SZÉN KLÓR KÖTÉS HASÍTÁSÁRA ALKALMAS EGY- ÉS KÉTFÉMES ZEOLITOK ELŐÁLLÍTÁSA, JELLEMZÉSE ÉS KATALITIKUS VIZSGÁLATA

Ph.D. értekezés
Tézisek

TAMÁSI ANIKÓ

Szegedi Tudományegyetem
Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék

Szeged 2001

BEVEZETÉS, ELŐZMÉNYEK

A zeolitok iránti folyamatos tudományos érdeklődést jellemzi, hogy évente több nagy nemzetközi szimpóziumot rendeznek a világban, amelyeken a zeolitok szintézisét, fizikai-kémiai tulajdonságait, módosításuk lehetőségeit és nem utolsó sorban katalitikus sajátságait vitatják meg.

A zeolitok üreg- és csatornarendszerében létrehozható fém nanorészecskék a kutatás középpontjában vannak, hiszen ezek igen hatékony katalizátorok lehetnek. A fémeken lejátszódó reakciók szelektivitásnövelésének az egyik módja, hogy a fémek katalitikus tulajdonságait ötvöző anyaggal javítjuk, azaz két fémből vagy azok ötvözetéből álló katalitikus centrumokat alakítunk ki. A molekuláris méretű fémötvözetek előállítása a zeolitok üregrendszerében különleges technikát igényel, képződésük bizonyítása pedig több szerkezetvizsgáló módszer együttes használata mellett érzékeny katalitikus reakciók bevetését is megkívánja.

A klórt és fluort tartalmazó szerves vegyületek környezetveszélyeztető hatása ismert. Az egy szénatomos freonok viselkedéséről savas és bázikus zeolitokon több dolgozat jelent meg a tanszék munkatársainak tollából. Ezekből az eredményekből az látszik, hogy a csak savas vagy csak bázikus centrumokat tartalmazó zeolitokkal a klór-, fluortartalmú anyagok elreagálnak, melynek következtében a zeolitrács összeomlik. Ha a zeolit ioncsere-pozícióban redox tulajdonságú iont is tartalmazott, nemcsak a zeolit rácsoxigénje használódott fel, hanem levegő-, illetve oxigénatmoszférában a gázfázis oxigénje is részt vett a reakcióban, amelynek végterméke CO/CO_2, HCl, Cl_2, és szilárd maradék volt.

Nincs tudomásunk arról, hogy vizsgálták volna a Pt,Co- és Pt,CuZSM-5 zeolitokat freonok, illetve egyszerű klórozott aromás szénhidrogének hidrodeklórozási reakciójában. A zeolitok közül vannak olyan típusok, mint pl. ZSM-5, amelyek kevésbé érzékenyek savakra, és termikus stabilitásuk is nagy. Ezek alapján várható, hogy jó katalizátorok készíthetők belőlük.

Ezekre az előzményekre, illetve alapelvre építve a következő célokat tűztük ki:

(A) A katalizátorkészítés és jellemzés területén:

— meghatározni két fémion-pár, a Pt^{2+} és a Cu^{2+}, valamint a Pt^{2+} és a Co^{2+} ioncserével való bejuttatásának reprodukálható körülményeit ZSM-5 zeolitba,

— megvizsgálni a különböző redukálószerekkel (H_2, $NaBH_4$) előállított fémtartalmú zeolitok savas tulajdonságait,
— kimutatni a potenciális katalizátor fémkomponensében és a zeolit szerkezetében a különböző kezelések hatására bekövetkező változásokat,
— XPS mérésekkel jellemezni a kialakuló fémfázist, amely két elkülönült fémként vagy fémötvözetként lehet jelen,
— vizsgálni, hogy próbamolekulák alkalmazásával, spektroszkópiás módszerrel a kétfémes vagy ötvözet jelleg megkülönböztethető-e.

