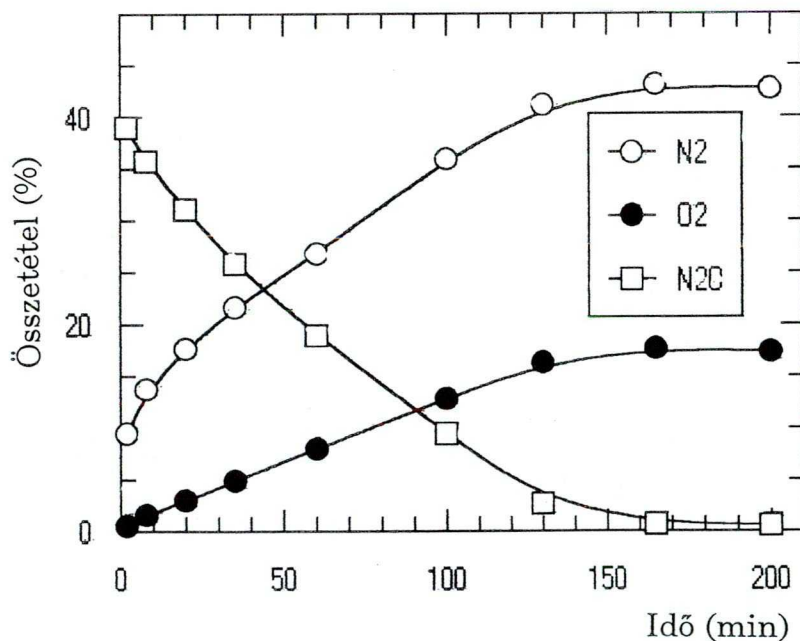
6.3.2. A N_2O bomlás vizsgálata

A dinitrogén-oxid bomlásának kinetikus görbéit a 28. és 29. ábra tartalmazza. Elmondhatjuk, hogy a bomlás sebessége és a termékarány független mind az ioncserre módjától, mind a fémionok oxidációs állapotától (a redukált mintákon

hasonló eredményeket kaptunk). Ez arra enged következtetni, hogy a N_2O bomlás nem a fém-centrumokon, hanem a zeolit egyéb (valószínűleg savas) centrumain zajlik. A képződő dinitrogén és dioxid aránya minden esetben sztöchiometrikus, azaz 2:1 volt.



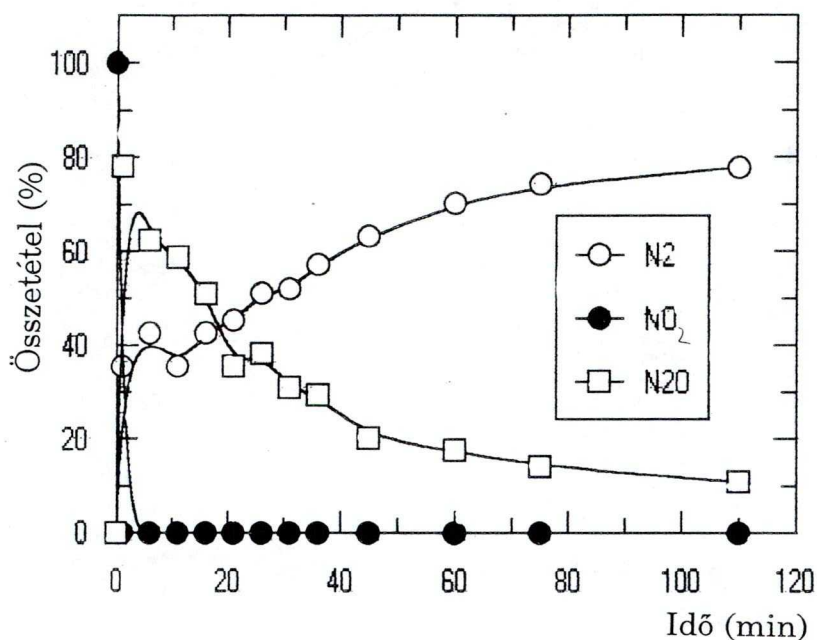
28. ábra N_2O bomlás CuLO zeoliton 523 K-en



29. ábra N_2O bomlás CuSO zeoliton 523 K-en

6.3.3. A NO_2 bomlás vizsgálata

A 30. ábrán a redukált $\text{Cu}(\text{S})\text{ZSM-5}$ mintán történő nitrogén-dioxid bomlás kinetikai görbéi láthatók. A folyamat dinitrogén-oxid köztiterméken keresztül játszódik le, végterméke N_2 és O_2 , bár ez utóbbit a gázfázisban nem detektáltuk. A



30. ábra NO_2 bomlás CuSR zeoliton 523 K-en

reakcióban az oxidált minták nem voltak hatékonyak, függetlenül az ioncse-re eljárástól. Ez a viselkedés azzal magyarázható, hogy magas oxidációs állapota miatt a nitrogén-dioxid nem képes a fém-centrumok redukálására, azok aktiválására.

6.4. Összefoglalás II.

Infravörösspektroszkópiás vizsgálataink eredményeként azt kaptuk, hogy a felületen képződött különböző nitrogén-oxidok sávjának megjelenését jelentősen befolyásolja a zeolitba juttatott fémionok minősége. További általánosítható eredmény az, hogy a felületi termékek koncentrációja a szilárd fázisban ioncserélt mintákon minden esetben kisebb, mint a folyadék fázisban ioncserélteken, s ez az ion minőségétől függetlenül igaz. Az infravörösspektroszkópiás sávok változása az adszorbeáltatás idejével azt az általános tendenciát mutatja, hogy a reakció mononitrozil - dinitrozil - nitrogén-oxid - N_2O sorrendben, ezen állapotokon keresztül játszódik le. Itt meg kell jegyeznünk, hogy N_2O jelenlétét a felületen csak egyetlen esetben sikerült kimutatni. Az infravörösspektroszkópia nem volt alkalmas arra, hogy mélyebb információt szerezzünk a N_2O bomlás során képződő termékek sorsáról (a N_2 és az O_2 nem IR aktív).

