

HALOGÉNTARTALMÚ VEGYÜLETEK
ADSZORPCIÓJA ÉS REAKCIÓJA
ZEOLITOKON

Ph.D. ÉRTEKEZÉS
TÉZISEK

KÓNYA ZOLTÁN

JÓZSEF ATTILA TUDOMÁNYEGYETEM
ALKALMAZOTT KÉMIAI TANSZÉK
SZEGED

1997



**HALOGÉNTARTALMÚ VEGYÜLETEK
ADSZORPCIÓJA ÉS REAKCIÓJA
ZEOLITOKON**

**Ph.D. ÉRTEKEZÉS
TÉZISEK**

KÓNYA ZOLTÁN

**JÓZSEF ATTILA TUDOMÁNYEGYETEM
ALKALMAZOTT KÉMIAI TANSZÉK
SZEGED**

1997

TÉMAVEZETŐK:

DR. HANNUS ISTVÁN

DR. KIRICSI IMRE

Bevezetés

A környezetkímélő kémiai technológiák kifejlesztése és alkalmazása révén egyre kevesebb hulladék, ezen belül is egyre kevesebb veszélyes hulladék képződik. A vizsgálatok kiterjednek új, energiakímélő technológiák vagy technológiai módosítások megvalósítására, így a kisebb energiafelhasználás révén környezetbarátabb gyártási eljárásokhoz juthatunk. Széles körben vizsgálják azokat a lehetőségeket is, amelyek lehetővé teszik az egyes reakciók megvalósítását vizes közegben és ezáltal kiküszöbölhetővé válik a szerves oldószerek alkalmazása. Kutatások folynak olyan katalitikus reakciók felderítésére, amelyekben a reaktánsokban lévő atomok hasznosítása közel 100 %. Ezek a reakciók a hulladék keletkezésének megszűnését illetve csökkenését vonják maguk után, s ezáltal környezetkímélő technológiát biztosítanak.

A másik nagy kutatási irány a meglévő veszélyes anyagok kezelése, azok ártalmatlanítása felé mutat. Ehhez a területhez kapcsolódnak a dolgozatban ismertetett eredmények. Azt vizsgáltuk, hogy milyen reakciók játszódnak le különböző halogéntartalmú szénhidrogének és zeolitok között. A halogéntartalmú szénhidrogének általában is nagyon veszélyes anyagok a környezetre, de ezek közül is kiemelten fontosak a freonok, mivel ezeket teszik felelőssé az ózonpajzs elvékonyodásáért, illetve szinte mindegyikük hozzájárul az üvegházhatás erősödéséhez.

Előzmények

A freonokat a hűtéstechnikában mint hűtőfolyadékot, a kozmetikai iparban mint hajtógázt, a csomagolóstechnikában mint habfelfúvó gázt alkalmazták, de ezenkívül sok más területen is alkalmazásra, illetve kipróbálásra kerültek, köszönhetően nagy termodinamikai stabilitásuknak és nem toxikus mivoltuknak. Természetes volt tehát, hogy az évek során egyre nagyobb mennyiségben gyártották őket. A Montreáli Egyezmény aláírása óta (1987) azonban bizonyos származékaik gyártása tilos, illetve a tartalékok megsemmisítése, vagy ártalmatlan anyagokká való átalakítása szükséges.

A feldolgozott szakirodalom szerint a freonok átalakítása megoldható termikus bontással, amelynek meglehetősen magas a reakcióhőmérséklete (1800-2700 K). Sokkal energiatakarékosabbnak bizonyultak a katalitikus oxidációs folyamatok, amelyek általában már 800 K alatt végbemennek. Katalizátorként sokféle anyagot tanulmányoztak, amelyek között

savas, bázikus tulajdonságúak és hordozott nemesfém-tartalmúak is megtalálhatók. Katalizátorként zeolitokat alkalmazó elméleti és gyakorlati munkákat bemutató dolgozatok is megjelentek. A zeolitkatalizátorok körének szélesítésével, illetve azok összetételének módosításával lehetőség nyílik új lebontási folyamatok tanulmányozására.