(B) Ezen felül célunk volt meghatározni a minták katalitikus aktivitását:
— az 1-butén kettőskötés izomerizációs reakciójában, ami jellemzően savkatalizált átalakulás, és ezért a mutatott aktivitás a katalizátor savas tulajdonságaira jellemző,
— a klórbenzol szén–klór kötésének bontásában, mert ezt az anyagot használtuk adszorpciós vizsgálatainkhoz, és mert ez egyszerű, de jellemző képviselője a halogénezett aromás szénhidrogéneknek,
— a szén-tetraklorid, mint az egy szénatomos freonok modellanyagának hidrodehalogénezési reakciójában, hiszen a fémet és savas aktivitást egyaránt hordozó anyagok potenciális katalizátorok lehetnek ebben a környezetvédelmi szempontból alapvető jelentőségű reakcióban.

MÓDSZEREK

A célok elérése több analitikai módszert és reaktortípust alkalmaztunk. Ezek a következők voltak.

Az atomabszorpciós és klasszikus analitikai módszerekkel vizsgáltuk a fémionok ioncsere reakcióját. A szilárd- és a folyadékfázist egyaránt analizáltuk Na^+-, Cu^{2+}-, Co^{2+}- és Pt^{2+}-ionokra.

A röntgen fluoreszcencia spektroszkópia (XRF) a katalizátor összetételének gyors elemzését tette lehetővé.

A fajlagos felület meghatározásával derítettük fel az elkészített egy- és két fémiont tartalmazó minták pórusainak nagyságát, és a fémionok redukciója következtében jelentkező változásokat.

Röntgendiffrakcióval ellenőriztük a zeolitok kristályosságát különböző előkezelések után. Ugyancsak így vizsgáltuk a zeolitüregekben redukcióval előállított fémek állapotát.

Az infravörös spektroszkópia három módszerét alkalmaztuk. KBr mátrixba ágyazva a zeolitmintákat, azok szerkezetében, a reakciók során a gázfázist analizálva annak összetételében bekövetkező változásokat követtük. Az önhordó pasztillás technikával a katalizátorok felületén a reaktánsok adszorpciója és reakciója következtében beálló változásokra lehetett következtetni.

NMR spektroszkópiával a minták nátrium-tartalmában (^{23}Na MAS NMR) bekövetkező változásokat elemeztük.

Az XPS technika nyújtott segítséget a katalizátorok felületén levő fémionok oxidációs állapotának és koordinációjának, valamint koncentrációjának meghatározásához.

A butének kettőskötés-izomerizációs reakcióját, amit a potenciális katalizátor-minták savasságának jellemzésére használtunk, statikus recirkulációs reaktorban tanulmányoztuk. Ezekben a mérésekben gázkromatográffal analizáltuk a gázösszetételt.

A hidrodehalogénezési reakciókat egy egyszerű csőreaktorban tanulmányoztuk, ahol a be- és a kimenő gázáram analízisére infravörös spektroszkópiás, illetve gázkromatográfiás módszert alkalmaztunk.

ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

Ioncserével előállítottunk NaZSM-5 zeolitból Co-, Cu-, Pt-, Pt,Co- és Pt,CuZSM-5 anyagokat. A mintákat fizikai-kémiai módszerekkel jellemeztük és teszteltük katalitikus aktivitásukat hidrodeklórozási reakciókban.

1. Az átmenetifém-ion tartalmú zeolitokkal, azok redukált változataival kapcsolatban
   1.1. igazoltuk, hogy a minták fizikai jellemzői (röntgendiffrakciós kép, fajlagos felület, termikus viselkedés) hasonlóak a kiindulási NaZSM-5-éhez és nincs jele a szerkezetkárosodásnak;
   1.2. kimutattuk, hogy redukció hatására a fémionok fémmé redukálódnak, és a redukcióban képződött Pt-atomok röntgendiffrakcióval észlelhető méretű fémklaszterekké egyesülnek. Ezt a folyamatot a redukcióhoz használt redukálószer jelentősen befolyásolja.