Az *in situ* elektronspinrezonancia-spektroszkópiás vizsgálatok rámutattak arra, hogy a NO adszorpciója során a fém-ion koordinációja változik. Másik tapasztalatunk az volt, hogy a minták spektrumait az oxidatív illetve redukzív kezelés befolyásolja dominánsan, és csak sokkal kisebb mértékben észlelhető a NO adszorpciós hatása. Meg kell jegyeznünk, hogy a téma folytatása esetén lehetőség szerint célszerűen olyan IR és ESR méréseket kell tervezni, amelyek az adott, a NO bomlás/átalakulás aktuális reakcióhőmérsékletén zajlanak.

Katalitikus méréseink alapján megállapíthatjuk, hogy a NO bomlási reakcióban az oxidatív és redukzív módon előkezelt Cu -ZSM-5 katalizátorok hasonlóan viselkednek, függetlenül előállításuk módjától. A 24. és 26. ábrán látható kinetikai adatok összevetése azt is mutatja, hogy a szilárd fázisban ioncserélt minta egységnyi tömegében több aktív centrum van, hiszen a N_2O görbéje ebben az esetben sokkal gyorsabb csökkenést mutat. Az oxidált és redukált mintákon végzett katalitikus mérés eredménye rámutat arra, hogy az előbbi esetben kevesebb olyan centrum van, amelyen a N_2O elbomlik, hisz mind a folyadék, mind a szilárd fázisban ioncserélt, oxidált zeoliton a teljes reakcióidő alatt jelen volt a N_2O . Kinetikai mérések azt bizo-

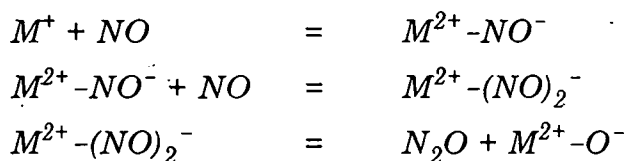
nyítják, hogy a bomlás mechanizmusában a N_2O -nak kulcsszerepe van. A N_2O bomlására vonatkozó vizsgálatainkból megállapítottuk, hogy a folyadék fázisban ioncserélt katalizátor oxidatív előkezelés után hatékonyabban bontja a N_2O -ot, mint a szilárd fázisban ioncserélt, hasonló módon előkezelt minta. Ez a megfigyelés teljesen összhangban van a NO bomlásakor a N_2O -ra mondottakkal.

A NO_2 bomlására vonatkozó eredményeink azt mutatják, hogy a bomlás N_2O köztiterméken keresztül játszódik le, és a reakcióban az oxidatív módon előkezelt minták nem aktívak. Ezt az előrejelezhető eredményt azzal tudjuk értelmezni, hogy a zeolitban lévő réz-ionok mindegyike magasabb oxidációs állapotban van.

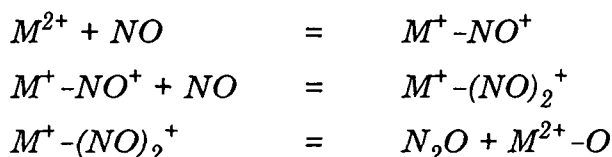
Az infravörös-, elektronspinrezonancia-spektroszkópiás és katalitikus mérések eredményei, valamint irodalmi adatok alapján a NO bomlási reakcióban valószínűleg lejátszódó elemi reakciókat a következő fejezetben mutatjuk be.

6.5. Feltételezett reakciómechanizmus

Mérési eredményeinket összegezve *Cu-ZSM-5* esetén a következő reakciómechanizmust tételezzük fel. Mind a redukált, mind az oxidált formája képes a nitrogén-monoxid bontására. Első lépésként N_2O képződést tapasztaltunk. A fémionok által elfoglalt aktív helyeket *M*-mel, a zeolit egyéb centrumait *Z*-vel jelölve a következő reakcióegyenletek tételezhetők fel:



illetve



A fémionokon adszorbeálódó oxigén ún. rácsközi oxigénként képes a zeolitrácson belüli elmozdulásra, mint azt izotóp jelöléses mérésekkel Valyon és Hall igazolta [6,7].



Miután a gázfázisban megjelent a N_2O , és bomlási sebessége független volt a zeolit oxidált illetve redukált voltától, így feltételezhető, hogy bomlása nem az eredeti fém-centrumokon történik, hanem a zeolit valamely másik pontján:



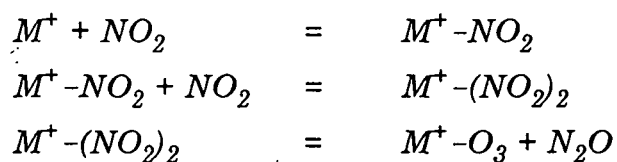
Abból, hogy szilárd fázisban ioncserélt zeolitokon a bomlás sebessége kisebb, illetve hogy ezen mintákon a NO bontás során a N_2O átmeneti lassabban bomlik, arra következtethetünk, hogy a dinitrogén-oxid bomlás aktív centrumai a savas centrumok, melyek mennyisége kísérleti adataink szerint a szilárd fázisban ioncserélt mintákban sokkal kisebb, mint a folyadékfázisú ioncserével készített katalizátorok esetén.

A rácsoxigén mobilitása folytán képes rekombinációra és deszorpcióra:



ahogy azt Valyon és Hall igazolta [23,24].

A nitrogén-monoxidtól eltérően a nitrogén-dioxid adszorpciója a katalizátor dezaktiválódásához vezet. Ennek oka az aktív helyek túlzott oxidálódása, hisz itt is N_2O képződést tapasztaltunk. Így a feltételezhetően lejátszódó reakciósor a következő:



Ez a mechanizmus kielégítően magyarázza az általunk megfigyelt jelenségeket.

7. Summary

Due to its importance for the environmental protection, decomposition and/or reduction of *NO* originated from different mobile or stationary sources is a widely discussed current subject of heterogeneous catalysis. In principle, the decomposition of *NO* does not require any reducing agent. Several catalyst candidates have been suggested for application on industrial scale. Among zeolite catalysts the transition metal ion-exchanged *ZSM-5* materials have proved to be of considerable promise. Especially *Cu-ZSM-5*, which became the model catalyst in low temperature decomposition of *NO* into its elements.

