B 3553

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

Ph.D. értekezés

TÉZISEK

VARGA JUDIT

JATE Alkalmazott Kémia Tanszék

Szeged

1997

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

Ph.D. értekezés

TÉZISEK

VARGA JUDIT

JATE Alkalmazott Kémia Tanszék

Szeged

1997

Témavezető:

Dr. Halász János

1. Előzmények, célkitűzés

Az egyre szigorodó környezetvédelmi előírások hatására világszerte felgyorsult kutatások folynak az elsődleges és a másodlagos védelemben alkalmazható eljárások kidolgozására. A levegővédelem egyik legfontosabb feladata a szennyező gázok közül a nitrogén-oxidok eltávolítása, ártalmatlanítása. Mikor az 1980-as években a japán Iwamoto és munkatársai felfedezték, hogy a *Cu-ZSM-5* zeolit milyen nagy aktivitással rendelkezik a *NO* bontásában, a figyelem erre a zeolittípusra összpontosult. Bár 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 pontos mechanizmusát.

A kutató-fejlesztő munka 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.

Munkám egyik célja átmenetifémekkel (*Cu, Fe, Co, Ni*) szilárd fázisban ioncserélt *ZSM-5* minták előállítása, a kétféle (hagyományos vagy folyadék fázisú, és szilárd fázisú) ioncsere eljárással készült minták fizikai-kémiai jellemzése, tulajdonságaik összehasonlítása volt.

Továbbmenően a nitrogén-oxidok ezen katalizátorokon történő átalakulásának mechanizmusát céloztuk felderíteni. Hogy bővebb információkat kapjunk a folyamat kezdeti lépéseiről, kis mennyiségű nitrogén-monoxidot adszorbeáltattunk a mintákra, és három oldalról vizsgáltuk a zeolitok és a *NO* kölcsönhatását. Infravörösspektroszkópiás mérésekkel a felületi adszorbeátumokról, azok átalakulásairól kaptunk felvilágosítást, elektronspinrezonancia-spektroszkópiás vizsgálatokkal az átmenetifém-ionok oxidációs állapota és koordinációja volt követhető, míg katalitikus méréseinkkel a gázfázisban lezajló változásokat követhettük nyomon.

2. Vizsgálati módszerek

A zeolitomintákat a JATE Alkalmazott Kémia Tanszékén szintetizált *Na-ZSM-5* alapzeolitból kiindulva készítettük. A folyadékfázisú ioncserét a megfelelő fémklorid (vagy NH_4Cl) 0,1 M oldatával végeztük. A szilárd fázisú ioncsere folyamán *H-ZSM-5* zeolitot és szilárd fém-kloridot dörzsöltünk össze, majd a keveréket hőkezeltük. A minták összetételének meghatározása feltárásuk után klasszikus analitikai úton, atomabszorpciós és ^{23}Na MAS NMR spektroszkópiás vizsgálatokkal történt.

Kristályosságuk ellenőrzését röntgendiffrakcióval, infravörös- és ^{27}Al MAS NMR-spektroszkópiával, valamint BET felület méréssel végeztük, a szemcseméret eloszlásra SEM felvételek alapján következtettünk. A hőkezelés alatt lejátszódó folyamatok termikus analízisére derivatográfiás technikát alkalmaztunk.

A katalitikus szempontból fontos savassági vizsgálatokat a piridin adszorpció infravörösspektroszkópiás követésével végeztük. Az átmenetifém-ionok oxidációs állapotát és koordinációját különböző (oxidatív illetve reduktív) előkezelések után ESR spektroszkópiás módszerrel elemeztük.

A *NO* adszorpció és reakció során lezajló változások megfigyelését az előzőekben leírtak szerint infravörös-, elektronspinrezonancia-spektroszkópiás eljárással, illetve sztatikus, recirkulációs reaktorban tömegspektrometriás gázelemzéssel végeztük. A mechanizmus részleteinek tisztázásához szükség volt az átmeneti termékekként megjelenő N_2O és a NO_2 reakcióinak tanulmányozására is.

