

SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM
TERMÉSZETTUDOMÁNYI ÉS INFORMATIKAI KAR

Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék



Mg, Al, Cu ÉS Ni TARTALMÚ KEVERÉKOXID
KATALIZÁTOROK ALKALMAZÁSA
HIDRODEKLÓROZÁSI REAKCIÓKBAN

TDK dolgozat

Szerző:

Török Judit

Környezetmérnök BSc., IV. évfolyam

Témavezető:

Dr. Halász János, c. egyetemi tanár

SZTE Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék

Szeged 2012

TARTALOMJEGYZÉK

1. BEVEZETÉS	2
2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS	3
2.1. Klórozott szénhidrogének	3
2.2. Illékony szerves vegyületek (VOCs) kezelési lehetőségei.....	5
2.2.1. Kondenzáció.....	6
2.2.2. Adszorpció	7
2.2.3. Abszorpció	7
2.2.4. Membráneljárások.....	7
2.2.5. Oxidáció	8
2.2.5.1. Termikus oxidáció.....	8
2.2.5.2. Katalitikus oxidáció.....	9
2.2.6. Katalitikus hidrodehalogénezés.....	9
2.2.7. A katalitikus hidrodehalogénezés katalizátorai.....	10
2.2.7.1. Nemesfém tartalmú hordozós katalizátorok.....	10
2.2.7.2. Oxidkatalizátorok.....	10
2.2.7.3. Réteges kettős hidroxidok	11
2.2.8. A réteges kettős hidroxidok szintézismódszerei	12
3. KÍSÉRLETI RÉSZ.....	14
3.1. A katalizátorok előállítása.....	14
3.2. Katalizátorvizsgálati módszerek	16
3.2.1. Röntgendiffraktometria	16
3.3. Hidrodeklórozási reakció kivitelezése	17
3.3.1. Kísérleti berendezés	17
3.4. Gáz kromatográfiás elemzés	18
3.5. Klórtartalom meghatározás	19
4. MÉRÉSI EREDMÉNYEK ÉS KIÉRTÉKELÉS	21
4.1. Mérési paraméterek meghatározása	21
4.2. A gázfázis analízise, értékelése	22
4.2.1. Konverzió.....	22
4.2.2. Szelektivitás	23
4.3. A reaktáns betáplálási sebességének, tartózkodási idejének hatása.....	27
4.4. Röntgendiffraktometriás mérések	27
4.5. Klórmérlegek.....	33
5. ÖSSZEFOGLALÁS.....	35
6. IRODALOMJEGYZÉK.....	38

1. BEVEZETÉS

Az iparban nagy mennyiségben gyártott és felhasznált halogénezett szénhidrogének számos kedvező kémiai és fizikai tulajdonsággal rendelkeznek, ezek között szerepel a nagyfokú stabilitás és ellenállóképesség. A klórozott szénhidrogének sokrétű felhasználása napjainkban még nem teszi lehetővé, hogy lemondjunk alkalmazásukról. Azonban számos, ipari méretben gyártásra és felhasználásra kerülő vegyületről bizonyult be, hogy akkumulálódva a környezetben mutagén, karcinogén és toxikus tulajdonságaik miatt közvetlenül veszélyeztetik az embert és környezetét. A felhasználás szempontjából előnyös tulajdonságaik emellett a hulladékkezeléskor problémát jelentenek.

Fontos feladat tehát az egyszerű és gazdaságos ártalmatlanítási eljárások kidolgozása.

A környezetbe kikerült illékony halogénezett szerves vegyületek (X-VOCs – *Halogenated Volatile Organic Compounds*) ártalmatlanítása a fizikai elválasztások (kondenzáció, adszorpció, abszorpció) mellett, kémiai lebontással, oxidációs vagy redukciós folyamatokkal lehetséges.

Az oxidációnál sokkal előnyösebb megoldásnak tűnik az általam is tesztelt hidrogénnel, katalizátor jelenlétében megvalósított redukció, mivel az oxidációval ellentétben, ahol teljes a detoxikáció, a redukció értékes (vagy legalább hasznosítható) termékek képződéséhez vezet.