In the past few years a new ion-exchange method, the solid state ion-exchange was developed. It works under controlled conditions which allows the introduction of "larger" cations that are difficult to exchange into zeolites.

The aim of the present work was to prepare and characterise *Cu*-, *Fe*-, *Co*-, and *Ni-ZSM-5* zeolites ion-exchanged by conventional and solid state methods. For the latter goal we used several physical and chemical methods (XRD, thermal measurements, FT-IR, ESR, NMR spectroscopy). Investigation of solid state ion-exchange process was also included.

In spite of numerous papers devoted to discussion of the results accumulated on the decomposition of *NO* over *Cu-ZSM-5*, the reaction mechanism has not been completely established. Our aim was to clear up the first steps of the process. We approached the reaction from three sides: (1) the gas phase was analyzed by MS during the *NO* - zeolite reaction (*NO*:metal ion ≈ 0.33) carried out in a recirculatory batch reactor, (2) the adsorbed species were identified by IR, and (3) the valence state and coordination of copper ion were determined by ESR spectroscopy.

Our findings were as follows:

1.1. We demonstrated that higher ion-exchange degree could be achieved by solid state ion-exchange than by the conventional method. In some cases samples with ion-exchange degree higher than 100 % were prepared. The

composition of zeolites determined by different analytical techniques (classical analysis, atomabsorption spectroscopy, ^{23}Na MAS NMR spectroscopy) resulted in satisfying correspondence.

1.2. The crystallinity and structure of ion-exchanged zeolites were checked by several techniques. The XRD and IR spectroscopic measurements concordantly proved that no significant destruction of the zeolite structure occurred - neither at samples prepared by conventional ion-exchange, nor the ones prepared by solid state procedure. BET data proved that the pore system stayed intact which means that metal oxide particles did not formed in significant amount during the ion-exchange processes. According to the SEM pictures the size distributions of samples are homogeneous so during ion-exchange larger crystal agglomerations were not formed. ^{27}Al MAS NMR spectra of solid state ion-exchanged samples showed no sign of octahedral Al which means that detectable amount of Al did not leave the zeolite lattice. The broadening of the tetrahedral Al sign indicates the distortion of the Al coordination.

1.3. Acidity measurements showed great difference in the acidity of zeolites prepared conventionally and by solid state ion-exchanged. While IR spectra of samples prepared by conventional way contained sign characteristic of Brönsted acid sites, samples prepared by solid state ion-exchange, right after preparation, did not. Two kinds of Lewis acid sites (Na^+ and transition metal ion) were determined in zeolites containing transitional metal ions, and the ratio of the two sites is dependent on the ion-exchange method. Steam treatment of solid state ion-exchanged samples, which contain only small amount of Brönsted acid sites, could generate OH groups in the zeolites.

1.4. Termogravimetric measurements proved that the reaction between the metal chloride and the OH groups of the zeolites resulted in the formation of the metal - zeolite bond. The process is followed by HCl formation.

1.5. According to our ESR results, copper ions occupy three different coordination sites in zeolites prepared by both ion-exchange methods. The ESR data showed good concordance with data found in literature. In ESR spectra of *Fe-ZSM-5* samples the four main characteristic sign were ident-

ified. All the assignments ($g=2.06$ octahedral, $g=2.89$ oxo-hidroxo groups, $g=4.34$ tetrahedral, and $g=5.4-6.8$ distorted tetrahedral) can be found in the literature. In case of *Ni*- and *Co*-ZSM-5 the ESR spectra did not provide information about the coordination of the metal ions.

2.1. IR spectroscopic measurements showed that the IR bands characteristic of species formed on the zeolite surface from different nitrogen oxides are dependent on the metal ion exchanged into the zeolite. The surface concentration of the products are smaller on solid state ion-exchanged samples than on the conventionally exchanged ones, independently on the metal ion. Changes of the IR bands with the time of adsorption showed a general tendency that the reaction passes of in mononitrosyl - dinitrosyl - nitrogen oxide - N_2O sequence. It should be noted that N_2O present on the surface was detected only in one case. The IR spectroscopy was not suitable to show products formed by N_2O decomposition as N_2 and O_2 are IR inactive.

2.2. ESR spectroscopic measurements proved the changes of the metal ion coordination during *NO* adsorption. The spectra were influenced dominantly by the oxidative-reductive pretreatments, the effect of *NO* adsorption was observed in smaller degree. We should note that in case of further research work one should plan IR and ESR measurements which work on the actual temperature of *NO* decomposition.

2.3. Catalytic studies showed that, independently on their modification method, *Cu*-ZSM-5 pretreated oxidatively or reductively behaved similarly. Analysis of kinetic data demonstrated that mass unit of solid state ion-exchanged samples contained more active centres as in their case the curve of N_2O showed faster decrease. On both solid and liquid phase ion-exchanged oxidized samples the N_2O was present during the whole reaction time so contrary to reduced samples, the oxidized ones contained less active sites for N_2O decomposition. Kinetic studies showed that N_2O had major role in *NO* decomposition mechanism.

2.4. After oxidative pretreatment the sample prepared by conventional ion-exchange was more effective in N_2O decomposition than the oxidized, solid state ion-exchanged one. This observation is in agreement with the statements about N_2O in *NO* decomposition. The NO_2 decomposition also

had N_2O as intermediate but zeolite samples pretreated in oxidizing atmosphere were almost inactive in this reaction. This foregone conclusion can be explained by the higher oxidation degree of the copper ions in the zeolite.

2.5. On the basis of our IR, ESR spectroscopic and catalytic measurement, and the collected results found in literature we proposed a probable mechanism covering the elemental steps of the first stage in NO decomposition over $Cu-ZSM-5$ zeolite.