2. A redukció során, a redukálószertől függően, a fémes fázis kialakulását savas csoportok megjelenése kíséri. E jelenséggel kapcsolatban:
   2.1. megállapítottuk, hogy a minták savassága eltérő, a legkevésbé Bronsted-savas a kiindulási NaZSM-5, illetve a $NaBH_4$-del redukált PtZSM-5, míg a legjobban savasnak a hidrogénnel redukált PtZSM-5 bizonyult;
   2.2. a PtZSM-5 zeolit redukciójánál kimutattuk, hogy $NaBH_4$-del az anyag úgy redukálható, hogy nem képződnek Bronsted-savas centrumok és a redukció teljes, azaz az anyag tovább nem redukálható hidrogénnel sem;
   2.3. kísérletileg bizonyítottuk, hogy az előbb említett jelenség a kétfémes zeolitoknál is hasonló, s ez alapján javasolható egy kombinált redukció, amelyben $NaBH_4$ és H_2 redukálószerekkel átmeneti- és/vagy nemesfém-ionokat tartalmazó zeolitok savassága előre tervezett módon alakítható, miközben fémion-tartalmuk teljes egészében fémmé redukálható;
   2.4. a zeolitok savasságára vonatkozó spektroszkópiás megállapításainkat a savcentrumokra érzékeny 1-butén reakcióban tesztelve igazoltuk.

3. A potenciális katalizátorok adszorpciós tulajdonságait a benzol és a klórbenzol esetén vizsgáltuk. Eredményeink szerint
   3.1. igazolható, hogy a Co-, a Pt- és a Pt,CoZSM-5 mintákban az adszorpciós centrumok különbözőek, a Pt,CoZSM-5-ben nem egyszerű additív adszorpciós tulajdonság tükröződik. Ez ötvözetfázis kialakulására is mutathat.
   3.2. kimutattuk, hogy 2977 cm^{-1} és 2935 cm^{-1}-nél megjelenő sávok a kemiszorbeált benzolhoz vagy klórbenzolhoz rendelhetők.

4. Vizsgálataink távlati célja halogéntartalmú szénhidrogének hidrogénáramban való bontásához alkalmazható katalizátorok előállítása volt. Tanulmányoztuk tehát az egy- és kétfémes anyagok katalitikus hatását:
   4.1. bizonyítottuk, hogy a Pt, a Pt,Cu- és a Pt,CoZSM-5 egyaránt hatékony katalizátor a klórbenzol hidrodeklórozásában;
   4.2. kimutattuk, hogy a vizsgált katalizátorjelöltek savassága nem játszik jelentős szerepet a CCl_4 hidrogénben történő bontásában.

4.3. bebizonyítottuk, hogy a nagy Si/Al arányú, s ezért termikusan és hidrotermálisan is stabilis ZSM-5 zeolitból aktív, hosszú működési idejű katalizátort lehet készíteni a freonok bontásához. Ez az eredmény jelentős hozzájárulás a freonok zeolitokon történő bontásáról alkotott eddigi képhez.

GYAKORLATI JELENTŐSÉG

A téma környezeti kémiai jelentőségű, hiszen az ózonréteget egyik legjobban károsító anyag ártalmatlanítási, átalakítási lehetőségeit vizsgálja. A kutatás jelenlegi szintjén a disszertáció inkább alapkutatási eredményeket tartalmaz.

A téma folytatásaként katalizátor fárasztási kísérleteket tervezünk és azok eredményei alapján javaslat tehető a katalitikus ártalmatlanítás akár nagyüzemi kipróbálására is.