3. Az új tudományos eredmények összefoglalása

3.1. A nitrogén-oxidok átalakítására potenciálisan alkalmas átmenetifém-tartalmú katalizátorok előállítása és jellemzése

3.1.1. Szilárd fázisú ioncserével előállítottunk *Cu-*, *Fe-*, *Co-* és *Ni-*-tartalmú *ZSM-5* szerkezetű zeolitokat. Összehasonlításul elkészítettük hagyományos módon ioncserélt változataikat is. A zeolitok összetételének meghatározására különböző analitikai módszereket alkalmaztunk (klasszikus analitika, atomabszorpciós spektroszkópia, ^{23}Na MAS NMR), a jó egyezést mutató eredmények segítségével meghatároztuk a minták ioncserefokát. Bizonyítottuk, hogy szilárd fázisú ioncsere alkalmazásával mind a négy átmenetifém esetén magasabb ioncserefok érhető el.

3.1.2. A szilárd fázisú ioncsere folyamata során a zeolitok kristályosságukat megtartják, ezt röntgendiffrakciós, infravörösspektroszkópiás és ^{27}Al MAS NMR vizsgálataink egybehangzóan igazolják. A katalitikus folyamatokban tehát *ZSM-5* szerkezetű zeolit vesz részt. A BET felületek összehasonlítása is arra utal, hogy jelentős pórustérfogat csökkenés a folyamat eredményeként nem következett be. A SEM felvételek szerint a minták homogén méret-eloszlású részecskéket tartalmaznak, azaz a szilárd fázisú ioncsere alatt nem képződtek nagyobb kristályagglomerátumok.

3.1.3. 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 IR jelet, addig ezek a szilárd fázisban ioncserélt mintáknál, közvetlenül előállításuk után, nem voltak megfigyelhetők. Kimutattuk, hogy az átmenetifém-tartalmú zeolitokban kétféle Lewis savcentrum van jelen (az egyik a Na^+-ion, a másik az átmenetifémion), s

ezek arányát az ioncsere módja jelentősen befolyásolja.

3.1.4. Infravörösspektroszkópiás eredményeink szerint a Brönsted savcentrumokat csak nagyon kis mennyiségben tartalmazó, szilárd fázisban ioncserélt mintákban magas hőmérsékletű gőzkezeléssel generálhatók savas *OH*-csoportok.

3.1.5. A szilárd fázisú ioncsere folyamatának termikus analitikai vizsgálatával sikerült megállapítani, hogy a fémion a zeolit *OH*-csoportja és a fém-klorid között lejátszódó reakció eredményeként kötődik a zeolitrácshoz, és ezt a folyamatot *HCl* felszabadulás kíséri.

3.1.6. Az átmenetifémionok oxidációs állapotában és koordinációjában a különböző (oxidatív és reduktív) kezelések hatására bekövetkező változásokat ESR vizsgálatokkal követtük. Megállapítottuk, hogy a különbözőképpen ioncserélt *Cu-ZSM-5* zeolitokban a Cu^{2+}-ionok háromféle koordinációban helyezkednek el, míg *Fe-ZSM-5* minták esetén négy különböző Fe^{3+} koordináció írható le. Az ESR paraméterek jó egyezést mutatnak az irodalomban megadottakkal.

3.2. A nitrogén-oxidok átalakulásának tanulmányozása során kapott eredmények

3.2.1. Infravörösspektroszkópiás vizsgálataink eredményei szerint a felületen képződő különböző nitrogén-oxidok sávjának megjelenését alapvetően a zeolitba juttatott fémion minősége befolyásolja. 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.

3.2.2. Az *in situ* eletronspinrezonancia-spektroszkópiás vizsgálatok rámutattak arra, hogy a *NO* adszorpciója során a fémionok koordinációja változik. Másik tapasztalatunk az volt, hogy a minták spektrumait az oxidatív illetve reduktív kezelés befolyásolja dominánsan, és csak sokkal kisebb mértékben észlelhető a *NO* adszorpció hatása.