Appendix 1: A Cu-ZSM-5 spektrumok jellemzői

Minta	Érz.	$g_{\perp}$	$g_{\parallel}$	g_{12}	g_{13}	g_{14}	g_{15}	g_{16}
CuL	$2,5 \cdot 10^4$	2,018-2,113				2,364(130)	2,402(114)	
CuLNO	$2,5 \cdot 10^4$	2,011-2,106		2,321(147)		2,361(133)	2,402(113)	
CuS	$5 \cdot 10^4$	2,014-2,124				2,387(113)	2,402(113)	
CuSNO	$5 \cdot 10^4$	2,014-2,121		2,325(147)		2,375(113)	2,403(113)	
CuLV	$1,6 \cdot 10^3$	2,002-2,075	2,273(170)	2,326(157)	2,335(137)			
CuLVNO	$1,3 \cdot 10^3$	2,007-2,076	2,274(170)	2,326(157)	2,336(137)			
CuSV	$8 \cdot 10^3$	2,007-2,076		2,324(157)	2,334(137)			
CuLL	$5 \cdot 10^3$	2,014-2,095		2,328(157)	2,338(133)		2,397(114)	
CuLLNO	$4 \cdot 10^3$	2,015-2,099		2,327(156)	2,339(133)		2,397(113)	
CuSL	$4 \cdot 10^3$	2,011-2,088		2,324(160)	2,339(113)		2,397(113)	
CuSLNO	$8 \cdot 10^3$	2,013-2,090		2,327(157)	2,352(120)		2,399(113)	
CuLO	$2,5 \cdot 10^3$	2,001-2,078	2,278(172)	2,329(157)	2,338(137)			
CuLONO	$2,5 \cdot 10^3$	2,001-2,079	2,278(173)	2,328(158)	2,337(140)			
CuSO	$2,5 \cdot 10^3$	2,008-2,079	2,275(173)	2,325(160)	2,338(140)			
CuSONO	$5 \cdot 10^3$	2,007-2,079	2,277(170)	2,322(160)	2,338(138)			
CuLR	$2,5 \cdot 10^3$	2,023-2,103				2,376(107)	2,403(113)	2,417(87)
CuLRNO	$2,5 \cdot 10^3$	2,021-2,103				2,375(107)	2,403(113)	2,418(87)
CuSR	$8 \cdot 10^3$	2,014-2,109				2,365(127)	2,398(113)	
CuSRNO	$8 \cdot 10^3$	2,021-2,112				2,371(123)	2,400(113)	

Appendix 2.: Fe-ZSM-5 spektrumok jellemzői

Minta	Érzékenys.	$g_{\perp}$	$g_{ 1}$	$g_{ 2}$	$g_{ 3}$	$g_{ 4}$	$g_{ 5}$	$g_{ 6}$
FeL	$6,3 \cdot 10^5$	2,442	6,383/5,403	4,380	2,904			3,995
FeLNO	$5 \cdot 10^5$	2,442	6,534/5,442	4,385	2,894			4,006
FeS	$6,3 \cdot 10^5$	2,433	5,405	4,338	2,896		1,999	
FeSNO	$6,3 \cdot 10^5$	2,435	6,908/5,719	4,346	2,892		2,058	
FeLV	$8 \cdot 10^4$	2,658		4,34			2,004	
FeLVNO	$8 \cdot 10^4$	2,579		4,347			2,007	
FeSV	$1 \cdot 10^4$							
FeSVNO	$8 \cdot 10^3$							
FeLL	$2,5 \cdot 10^5$	2,436	6,248/5,815	4,320	2,907	2,062		2,315
FeLLNO	$2,5 \cdot 10^5$	2,438	6,302/5,743	4,324	2,899	2,066		2,304
FeSL	$5 \cdot 10^5$	2,447	6,22/5,943	4,341	2,907		2,064	3,605
FeSLNO	$5 \cdot 10^5$	2,443	5,8606	4,336	2,893		2,061	
FeLO	$3,2 \cdot 10^5$	2,384	6,269/5,812	4,304	2,899	2,159		
FeLONO	$3,2 \cdot 10^5$	2,385	6,249/5,838	4,318	2,897	2,157		
FeSO	$5 \cdot 10^5$	2,444	6,194/5,940	4,339	2,394		2,022	3,579
FeSONO	$5 \cdot 10^5$	2,443	5,430	4,313	2,885		2,022	3,585
FeLR	$6,3 \cdot 10^5$	2,442	6,749/5,345	4,312	2,891		2,062	
FeLRNO	$6,3 \cdot 10^5$	2,441	5,348	4,284	2,897		2,004	
FeSR	$8 \cdot 10^5$	2,439	6,286/5,869	4,336	2,897		2,055	
FeSRNO	$6,3 \cdot 10^5$	2,440	5,876	4,340	2,900		2,054	

Appendix 3.: Eltérő előkezelésű Fe-ZSM-5 minták

Sample	Sensitivity	g	g	g	g	g
FeLR200	$6,3 \cdot 10^5$	2,418	5,843	4.322	2,904	2,005
FeLR200NO	$6,3 \cdot 10^5$	2,412	5,375	4.319	2,896	2,005
FeLR300	$5 \cdot 10^3$					
FeLR300NO	$4 \cdot 10^3$					
FeLO500	$4 \cdot 10^5$	2,424	6,319/5,833	4.328	2,904	2,079
FeLO500NO	$4 \cdot 10^5$	2,427	6,356/5,779	4.333	2,898	2,078

Appendix 4.:

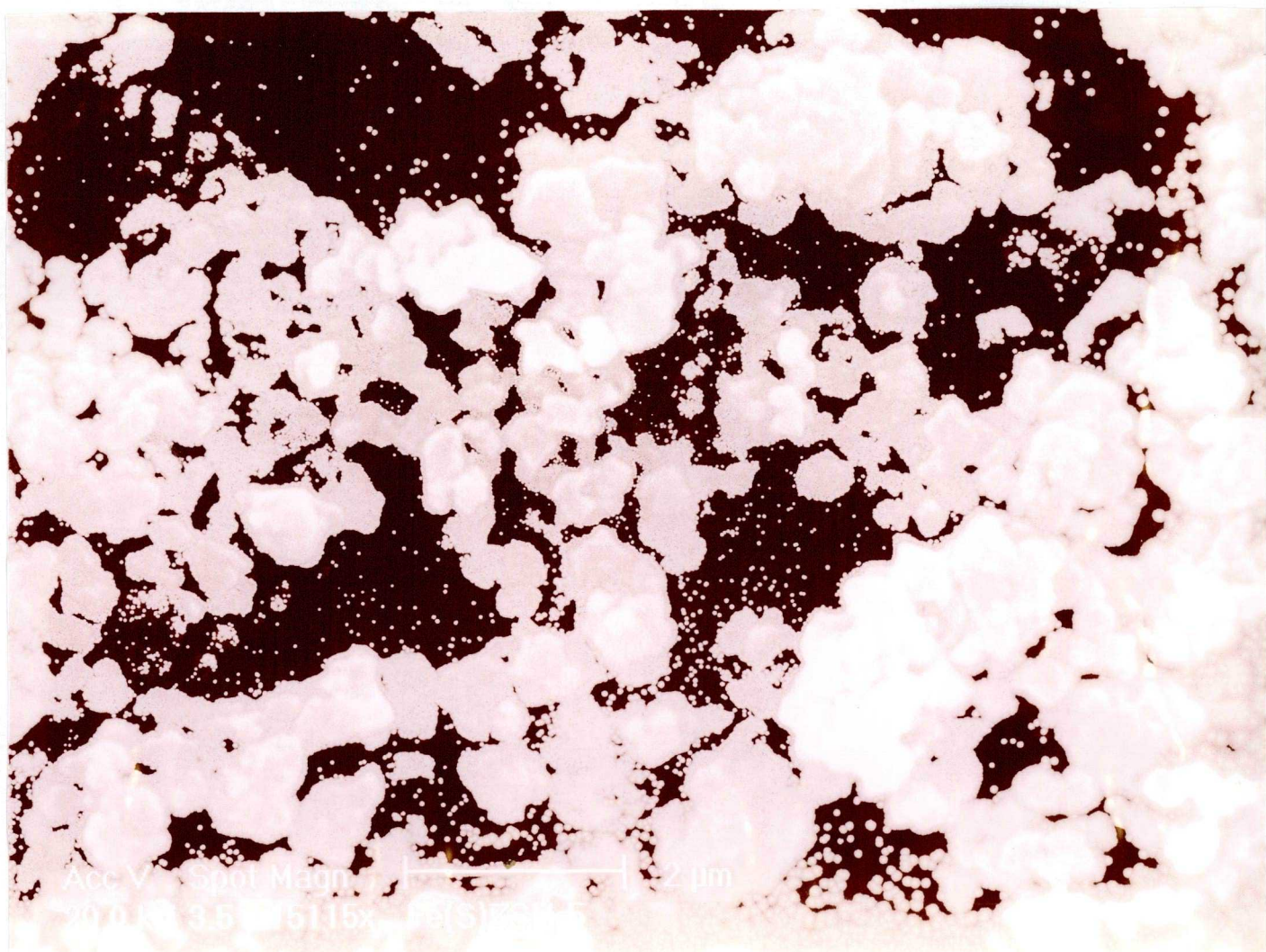
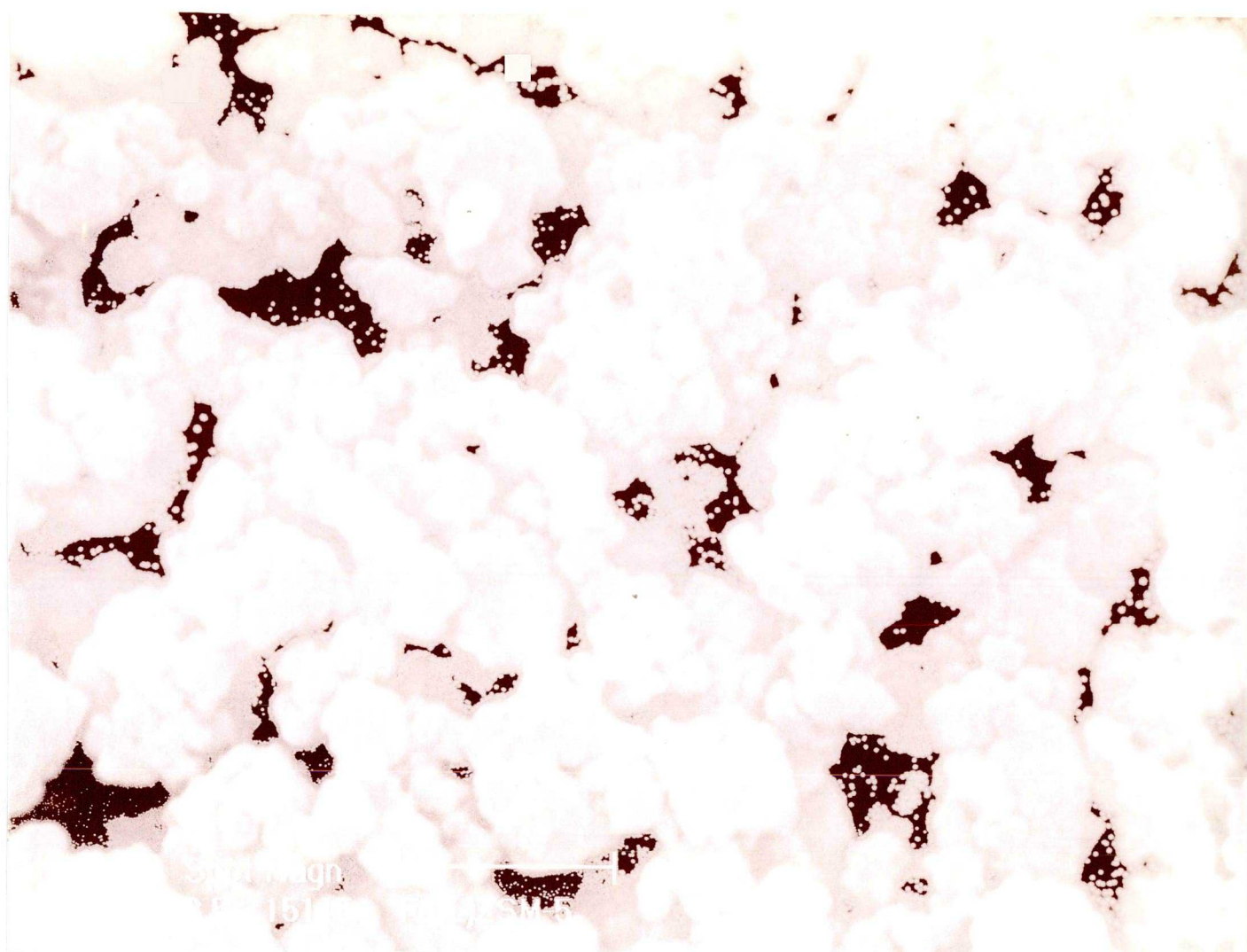
Zeolitmintákról készült SEM felvételek