PUBLIKÁCIÓS JEGYZÉK

Az értekezés anyagához kapcsolódó közlemények:

1. **Tamási, A.**, Kiricsi, I., Kónya, Z., Schay, Z., Halász, J., Guczi, L.: *Preparation, characterization and deNOx activity of (Pt-Co)ZSM-5 and (Pt-Cu)ZSM-5 zeolite catalysts.* Proc. 12th Int. Zeolite Conference, Baltimore, USA, (J. Mater. Res. Soc.) Vol. IV., 2809 (1998)

2. **Tamási, A.**, Kiricsi, I., Kónya, Z., Halász, J., Guczi, L.: *Infrared spectroscopic studies on the surface chemistry of bimetallic zeolite systems. Acidity of (Pt-Co)- and (Pt-Cu)-ZSM-5 zeolites.* J. Mol. Struct., **482–483**, 1 (1999)

3. Schay, Z., **Tamási, A.**, Kiricsi, I., Guczi, L.: *On the role of acid site in NOx decomposition under lean condition over Pt/ZSM-5 and Pt-CoZSM-5 catalysts.* Stud. Surf. Sci. Catal., **125**, 627 (1999)

4. Hannus, I., **Tamási, A.**, Kónya, Z., Niwa, S.-I., Mizukami, F., B.Nagy, J., Kiricsi, I.: *Transformation of chlorinated compounds on different zeolites under oxidative and reductive conditions.* Stud. Surf. Catal., **130**, 1235 (2000)

5. **Tamási, A.**, Hannus, I., Kónya, Z., B.Nagy, J., Kiricsi, I.: *Decomposition of chlorinated air pollutants (CCl_4, CCl_2F_2) on different zeolites under oxidative and reductive conditions.* Proc. Conference on Environmental Protection in Mining and Metallurgy, Balatonfüred, Hungary, (1999)

6. **Tamási, A.**, Kónya, Z., Guczi, L., Kiricsi, I.: *Infrared spectroscopic study of benzene and chlorobenzene adsorption on Pt,Cu- and Pt,CoZSM-5 bimetallic zeolite catalysts.* J. Mol. Struct., **563–564**, 435 (2001)

7. **Tamási, A.**, Kónya, Z., Halász, J., Guczi, L., Kiricsi, I.: *Hydrodechlorination of chlorobenzene over Pt-, Pt,Cu- and Pt,CoZSM-5 zeolites.* (közlésre előkészítve)

Az értekezés anyagához kapcsolódó előadások:

1. **Tamási, A.**, Halász, J., Kiricsi, I.: *Kétfémes zeolitkatalizátorok (Pt,CuZSM-5, Pt,CoZSM-5) előállítása és jellemzése.* III. Veszprémi Környezetvédelmi Konferencia és Kiállítás, (1997)

2. Halász, J., **Tamási, A.**, Méhn, D., Rozmanitz, P., Horváth, A., Kiricsi, I.: *Transition metal modified ZSM-5 zeolites: preparation and catalytic activity in oxidation/reduction reactions.* Ziele Acedemie Timisoara, Section Phisica Chemie, Timisoara, (1997)

3. **Tamási, A.**, Kiricsi, I., Kónya, Z., Halász, J., Guczi, L.: *Acidity of bimetallic zolites.* 4th Pannonian Intern. Symp. on Catalysis, Smolenice, Slovakia, (1998)

4. **Tamási, A.**, Kiricsi, I., Kónya, Z., Schay, Z., Halász, J., Guczi, L.: *Preparation, Characterization and deNOx activity of Pt,Co- and Pt,CuZSM-5 zeolite catalysts.* 12th International Zeolite Conference, Baltimore, USA, (1998)

5. **Tamási, A.**, Kiricsi, I., Kónya, Z., Halász, J., Guczi, L.: *Infrared spectroscopic study on the surface chemistry of bimetallic zeolite systems - Acidity of Pt,Co- and Pt,CuZSM-5 zeolite.* XXIV.EUCMOS, Prague, Czech Republic, (1998)

6. **Tamási, A.**, Halász, J., Kiricsi, I.: *Kétfémes zeolitkatalizátorok felületének infravörös spektroszkópiás vizsgálata.* 41. Magyar spektroszkópiai Vándorgyűlés, Budapest, (1998)