Munkám célja hidrotalcit eredetű keverénoxid katalizátor szerkezetébe épített Cu és Ni kationok katalitikus viselkedésének tanulmányozása és összehasonlítása volt. Kísérleti munkám során réz–magnézium-alumínium, nikkel–magnézium-alumínium és réz–nikkel-alumínium tartalmú katalizátorokat teszteltem triklóretilén hidrogénezése kapcsán.

A réz-nikkel kombináció mellett réz magas deklórozó aktivitása [1] és a nikkel hidrogénező és dehidrogénező aktivitása melletti hidrogénaddíciós folyamatot támogató tulajdonsága miatt döntöttünk.

Munkám során a réteges kettős hidroxidból (LDH) előállítható keverénoxid katalizátorokat szintetizáltam és tanulmányoztam, amelyek önmagukban is, de leginkább kalcinálás után számos kedvező, a katalízis során is hasznosítható tulajdonsággal rendelkeznek, mint nagy fajlagos felület és bázikus karakter. Meg kell még említeni a különleges „*emlékező-képességüket*” is, amely lehetővé teszi az eredeti hidrotalcit szerkezet újraépítését, amit a reakciók végén, a használt katalizátorok hidratálásával magam is teszteltem.

2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

2.1. Klórozott szénhidrogének

A klórozott szénhidrogének olyan telített vagy telítetlen szerves vegyületek, amelyekben egy vagy több hidrogén atomot klóratom helyettesít. Ezeket a mesterségesen előállított vegyületeket rendkívül kedvező fizikai és kémiai tulajdonságaik miatt (stabilitás, specifikus hatás, ellenálló-képesség, bizonyos élő szervezetekre gyakorolt toxikus hatás) igen gyakran használják az élet legkülönbözőbb területein. Előnyös tulajdonságainak egy része a szén-klór kötés erősségével és a vegyületek ebből adódó stabilitásával függ össze. A tömeges felhasználásnál ezen anyagok előnyös tulajdonságai azonban hátránnyá válnak, hiszen biológiailag nem lebonthatók, és felhalmozódnak a táplálékhálózatban. Veszélyeztetik az ökológiai rendszer dinamikus egyensúlyát, és rontják az önszabályozó képességét [2, 3, 4].

Környezetvédelmi szempontból a kis molekulatömegű halogénezett szerves vegyületek a legfontosabbak, amelyeket a vegyipar nagy mennyiségben állít elő és alkalmaz. Kiváló lakk-, zsír-, valamint festékkötő tulajdonságuknak köszönhetően a fémipar és az elektronikai ipar nélkülözhetetlen vegyületei. Vegytisztítószerként és extrahálószerként is elterjedtek, valamint hígítószerként/oldószerként használatosak. Tömeges felhasználásuk és illékonyaságuk miatt nagy mennyiségben kerülnek ki a környezetbe [5, 6].

Az illékony klórozott szénhidrogének szájon át vagy gőzeiket belélegezve jutnak az emberi szervezetbe, ahol beoldódva a zsírszövetbe károsítják az idegrendszert, a májat, és a vesét. A szervezetben való hosszú tartózkodása rákos megbetegedések kialakulását eredményezi [7].

A klórozott szénhidrogének a környezetben mindenhol megtalálhatók, hiszen inszekticid, fungicid és baktericid tulajdonságaik miatt széles körben alkalmazták a mezőgazdaságban (DDT és rokonszármazékai, endoszulfánt és a lindánt), fertőtlenítőszerként (hexaklorofén), molyirtószerként (p-diklór-benzol), faanyagvédőként (endoszulfán és a lindán) és a gyógyszeriparban is [2].

Ezen vegyületcsoport kártevőellenes szerként való alkalmazását az ökológiai rendszer egyensúlyára gyakorolt káros hatásuk miatt korlátozzák. Ezen anyagok bizonyos fajtáit már betiltották [8].