Felső ábra: *Fe(L)ZSM-5* minta

3,2 cm $\rightarrow$ 2 μ m (ld. ábra)

Alsó ábra: *Fe(S)ZSM-5* minta

3,2 cm $\rightarrow$ 2 μ m (ld. ábra)



Irodalomjegyzék

- [1] H. Bosch and F. Janssen, Catal. Today, Serial Publ., Vol. 2. No. 4. (April, 1987) *Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides*
- [2] J. Zeldovich, Compt. Rend. Acad. Sci. USSR, 51 (1946) p.217
- [3] S.E. Manahan: *Environmental Chemistry*, Willard Grant Press, Boston, 1979
- [4] S. Papp-R. Kümmel: *Környezeti kémia*, Tankönyvkiadó, Budapest, 1992
- [5] M. Iwamoto, Stud. Surf. Sci. Catal., 54 (1990) p.121
- [6] K. Tabata, H. Fukuda, S. Kohiki, N. Mizuno, and M. Misono, Chem. Lett., (1988) p.799
- [7] F.J.J.G. Janssen, *The Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide with Ammonia*, Ph.D. dissertation (1987)
- [8] M. Shelef, Chem. Rev., 95 (1995) p. 209
- [9] A. Iijima, Proc. 5th Intern. Conf. on Zeolites, Heyden and Sons Ltd., London (1980) p.103
- [10] D.W. Breck: *Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley and Sons, London, 1974
- [11] W. Loewenstein, Am. Mineral., 32 (1954) p.92
- [12] R.M. Barrer, J. Soc. Chem. Ind., 64 (1945) p.130
- [13] W.M. Meier, D.H. Olson, and Ch. Baerlocher, *Atlas of Zeolite Structure Types*, Butterworth London, 4th Rev. Ed. (1996)
- [14] S.L.Meisel, J.P. McCullough, C.H. Lechthaler, and P.B. Weisz, Chemtech, February (1976) p.86
- [15] H.G. Karge, Stud. Surf. Sci. Catal., 105 (1997) p.1901
- [16] Z. Chajar, M. Primet, H. Praliaud, M. Chevrier, C. Gauthier, and F. Mathis, Appl. Catal. B: Environmental, 4 (1994) p.199
- [17] K. Eränen, N. Kumar, and L.-E. Lindfors, Appl. Catal. B: Environmental, 4 (1994) p.213
- [18] J.A. Rabo and P.H. Kasai, Progress in Solid State Chemistry, 9 (1975) p.1
- [19] A. Clearfield, C.H. Saldarriaga, and R.C. Buckley, Proc. 3rd Int. Conf. Molec. Sieves, Sept. 367, 1973, Zurich, Switzerland, Recent Progress Reports, J.B. Uytterhoeven (Ed.), Univ. Leuven Press, 1973, Paper 130, p.241.
- [20] A.V. Kucherov and A.A. Slinkin, J. Mol. Catal., 90 (1994) p. 323
- [21] A.V. Kucherov and A.A. Slinkin, Zeolites, 6 (1986) p.175
- [22] A.V. Kucherov and A.A. Slinkin, Zeolites, 7 (1987) p.38
- [23] A.V. Kucherov and A.A. Slinkin, Zeolites, 8 (1988) p.110
- [24] A.V. Kucherov and A.A. Slinkin, Zeolites, 7 (1987) p.43
- [25] H.K. Beyer, H.G. Karge, and G. Borbély, Zeolites, 8 (1988) p.79
- [26] H.G. Karge, H.K. Beyer, and G. Borbély, Catal. Today, 3 (1988) p.41
- [27] H.G. Karge, V. Mavrodinova, Z. Zheng, and H.K. Beyer, Appl. Catal., 75 (1991) p. 343
- [28] H.G. Karge and H.K. Beyer, Stud. Surf. Sci. Catal., 69 (1991) p.43
- [29] C.A. Fyfe, G.T. Kokotailo, J.D. Graham, C. Browning, G.C. Gobbi, M.