A klórozott metán-származékok kiváló és gyakran alkalmazott oldószerek szerveskémiai technológiákban. Megsemmisítésük hulladékégetőkben lehetséges, azonban energetikai-problémák és a képződő veszélyes melléktermékek miatt sok kifogás éri ezt a technológiát. Egy lehetséges megoldás lenne a zeoliton való megkötésüket követő átalakítási reakció, azonban ennek részletei még nem ismertek eléggé. Ennek a hiánynak a pótlását szándékoztuk megvalósítani.

A savhalogenidekről már két évtizede kimutatták, hogy reakciójuk a zeolittal a zeolit váz dealuminálódásához vezet. A feltételezett reakciósorban egy, a zeolit felületén kialakuló alakulat spektrumában felfedezték a Fermi-rezonancia jelenségét. Később kimutatták, hogy a jelenség a felületen kötött foszgén-szerű intermediertől származik. Ezeket a vizsgálatokat folytatva jutottunk el annak a programnak a megvalósításához, amelyben különböző vegyületek adszorpciója és/vagy reakciója révén Fermi-rezonanciát mutató szpecieszeket állítottunk elő és IR-spektrumaik alapján meghatároztuk a rezonancia paramétereit. Munkánkat három fő terület köré csoportosítottuk.

1. Tanulmányoztuk a különböző freonok és különféle zeolitok reakcióit abból a célból, hogy felvilágosítást nyerjünk a reakciók részlépéseire. Figyelmet fordítottunk a molekula fluor- és hidrogén-tartalmának hatására.
2. A klórozott metán-származékok esetén vizsgáltuk a molekulákban lévő klór- és hidrogénatomok arányának hatását az illető molekulák felületi reakcióira.
3. Vizsgáltuk a gázfázisban Fermi-rezonanciát mutató metil-klorid esetében a rezonancia paramétereinek zeoliton való adszorpció következtében fellépő változását. Azonosítottuk a klór- és fluortartalmú modellvegyületek adszorpciója és felületi vagy a felülettel való reakciója során képződő, és Fermi-rezonanciát adó felületi termékeket, tisztáztuk képződési körülményeiket.

Módszerek

A kísérleti munka során elkészítettük a különböző ionokra ioncserélt zeolitokat és analizáltuk valamint jellemeztük azokat a rendelkezésünkre álló műszeres analitikai

módszerekkel.

Röntgen-diffrakciós, infravörös spektroszkópiás és ^{23}Na -, ^{27}Al - valamint ^{29}Si -MAS NMR spektroszkópiás mérésekkel tanulmányoztuk azt, hogy a modellanyagaink adszorpciója és reakciói hatására milyen változások mennek végbe a zeolit szerkezetében.

Az adszorpció kísérleteinkben a folyamatot legtöbb esetben infravörös spektroszkópiával követtük, ezért az adszorpciót magában az infravörös cellában vizsgáltuk. A zeolitokból készített 10 mg/cm^2 vastagságú pasztillákat a vizsgálatok előtt vákuumban (10^{-3} Torr) 773 K -en magában a cellában kezeltük elő. Vizsgáltuk a reagáló rendszerek gázfázisában bekövetkező változásokat a gázfázisról felvett spektrumok alapján. A spektrumokat Mattson Genesis I FTIR spektrofotométerrel vettük fel.

Eredmények

A faujazitokon kialakuló foszgén-szerű komplexekre vonatkozó eredményeink alapján az alábbi megállapításokat tehetjük:

- 1.1. Értelmeztük a nem teljesen vízmentes NaY-FAU zeoliton a Cl_2 adszorpciójakor bekövetkező spektrális változásokat a Claydon és Sheppard elmélettel. A $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ reakcióban képződő HCl egy része lecseréli a zeolit Na^+ -ionjait, a másik része pedig az így képződött, hídyszerkezetű OH-csoportokon adszorbeálódik.
- 1.2. Megállapítottuk, hogy az 1:1 arányú CO/Cl_2 gázkeverék esetén a spektrális változások függenek az adszorpció sorrendjétől. A Cl_2 -ral borított felületre CO-t adszorbeáltatva egyszerű, a vizsgált időintervallumban nem változó, Fermi-dublettet mutató spektrum alakult ki, míg fordított adszorpció sorrendben a változások összetettek, de a Fermi-rezonancia ebben az esetben is kialakult.
- 1.3. Kimutattuk, hogy a Cl_2 -hoz képest a CO-t feleslegben alkalmazva a spektrumok hasonlóak voltak az 1:1 aránynál kapottakhoz, míg Cl_2 -felesleg esetén nagy mennyiségű HCl keletkezett. Elmondható azonban, hogy mindkét esetben kialakult a Fermi-rezonanciára utaló dublett.
- 1.4. ^{13}CO -val végzett kísérleteink azt mutatták, hogy az infravörös spektrumban megjelenő sávok a redukált tömegek arányának megfelelően tolódnak el, és a Fermi-rezonancia erősödése volt megfigyelhető.
- 1.5. CO és Br_2 együttes adszorpciójakor nem alakul ki olyan felületi képződmény, amely Fermi-rezonanciát eredményezne. A gázfázis elemzése során HBr és CO_2 képződése

detektálható.

- 1.6. Az oxalil-klorid viselkedése nagyon hasonló volt a foszgénéhez. Átmeneti fémionok katalizálják az oxalil-klorid bomlását és csökkentik a felületi, foszgén-szerű köztermék stabilitását.

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

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

vezetett.

- 2.7. A bontási reakcióban a CuY-FAU és a CuZSM-5 zeolit a $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ rendszer kialakulása miatt különlegesen viselkedett.
- 2.8. A mordeniten végzett adszorpciós kísérletek azt mutatták, hogy a mordenit az Y-FAU és a ZSM-5 között helyezkedik el tulajdonságai alapján.
- 2.9. A CFC-12 és a HCFC-22 adszorpciójának összehasonlítása azt mutatta, hogy a HCFC-22 sokkal aktívabb a bomlási reakciókban. A HCFC-22 reagál a bázikus tulajdonságú Na/NaY-FAU mintán és a többi zeoliton is könnyen bomlik, a bomlásakor azonban nem figyelhető meg a Fermi-rezonanciát mutató átmeneti termék. A HCFC-22 felületi reakciója után CO, CO_2 és HCl detektálható a gázfázisban, COCl_2 nem.
- 2.10. A CFC-13 és CFC-14 nagyon kis reaktivitást mutatott, nem jelent meg dublett és a gázfázisban is csak nyomokban volt kimutatható CO és HCl.

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

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

hőmérséklet emelésével a felülethez kötött metoxi-csoportok reakciója során C-C kötés alakul ki, ami végeredményben etilén képződéséhez vezet.

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

Az eredmények hasznosítása

A dolgozatban bemutatott eredmények annak ellenére, hogy alap kutatás jellegűek, hasznosíthatók a környezetvédelemben. A zeolitok alkalmazására egyrészt adszorbensként kerülhet sor, amikor a halogénezett szénhidrogén-származékok a zeolit belső felületén megkötődnek, s ezáltal nem kerülnek ki a környezetbe.

Egy másik, kémiai megoldást jelenthet, ha az adszorpciót magasabb hőmérsékleten végezzük, vagyis a környezetre káros anyagot reagáltatjuk a zeolittal. Ekkor azonban figyelembe kell venni azt, amit munkánkban bemutattunk, hogy a bomlás során toxikus vegyületek keletkeznek.

A harmadik lehetőség a magas hőmérsékleten levegő jelenlétében történő felületi reakció, amit a bomlástermékek vízben való elnyelése, majd semlegesítése követne.

Véleményünk szerint azonban a legjobb megoldás az lenne, ha a képződő köztitermékeket hasznosítani tudnánk valamilyen reakcióban, pl. ha a halogéntartalmú vegyületekből a katalizátor felületén kialakuló, igen reakcióképes COCl^+ -ionnal "acilezni" tudnánk, vagy valamilyen adalékként alkalmazott komponens segítségével át tudnánk alakítani hidrogéntartalmú, tehát környezetvédelmi szempontból nem káros freonra.