A káros hatások iskolapéldája a DDT használata. A 2,2-bisz-p-klór-fenil-1,1,1-triklór-étán (DDT) kiváló inszekticid tulajdonságait Paul Müller svájci vegyész fedezte fel 1939-ben. A II. világháborút követően a DDT használata rohamosan elterjedt a mezőgazdaságban, majd az 1950-es évektől kezdve sorra jelentek meg a csoport többi tagjai, a HCH (hexaklórciklohe-

xán) izomerek, a HCB (hexaklórbenzol), aldrin, dieldrin, toxafén, heptaklór, endosulfán, metoxiklór. Akkoriban, Müller szisztematikus vizsgálatai alapján úgy vélték, hogy a DDT a rovarokra gyakorolt rendkívül toxikus hatása ellenére melegvérű állatokra és az emberre nézve ártalmatlan. Azonban hamar kiderült, hogy ezen vegyületekkel szemben a kártevők idővel rezisztenssé válnak, viszont rendkívüli ellenállóképességük miatt a talajban hosszú éveken át megmaradnak. Az 1950-es években fény derült kumulatív tulajdonságukra is [7, 9].

Az IARC (International Agency on Research of Cancer) a 2B csoportba, vagyis emberre lehetséges karcinogének közé sorolta a DDT-t, a HCB-t és az alfa-HCH-t [10]. Emiatt hazánkban az 1960-as évektől korlátozták, majd 1968-ban a klórozott szénhidrogén mentesítési program keretében betiltották a klórozott szénhidrogének mezőgazdasági felhasználását [2].

Fontos megemlítenünk, hogy az UV sugárzástól védő ózonréteg károsításáért is halogénezott szerves vegyületek felelősek, így nemcsak lokális, hanem globális problémákért is felelőssé tehetők [9].

A freonokat az 1930-as években fejlesztették ki hűtőipari célokra, az ammónia és a kén-dioxid biztonságos alternatívájaként. Előnyös tulajdonságaik miatt széles körben kerültek alkalmazásra hűtőközegként, hajtógázként, műanyag-habosítóként, stb. [9]. Az 1970-es években azonban egyértelművé váltak a freonok használatának káros következményei. A CFC-k (klórozott-fluorozott szénhidrogének) inerte az alsó légkörben (troposzférában), de a légkörbe kerülésük után 3-5 éven belül a sztratoszférába diffundálnak, ahol szervesetlen klór vegyületekre bomlanak és az ózonréteg katalitikus bontását eredményezik. A sztratoszférában a CFC-k bomlását a rövid hullámhosszú ultraibolya sugárzással ($\lambda < 240$ nm) történő fotolízis, illetve hidroxil gyökkel vagy gerjesztett-állapotban lévő oxigén atommal végbemenő reakciók okozhatják [11].

Számos előzmény után, végül 1992-ben Koppenhágában megrendezett konferencián a résztvevő felek megegyeztek, hogy 1996-ra a freonok felhasználását teljesen megszüntetik [12], ami meg is valósult.

A poliklórozott vegyületek szintén komoly környezeti veszélyforrást jelentenek. Ebbe a csoportba tartoznak a poliklórozott bifenilek (PCB-k), a poliklórozott dibenzo-dioxinok (PCDD-k) és poliklórozott dibenzo-furánok (PCDF-k). Napjainkban sokat emlegetett klórtartalmú aromás vegyületek a dioxinok (poliklórozott dibenzo-para-dioxinok), melyek csoportjába 75 PCDD, valamint 135 PCDF vegyület sorolható. Ez az egyik legmérgezőbb, klóratomokat és aromás gyűrűket tartalmazó szerves vegyületcsalád. Legveszélyesebb tagja a 2,3,7,8-tetraklór-dibenzo-p-dioxin (TCDD), ezt szokták általánosan dioxinnak, vagy „Seveso-dioxinnak” nevezni. Jellemzőjük, hogy kémiai szempontból kevésbé reakcióképesek, így önmaguk-

ban veszélytelenek, viszont bekerülhetnek a levegőbe, a talajba, a vizekbe, a táplálékláncba. A zsírtartalmú szövetekben raktározódva felhalmozódnak, nem ürülnek ki, a szervezetben vízoldékony metabolitokká alakulnak át és nukleinsavakhoz és makromolekulákhoz kötődve mutációt és rákot okoznak. Ezek a vegyületek a természetben nem fordulnak elő, veszélyességük miatt gyártásuk, és a velük való kereskedelem az ún. Stockholmi Konvenció értelmében, számos országban tilos. [9, 13, 14].