- Hyland, G.J. Kennedy, and C.T. DeSchutter, *J. Am. Chem. Soc.*, **108** (1986) p.522
- [30] Q. Wang, D. Sayers, M. Huang, C. Yuan, and S. Wei, Preprint (ISSN: 0569-3772), *Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.* **37** (1992) p.283
- [31] H.K. Beyer, P.A. Jacobs, and J.B. Uytterhoeven, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **72** (1976) p.674
- [32] P.A. Jacobs, M. Tielen, J.P. Linart, and J.B. Uytterhoeven, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **72** (1976) p.2793
- [33] G.L. Price and V. Kanazirev, *J. Catal.* **126** (1990) p.267
- [34] V. Kanazirev, K. Dooley, and G.L. Price, *J. Catal.* **146** (1994) p.228
- [35] S. Sato, Y. Yu-u, H. Yahiro, N. Mizuno, and M. Iwamoto, *Appl. Catal.* **70** (1991) L1-L5
- [36] M. Iwamoto, N. Mizuno, and H. Yahiro, *New Frontiers in Catalysis, Proceedings of the 10th International Congress on Catalysis*, (1992) p.1285
- [37] M. Iwamoto, H. Furukawa, Y. Mine, F. Uemura, S. Mikuriya, and S. Kagawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1986) p.1272
- [38] M. Iwamoto, H. Yahiro, Y. Mine, and S. Kagawa, *Chem. Lett.*, (1989) p.213
- [39] M. Iwamoto, K. Maruyama, N. Yamazoe, and T. Seiyama, *J. Phys. Chem.*, **81**, Vol. 7 (1977) p.622
- [40] M. Iwamoto, H. Yahiro, K. Tanda, N. Mizuno, Y. Mine, and S. Kagawa, *J. Phys. Chem.*, **95** (1991) p.3727
- [41] J.C. Vedrine, and C. Naccache, *J. Phys. Chem.*, **77** (1973) p.1606
- [42] M. Iwamoto and H. Hamada, *Catal. Today*, **10** (1991) p.57
- [43] M. Iwamoto, H. Furukawa, and S. Kagawa, *New Developments in Zeolite Science Technology*, Proceeding of the 7th International Zeolite Conference, (1986) p.943
- [44] M. Iwamoto, H. Yahiro, N. Mizuno, W.-X. Zhang, Y. Mine, H. Furukawa, and S. Kagawa, *J. Phys. Chem.*, **96** (1992) p.9360
- [45] J. Valyon and W.K. Hall, *J. Phys. Chem.*, **97** (1993) p.7054
- [46] J. Valyon and W.K. Hall, *Catal. Letters*, **19** (1993) p.109
- [47] P.A. Jacobs and H.K. Beyer, *J. Phys. Chem.*, **83** (1979) p.1174
- [48] J.O. Petunchi, G. Marcelin, and W.K. Hall, *J. Phys. Chem.*, **96** (1992) p.9967
- [49] J. Valyon and W.K. Hall, *J. Phys. Chem.*, **97** (1993) p.1204
- [50] Y. Li and W.K. Hall, *J. Catal.*, **129** (1991) p.202
- [51] H.-J. Jang, W.K. Hall, and J.L. d'Itri, *J. Phys. Chem.*, **100** (1996) p.9416
- [52] J. Valyon and W.K. Hall, *New Frontiers in Catalysis, Proceedings of the 10th International Congress on Catalysis*, (1992) p.1339
- [53] J. Valyon and W.K. Hall, *Catal. Letters*, **15** (1992) p.311
- [54] J. Valyon and W.K. Hall, *J. Catal.*, **143** (1993) p.520
- [55] J. Valyon, W.S. Millman, and W.K. Hall, *Catal. Letters*, **24** (1994) p.215
- [56] J.O. Pentuchi and W.K. Hall, *Appl. Catal. B*, **2** (1993) L17-L26
- [57] D.B. Lukyanov, G.S. Sill, J.L. d'Itri, and W.K. Hall, *J. Catal.*, **153** (1995) p.265
- [58] M. Shelef, C.N. Montreuil, and H.-W. Jen, *Catal. Letters*, **26** (1994)

p.277

- [59] R.A. Grinsted, H.-W. Jen, C.N. Montreuil, M.J. Rokosz, and M. Shelef, *Zeolites*, **13** (1993) p.602
- [60] B.J. Adelman, G.-D. Lei, and W.M.H. Sachtler, *Catal. Letters*, **28** (1994) p.119
- [61] J.L. d'Itri and W.M.H. Sachtler, *Appl. Catal. B: Environmental*, **2** (1993) L7-L15
- [62] J. Sárkány and W.M.H. Sachtler, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **94** (1995) p.649
- [63] A.V. Kucherov, C.P. Hubbard, and M. Shelef, *J. Catal.*, **157** (1995) p.603
- [64] A.V. Kucherov, J.L. Gerlock, H.-W. Jen, and M. Shelef, *Zeolites*, **15** (1995) p.9
- [65] A.V. Kucherov, N.V. Nekrasov, A.A. Slinkin, E.A. Katsman, and S.L. Kiperman, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **105** (1997) p.1655
- [66] E. Giamello, D. Murphy, G. Magnacca, C. Morterra, Y. Shioya, T. Nomura, and M. Anpo, *J. Catal.*, **136** (1992) p.510
- [67] P.W. Atkins: *Fizikai Kémia II., Szerkezet*, Tankönyvkiadó, Budapest, **1992**
- [68] J. Sárkány, J.L. d'Itri, and M.H. Sachtler, *Catal. Letters*, **16** (1992) p.241
- [69] H.-J. Jang, W.K. Hall, and J.L. d'Itri, *J. Phys. Chem.*, **100** (1996) p.9416
- [70] M. Shelef, *Catal. Letters*, **15** (1992) p.305
- [71] N.W. Hayes, R.W. Joyner, E.S. Shpiro, *Appl. Catal. B: Environmental* **8** (1996) p.343
- [72] J. Sárkány and W.M.H. Sachtler, *Zeolites*, **14** (1994) p.7
- [73] S.S.C. Chuang and B. Lopez, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **105** (1997) p.1477
- [74] G.D. Lei, B.J. Adelman, J. Sárkány, and W.M.H. Sachtler, *Appl. Catal. B: Environmental*, **5** (1995) p.245
- [75] T. Beutel, J. Sárkány, G.-D. Lei, J. Y. Yan, and W.M.H. Sachtler, *J. Phys. Chem.*, **100** (1996) p.845
- [76] M. Anpo, M. Matsuoka, Y. Shioya, H. Yamashita, E. Giamello, C. Morterra, M. Che, H.H. Patterson, S. Webber, S. Ouellette, and M.A. Fox, *J. Phys. Chem.*, **98** (1994) p.5744
- [77] G. Spoto, S. Bordia, D. Scarano, and A. Zecchina, *Catal. Letters*, **13** (1992) p.39
- [78] T. Beutel, B.J. Adelman, and W.M.H. Sachtler, *Appl. Catal. B: Environmental*, **9** (1996) L1-L10
- [79] H.S. Gandhi and M. Shelef, *J. Catal.*, **28** (1973) p.1
- [80] M. Shelef and J.T. Kummer, *Chem. Eng. Prog.*, **67** (1971) p.74
- [81] M.C. Kung and H. Kung, *Catal. Rev.*, **27** (1985) p.425
- [82] J. Liang, H.P. Wand, and L.D. Spicer, *J. Phys. Chem.*, **89** (1985) p.5840
- [83] K. Segawa, Y. Chen, J.E. Kubsh, W.N. Delgass, J.A. Dumesic, and W.K. Hall, *J. Catal.*, **76** (1982) p.112
- [84] J. Michalik, M. Narayana, and L. Kevan, *J. Phys. Chem.*, **88** (1984) p.5236
- [85] R.A. Schoonheydt, I. Vaesen, and H. Leeman, *J. Phys. Chem.*, **93**