3.2.3. Katalitikus méréseink során megállapítottuk, hogy a *NO* bomlási reakcióban a *Cu-ZSM-5* katalizátorok hasonlóan viselkedtek, függetlenül előállításuk módjától, a szilárd fázisban ioncserélt minták egységnyi tömegében azonban több aktív centrum van. Redukált katalizátorokon az első (és rendkívül gyors) lépés az N_2O képződése a Cu^+-centrumokon, amelyek Cu^{2+}-ionokká oxidálódnak, amit az N_2O átalakulás követ, így a reakció leírható egyszerű redox mechanizmussal, azaz a *NO* adszorpciója és bomlása a redukált centrumokon gázfázisú nitrogén és adszorbeált oxigén képződésére vezet.

3.2.4. Oxidált katalizátoron a *NO* átalakulás sokkal lassabb, és a reakció első lépése a Cu^{2+}-ionok redukciója, ami egyértelműen bizonyítja, hogy a *NO* ilyen körülmények között redukáló ágensként hat, azaz képes a katalitikus centrumok regenerálására.

3.2.5. Kinetikai méréseink azt bizonyítják, hogy a bomlás mechanizmusában a N_2O-nak kulcsszerepe van. A N_2O bomlására vonatkozó vizsgálatainkból megállapítottuk, hogy a folyadék fázisban ioncserélt katalizátor oxidatív kezelés után hatékonyabban bontja a N_2O-ot, mint a szilárd fázisban ioncserélt, hasonló módon előkezelt minta.

3.2.6. A NO_2 bomlására vonatkozó eredményeink azt mutatják, hogy

a bomlás N_2O köztitermékén keresztül játszódik le, és a reakcióban az oxidatív módon előkezelt minták nem aktívak.

3.2.7. Az infravörös-, elektronspinrezonancia-spektroszkópiás és katalitikus mérési eredményeink, valamint irodalmi adatok alapján megadtuk a NO bomlási reakció kezdeti lépéseiben valószínűleg lejátszódó elemi reakciókat, a folyamat feltételezhető mechanizmusát.

4. Az eredmények gyakorlati hasznosítása

A disszertációban összefoglalt munka alapkutatás jellegű, ennek ellenére a kapott eredmények hasznosíthatók a környezetvédelemben.

A szilárd fázisú ioncserével előállított átmenetifém-tartalmú, *ZSM-5* szerkezetű zeolitkatalizátorok potenciálisan alkalmazhatók lehetnek a környezetkárosító nitrogén-oxidok bontási és szelektív redukciós reakcióiban, ha megfelelő stabilitással és élettartammal rendelkeznek, fejlesztésükhöz azonban további kutatómunka szükséges.

5. Publikációk

Cikkek:

1. J. Varga, Á. Fudala, J. Halász, Gy. Schöbel, I. Kiricsi
   ZSM-5 zeolites modified by solid-state ion-exchange for NO decomposition
   Stud. Surf. Sci. Catal., *94* (1995), 665-672.

2. J. Halász, J. Varga, Gy. Schőbel, I. Kiricsi, K. Hernádi, I. Hannus, K. Varga, P. Fejes
   Selective reduction of NO over copper containing modified zeolites
   Stud. Surf. Sci. Catal., *96* (1995), 675-686.

3. J. Varga, Á. Fudala, J. Halász, I. Kiricsi
   Thermogravimetric characterization of solid-state ion-exchange procedure in zeolites
   J. Thermal. Anal., Vol. *47*. (1996), 391-397.

4. J. Varga, J. B.Nagy, J. Halász, I. Kiricsi
   In situ ESR studies on the transformation of NO over CuZSM-5 zeolites
   J. Mol. Struct. *410-411* (1997), 149-152.