A káros hatásokkal rendelkező, eddig hatalmas mennyiségben előállított vegyületek használatból való kivonása, helyettesítő anyagok keresése, a már legyártott, raktáron lévő, valamint a környezetbe kijutott különböző klórozott szerves vegyületek lebontása napjaink egyik legfontosabb környezetvédelmi feladatává vált [2].

2.2. Illékony szerves vegyületek (VOCs) kezelési lehetőségei

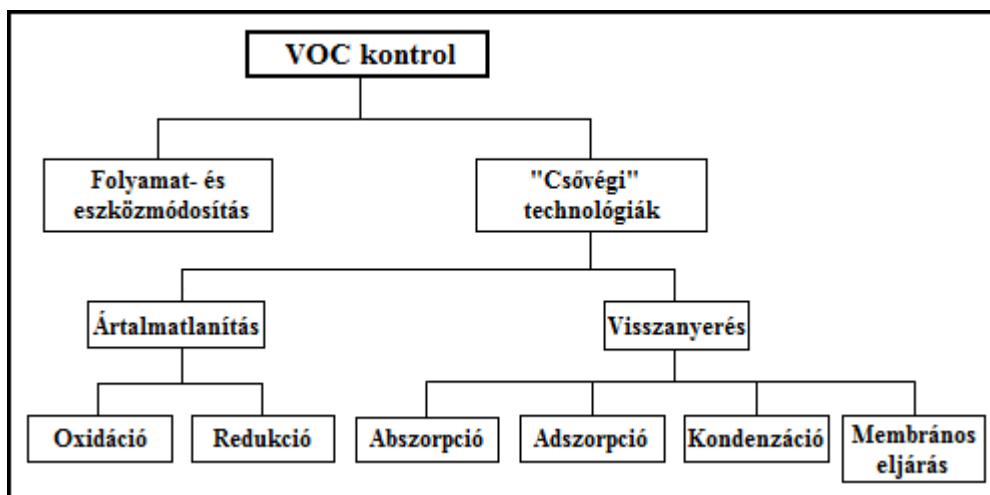
A kezelés legegyszerűbb módja az emisszió csökkentése, amely a káros anyagokat előállító vagy felhasználó üzemek bezárását, azok jelentős részénél számottevő kibocsátást okozó szivárgó források megszüntetését is jelentheti. Ide tartozik még a levegőszennyezéshez nagymértékben hozzájáruló szerves oldószerek helyettesítése, illetve felhasználásuk csökkentése [4].

Az Amerikai Egyesült Államok Környezetvédelmi minisztériumának (EPA: Environmental Protection Agency) 1985-ben kiadott rendelete (*Clean Air Act 3*) alapján a VOC vegyületek ártalmatlanítására célszerű, olcsó, általánosan alkalmazható technológiákat kell kidolgozni, és nem elég a kilépő koncentráció határérték alá történő csökkentése. Az Európai Unió szabályok gyorsan követték ezt az elvet, és az 1990-es évek közepétől hazánkban is ilyen rendelkezések érvényesek a különböző forrásokra [9].

A VOC-k kezelése a megfelelő technológia megválasztásával történik [15]. A kezelési lehetőségeket a 1. ábra mutatja be.

Az egyik lehetőség a technológiai folyamat lépéseinek vagy eszközeinek módosítása a kibocsátás csökkentésének érdekében, amely hatékony módszer, alkalmazhatósága mégis korlátozott, mivel a legtöbb esetben nincs lehetőség módosítani a már beépített elemeket és folyamatokat. Ezen probléma kiküszöbölésére „csővégi” technológiákat alkalmaznak.

1. Visszanyerés: kondenzációs, aktívszenes adszorpció, abszorpció és membrános módszerek;
2. Ártalmatlanítás a szennyezőanyagok kémiai átalakítása révén: oxidációs (biofilter, termikus és katalitikus) és redukciós folyamatok.