- (1989) p.1515
- [86] R.A. Schoonheydt and D. Roodhooft, *J. Phys. Chem.*, **90** (1986) p.6319
 - [87] I.V. Elev, A.N. Persin, B.N. Shelimov, and V.B. Kazansky, *Kinet. Katal.*, **23** (1982) p.936
 - [88] C. Lepetit, M. Kermarec, and D. Olivier, *J. Mol. Catal.*, **51** (1989) p.73
 - [89] V.B. Kazansky, I.V. Elev, and B.N. Shelimov, *J. Mol. Catal.*, **21** (1983) p.265
 - [90] J. Dědeček, Z. Sobalík, Z. Tvarůžková, D. Kaucký, and B. Wichterlová, *J. Phys. Chem.*, **99** (1995) p.16327
 - [91] A.V. Kucherov, J.L. Gerlock, H.-W. Jen, and M. Shelef, *Zeolites*, **15** (1995) p.15
 - [92] A.V. Kucherov, A.A. Slinkin, D.A. Kondrat'ev, T.N. Bondarenko, A.M. Rubinstein, and Kh.M. Minachev, *Zeolites*, **5** (1985) p.320
 - [93] A.N. Ilyichev, A.A. Uharsky, and V.A. Matishak, *Kinet. Katal.*, **36** (1995) p. 268
 - [94] A.N. Kotasthane, V.P. Shiralkar, S.G. Hegde, and S.B. Kulkarni, *Zeolites*, **6** (1986) p.253
 - [95] L.M. Kustov, V.B. Kazansky, and P. Ratnasamy, *Zeolites*, **7** (1987) p.79
 - [96] B. Wichterlová and P. Jírů, *Reakt. Kinet. Catal. Lett.*, **13**, 3 (1980) p.197
 - [97] B. Wichterlová, *Zeolites*, **1** (1981) p.181
 - [98] P. Ratnasamy, R.B. Borade, S. Sivasanker, V.P. Shiralkar, and S.G. Hedge, *Acta Phys. et Chem. (Szeged)*, **31** (1985) p.137
 - [99] B. Wichterlová, L. Kubelková, J. Nováková, and P. Jírů, *Metal Microstructures in Zeolites*, (Ed. P.A. Jacobs *et al.*) p.143 (1982)
 - [100] B. Wichterlová, L. Kubelková, P. Jírů, and D. Kolihová, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **45** (1980) p. 2143
 - [101] G. Coudurier, J.C. Naccache, and J.C. Vedrine, *JCS Chem. Commun.*, (1982) p.1413.
 - [102] N. Davidova, P. Kovacheva, and D. Shopov, *Zeolites*, **6** (1986) p.304.
 - [103] von Baalmos

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretném megköszönni mindazok munkáját, akik disszertációm megírásában segítségemre voltak.

Elsőként említem témavezetőmet, dr. Halász Jánost, aki lelkesedést, tudást, s gyakran erőt öntött belém. Kiricsi Imre professzor sokat alakított tudományos látásmódomon, megvilágítva és így egyszerűbbé téve megoldhatatlannak látszó problémáimat. Burger Kálmán és Fejes Pál professzoroknak köszönöm, hogy lehetőséget adtak a programban való részvételre.

Életem feledhetetlen emléke marad az a három hónap, amit B.Nagy János szinte atyai keze alatt tölthettem Namurben, Belgiumban. Ottani munkámat segítették kollégáim és barátaim: Antonio Fonseca, Philippe Monnoyer, Isabelle, Fabian, Denis és Christophe.

Köszönöm Rockenbauer Antalnak és Korecz Lászlónak, a Központi Kémiai Kutatóintézet dolgozóinak az ESR spektrumok megfejtésénél nyújtott segítséget.

Sokat köszönhetek Ph.D.-s és sorstársaimnak, Fudala Ágnesnek, Kónya és Kele Zoltánnak, Béres Attilának. Örülök, hogy együtt dolgozhattam Méhn Dóraékkal, Tamási Anikóval, Horváth Dénessel.

Ez a munka nem készült volna el az Alkalmazott Kémia Tanszék munkatársai nélkül. Köszönet a baráti légkörért Hannus Istvánnak, Hernádi Klárának, Tasi Gyulának és mindenki másnak. Schöbel Györgynek és laboránsának, Csonkáné Marcsinak, mert bevezettek a kísérleti munka rejtelmeibe, a derivatográfiás és röntgendiffrakciós vizsgálatokért Barna Ferencnének. Asbóth Csaba szelídítette meg számomra az üveget, amiért hálás vagyok neki. Juhász Péterné Ági ismertetett meg a könyvtári labirintussal. Köszönöm "apukámnak", Varga Károly professzornak matematikus énem fejlesztését, Márkusné Vezér Anikónak a tengernyi fénymásolást, Farkasné Marcsinak az adminisztrációs ügyekben nyújtott segítségét, Bagi Ilonának, Cilának az életre nevelésben kifejtett erőfeszítéseit.

Köszönet illeti szüleimet, akik munkámhoz biztos háttér megteremtésével járultak hozzá, valamint Csetényi Anikót és Merth Balázst, legfőbb lelki támaszaimat.