Publikációk

A disszertáció alapját képező saját közlemények listája

- (1) **Z. Kónya, I. Hannus, I. Kiricsi:**
IR spectroscopic study of adsorption and reaction of methyl chloride on acidic, neutral and basic zeolites
Appl. Catal. B: Env. 8 (1996) 391-404
- (2) **Z. Kónya, I. Hannus, I. Kiricsi:**
Zeolites in the enviromental protection - Decomposition of chlorofluorocarbons over zeolite catalysis
Stud. Surf. Sci. Catal. 105 (1997) 1509-1516
- (3) **J. Halász, Z. Kónya, Á. Fudala, A. Béres, I. Kiricsi:**
Indium and gallium containing ZSM-5 zeolites acidity and catalytic activity in propane transformation
Catal. Today 31 (1996) 293-304
- (4) **I. Hannus, Z. Kónya, J.B. Nagy, I. Kiricsi:**
Fermi resonance of C_{17} chlorine compounds in the adsorbed phase of zeolites. An FTIR and MAS NMR spectroscopic study.
J. Mol. Struct.: nyomtatás alatt
- (5) **L. Guzzi, Z. Kónya, Z. Koppány, G. Stefler, I. Kiricsi:**
Influence of pretreatment conditions on acidity of cobalt based bimetallic systems in NaY-FAU zeolite
Catal. Letters: nyomtatás alatt

- (6) D. Bodlaki, Z. Kónya, I. Hannus, I. Kiricsi:
Changes of Fermi-resonance parameters calculated from IR spectra of adsorbed
 $^{12}\text{CO}/\text{Cl}_2$, $^{13}\text{CO}/\text{Cl}_2$ mixtures
Vibr. Spectrosc.: nyomtatás alatt
- (7) I. Hannus, Z. Kónya, J. B.Nagy, I. Kiricsi:
Adsorption and transformation of halogenated hydrocarbons over zeolites
Env. Sci. Rev.: közlésre benyújtva
- (8) I. Hannus, Z. Kónya, J. B.Nagy, P. Lentz, I. Kiricsi:
Solid State MAS NMR investigation of Y-type zeolites reacted with fluorocarbons
Appl. Catal. B: Env.: közlésre benyújtva

Előadások, poszterek tudományos összejöveteleken

- (1) Z. Kónya, I. Hannus, I. Kiricsi:
Adsorption and reaction of CH_3Cl and $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ on acidic, neutral and basic zeolites studied by IR spectroscopy
Proc. 3rd Pannonian International Symposium on Catalysis (Velem), 1995, P20
- (2) Z. Kónya, I. Hannus, I. Kiricsi:
Halogéntartalmú szénvegyületek adszorpciójának és reakciójának tanulmányozása zeolitokon
2. Veszprémi Környezetvédelmi Konferencia (Veszprém), 1995
- (3) I. Hannus, Z. Kónya, I. Kiricsi, J. B. Nagy:
Adsorption and reaction of C_1 Chlorine compounds on zeolites investigated by IR and NMR spectroscopy
Proc. 8th International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous catalysis (Balatonfüred), 1995, P67
- (4) Z. Kónya, I. Hannus, I. Kiricsi:
Zeolites in the enviromental protection - Decomposition of chlorofluorocarbons over zeolite catalysis
Proc. 11th International Zeolite Conference (Szöul), 1996
- (5) I. Hannus, Z. Kónya, J. B. Nagy, I. Kiricsi:
Fermi resonance of C_1 chlorine compounds in the adsorbed phase of zeolites. An FT-IR and MAS-NMR spectroscopic study
Proc. of EUCMOS'96, Budapest, Hungary