5. J. Varga, J. Halász, D. Horváth, D. Méhn, J. B.Nagy, Gy. Schöbel, I. Kiricsi
   Study of copper- and iron-containing ZSM-5 zeolite catalysts: ESR spectra and initial transformation of NO
   Stud. Surf. Sci. Catal. (in press)

6. Halász János, Tamási Anikó, Varga Judit
Katalizátorok a környezetvédelemben I.
A KÉMIA TANÍTÁSA, *3-4* (1997) 39-47.

Előadások, poszterek:

1. Varga Judit, Halász János
NO_x tartalmú gázok katalitikus kezelése
SZAB Környezetvédelmi ankét (Különleges eljárások)
Szeged, 1994. április 13.

2. J. Halász, J. Varga, Gy. Schöbel, I. Kiricsi, K. Hernádi, I. Hannus, K. Varga, P. Fejes
Selective reduction of NO over copper containing modified zeolites
Third International Congress on Catalysis and Automotive Pollution Control CAPoC3
Brüsszel, 1994. április 20-22.
Abstr. p. 429.

3. Varga Judit
A NO redukciója propánnal és propénnel, módosított zeolit katalizátorokon
XVII. Kémiai Előadói Napok
Szeged, 1994. november 7-9.

4. J. Varga, Á. Fudala, J. Halász, Gy. Schöbel, I. Kiricsi
ZSM-5 zeolites modified by solid-state ion-exchange for NO decomposition
ZEOCAT'95 International Symposium on Catalysis by Microporous Materials
Szombathely, 1995. július 9-13.
Book of Abstr. p. 38.

5. J. Varga, Á. Fudala, J. Halász, I. Kiricsi
Thermogravimetric characterization of solid-state ion-exchange procedure in zeolites
Symposium on Thermal Analysis
Sopron, 1995. szeptember 20-22.
Book of Abstr. p. 108.

6. J. Varga
Módosított ZSM-5 zeolitok jellemzése és alkalmazása az NO bontásában
MTA Katalízis Munkabizottsági Ülés
Mátraháza, 1995. október 19-20.

7. J. Varga
NO_x tartalmú véggázok tisztításának módszerei
Magyar Tehetséggondozó Társaság Kémia és Környezetvédelmi Szekciója és a Curie Alapítvány által szervezett Curie Tehetséggondozó Konferencia
Szolnok, 1995. november 24-25.

8. J. Varga, J. B.Nagy, I. Kiricsi, J. Halász
ESR measurements of Cu-ZSM-5 zeolites in NO adsorption
XXIII. European Congr. Molec. Spectr. (EUCMOS)
Balatonfüred, 1996. augusztus 25-30.
Book of Abstr. p. 461.

9. J. Varga, J. B.Nagy, J. Halász, I. Kiricsi
NO kölcsönhatása Cu- és Fe-ZSM-5 zeolitokkal: ESR mérések
The 1st Symposium on Analytical and Environmental Problems
SZAB, Szeged, 1996. szeptember 12.
Book of Abstr. p. 58.

10. J. Varga, J. Halász, D. Horváth, D. Méhn, J. B. Nagy, Gy. Schöbel, I. Kiricsi
Study of copper- and iron-containing ZSM-5 zeolite catalysts: ESR spectra and initial transformation of NO
Fourth International Congress on Catalysis and Automotive Pollution Control CAPoC4
Brüsszel, 1997. április 9-11.
Abstr. p. 191.

11. Varga Judit
Módosított zeolitkatalizátorok alkalmazása a nitrogén-oxidok átalakítására
3. Veszprémi Környezetvédelmi Konferencia és Kiállítás
Veszprém, 1997. május 26-28.
Konferencia kiadvány 556-564. o.

12. Károly Varga, Judit Varga Dóra Méhn and János Halász
Application of modified ZSM-5 type zeolites in $DENO_x$ processes
Zilele Academice Timisene
(Temesvári Akadémiai Napok)
Temesvár, 1997. december
(megjelenés alatt)