7. **Tamási, A.**: *Pt,Cu- és Pt,CoZSM-5 zeolit katalizátorok savasságának vizsgálata infravörös spektroszkópiás és katalitikus mérésekkel* (előadás). XXI. Kémiai Előadói Napok, Szeged, (1998)

8. **Tamási, A.**, Kiricsi, I., Halász, J., Guczi, L.: *IR study of benzene adsorption on Pt,Cu- and Pt,CoZSM-5 bimetallic zeolite catalysts.* 7th Austrian-Hungarian International Conference on Vibrational Spectroscopy, Balatonfüred, Hungary, (1999)

9. **Tamási, A.**: *Fenol környezetbarát előállításának spektroszkópiás vizsgálata Környezetvédelmi ankét: A környezettudományok szerepvállalása a hazai környezetvédelmi ipar és a környezetgazdálkodás megteremtésében,* Debrecen, (1999)

10. **Tamási, A.**, Hannus, I., Kónya, Z., B. Nagy, J., Kiricsi, I.: *Decomposition of chlorinated air pollutants (CCl_4, CCl_2F_2) on different zeolites under oxidative and reductive conditions.* Conference on Environmental Protection in Mining and Metallurgy, Balatonfüred, Hungary, (1999)

11. Schay, Z., **Tamási, A.**, Kiricsi, I., Guczi, L.: *On the role of acid site in NOx decomposition under lean condition over Pt/ZSM-5 and Pt-CoZSM-5 catalysts.* 1st FEZA Conference, Eger, Hungary, (1999)

12. Hannus, I., **Tamási, A.**, Kónya, Z., Niwa, S.-I., Mizukami, F., B.Nagy, J., Kiricsi, I.: *Transformation of chlorinated compounds on different zeolites under oxidative and reductive conditions.* 12th Int. Congr. Catal., Granada, Spain, (2000)

13. **Tamási, A.**, Kónya, Z., Guczi, L., Kiricsi, I.: *Infrared spectroscopic study of benzene and chlorobenzene adsorption on Pt,Cu- and Pt,CoZSM-5 bimetallic zeolite catalysts.* XXV.EUCMOS, Coimbra, Portugal, (2000)

Az értekezés anyagához nem kapcsolódó közlemények:

1. Kónya, Z., Nagaraju, N., **Tamási, A.**, Mukopadhay, K. M., Fonseca, A., B. Nagy, J.: *Metal mixtures catalysed carbon nanotube synthesis.* Proc. XIIIth Intern. Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials, Kirchberg, Austria, (AIP Conference Proceedings 486) 249 (1999)

2. Kukovecz, Á., Kónya, Z., Nagaraju, N., Willems, I., **Tamási, A.**, Fonseca, A., B. Nagy, J., Kiricsi, I.: *Catalytic Synthesis of Carbon Nanotubes Over Co, Fe and Ni Containing Conventional and Sol-gel Silica-Aluminas.* Phys. Chem. Chem. Phys. 2, 3071 (2000)

3. Halász, J., **Tamási, A.**, Varga, J.: *Katalizátorok a környezetvédelemben I. Gépkocsikatalizátorok.* A kémia tanítása, 5, 39 (1997)

Az értekezés anyagához nem kapcsolódó előadások:

1. Kónya, Z., Nagaraju, N., **Tamási, A.**, Mukopadhay, K. M., Fonseca, A., B. Nagy, J.: *Metal mixtures catalysed carbon nanotube synthesis.* XIIIth Intern. Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials, Kirchberg, Austria, (1999)

A tördelést a JATEPRINT,
a Bölcsészettudományi Kar Kiadványszerkesztősége végezte
WordPerfect 8 kiadványszerkesztő programmal.

Készítette a JATEPress
6722 Szeged, Petőfi Sándor sugárút 30–34.
Felelős kiadó: Dr. Halász János
Felelős vezető: Szőnyi Etelka kiadói főszerkesztő
Méret: A/5, példányszám: 100, munkaszám: 175/2001.