- (6) L. Guzzi, Z. Kónya, I. Kiricsi:
The influence of the pretreatment conditions on the acidity of cobalt based bimetallic systems in NaY-FAU zeolite
International Symposium on Acid-Base Catalysis III. April 20-24, 1997, Rolduc, Hollandia, P36
- (7) I. Hannus, Z. Kónya, I. Kiricsi:
Egyszer klórozott szénhidrogének adszorpciójának vizsgálata zeolitokon
Proc. The 2nd Symposium on Analytical and Environmental Problems (Szeged), 1996
- (8) Z. Kónya, I. Hannus, I. Kiricsi:
Freonok kölcsönhatása savas és bázikus zeolitokkal
Proc. The 2nd Symposium on Analytical and Environmental Problems (Szeged), 1996
- (9) I. Hannus, Z. Kónya, J. B. Nagy, I. Kiricsi:
Freonok adszorpciójának és reakciójának vizsgálata zeolitokon IR és NMR spektroszkópiával
Vegyészkonferencia (Kolozsvár), 1996
- (10) Z. Kónya, T. Kollár, I. Hannus, I. Kiricsi:
Reactions of Chlorofluorocarbons with Zeolites (An IR Spectroscopic Study)
International Symposium on Zeolites and Microporous Materials, Aug 24-27, 1997, Tokyo, Japan

A disszertációhoz szorosan nem kapcsolódó közlemények

- (1) I. Laczkó, S. Holly, Z. Kónya, K. Soós, J. Varga, M. Hollósi, B. Penke:
Conformational mapping of Amyloid peptides from the putative neurotoxic 25-35 region
Biochem. Biophys. Res. Comm. 205(1), 120-126, (1994)
- (2) Z. Kónya, I. Hannus, Á. Molnár, I. Kiricsi:
Interconversion of unsaturated C₄ nitriles under basic conditions. I. An IR-UV-VIS spectroscopic study in presence of butyllithium
Appl. Catal. A: General, 146 (1996) 323-330
- (3) A. Béres, Z. Kónya, I. Hannus, Á. Molnár, I. Kiricsi:
Interconversion of unsaturated C₄ nitriles under basic conditions. II. Catalytic and FT-IR study over basic zeolites
Appl. Catal. A: General, 146 (1996) 331-338
- (4) Z. Kónya, I. Hannus, Á. Molnár, I. Kiricsi:
FT-IR spectroscopic investigation on the transformation of allyl cyanide in the presence of butyl-Li
Mikrochimica Acta (in press)
- (5) Z. Székely, Z. Kónya, A. Becskei, W. P. D. Goldring, A. Perczel, B. Penke, J. Molnár, C. J. Michejda, A. Aszalós, I. G. Csizmadia:
Suggested binding mechanism of the HIV-gp120 glycoprotein to the CD4 receptors
J. Mol. Structure (Theochem) 367 (1996) 159-186

A disszertációhoz szorosan nem kapcsolódó posztterek, előadások

- (1) I. Laczkó, Z. Kónya, J. Varga, K. Soós, M. Hollósi, B. Penke:
Synthesis and structure investigation of α -amyloid small peptide fragments
Peptides 1994 (Proc. 23rd European Peptide Symposium), Escom, Leiden, P250
- (2) A. Béres, Z. Kónya, I. Hannus, Á. Molnár, I. Kiricsi:
Reaction of propenyl cyanides over zeolites with different basic character
Proc. 3rd Pannonian International Symposium on Catalysis (Velem), 1995, P1
- (3) I. Hannus, A. Béres, Z. Kónya, Á. Molnár, I. Kiricsi:
Intermediates formed upon adsorption and reaction of unsaturated C_3 cyanides in zeolites
Proc. 3rd Pannonian International Symposium on Catalysis (Velem), 1995, P14
- (4) A. Béres, Z. Kónya, I. Hannus, Á. Molnár, I. Kiricsi:
Adsorption and reaction of C_3 nitriles in zeolites with different basic character
Proc. ZEOCAT'95 International Symposium on Catalysis by Microporous Materials (Szombathely), 1995, R24
- (5) Z. Kónya, I. Hannus, Á. Molnár, I. Kiricsi:
FT-IR spectroscopic investigation on the transformation of allyl cyanide in the presence of butyl-Li
Proc. 10th International Conference on Fourier Transform Spectroscopy (Budapest), 1995, A1.22
- (6) A. Béres, Z. Kónya, I. Hannus, Á. Molnár, I. Kiricsi:
Isomerization of unsaturated C_4 nitriles in the presence of acidic and basic zeolites
International Symposium on Acid-Base Catalysis III. April 20-24, 1997, Rolduc, Hollandia, P36