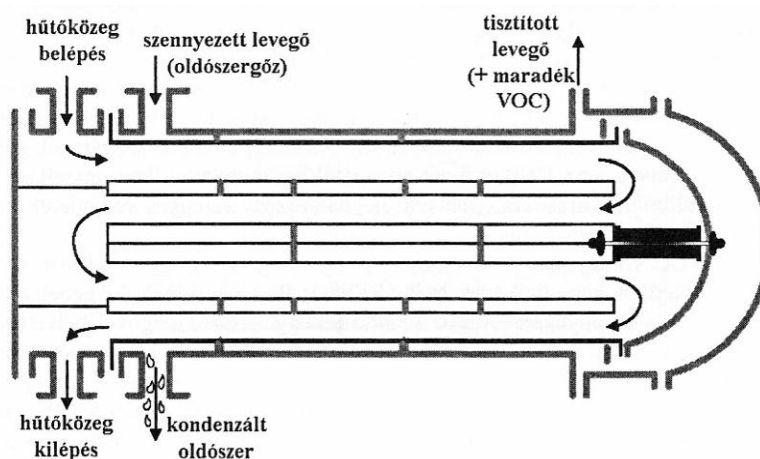


1. ábra: A VOCs kezelési lehetőségei [15]

2.2.1. Kondenzáció

A kondenzáció viszonylag magas VOC koncentráció és kis áramlási sebesség esetében alkalmazható oldószer-visszanyerő eljárás, ami nem csak környezetvédelmi, hanem gazdasági szempontból is előnyös [9].

A 2. ábrán egy csőköteges hőcserélő látható, amelyen átvezetve a szennyezett levegőt, 75-80 %-os folyadékleválasztás is elérhető.



2. ábra: Oldószergőzzel szennyezett levegő kezelése kondenzációval, csőköteges hőcserélőben [9]

A folyamat hajtóereje a túltelítés, ami a szennyezett gázáram lehűtésével vagy túlnyomással (esetleg mindkettő) érhető el. A kondenzáció akkor a leghatékonyabb, ha az illékony szerves vegyület forráspontja 40 °C-nál magasabb és viszonylag magas, 5000 ppm feletti a koncentrációja. Alacsony forráspontú VOC-k hosszas hűtést vagy túlnyomást igényelnek, ami nagyban növeli a működtetési költségeket [15].

Alacsony hőmérsékleten a víz és a szén-dioxid kondenzációjával és kifagyásával is számolni kell, ami a berendezés eldugulását eredményezheti, a polimerizációs anyagokat szintén kerülni kell a felületeken való lerakódás miatt [9, 15].

A berendezés viszonylag egyszerű, a visszanyert oldószer újrahasznosítható, viszont nagy a hideg-energia igénye, magas koncentrációjú és forráspontú illékony szerves vegyületeket igényel. Az üzemeltetési költsége magas [9].

2.2.2. Adszorpció

Az adszorpció a szélesebb körben használt technológia a VOC kezelésére. Az adszorbens általában aktívszén, de zeolitokat is alkalmaznak [16].

A folyamatok két nagy csoportba sorolhatók az adszorptívum és az adszorbens kölcsönhatása alapján az egyik a fizikai adszorpció, a másik a kemisorpció. Az elválasztási folyamatok esetében a fizisorpció bír nagyobb jelentőséggel [15].

Az elválasztás alacsony hőmérsékleten hatásos, ezért az elszívott levegőt a porleválasztás után hidegvizes hőcserélőn átvezetik, ezek után az adszorbens regenerálását éles vízgőz bevezetésével végzik [9].

Az adszorpció alkalmazhatóságának koncentráció és áramlási sebesség tartománya jóval szélesebb, de a berendezés bonyolultabb, és a hűtési-energia hasonló költségeket jelent, mint a kondenzáció esetén, ezek ellenére elterjedtebb ez a módszer [9].

2.2.3. Abszorpció

Az abszorpció művelete alkalmas a VOC vegyületek visszanyerésére a gázáramból, az által, hogy a szennyezett levegőt folyékony oldószerrel hozzuk kapcsolatba. Minden oldható VOC átmegy a folyékony fázisba. Az abszorber torony célja, hogy megnövelje a folyadék és a gőz közötti érintkezési felületet, és így megkönnyítse az anyagátadást [15].

A gáz-folyadék abszorpció alkalmazása is alacsony hőmérsékletet igényel, a legnagyobb probléma mégis a megfelelő oldószer kiválasztása, hiszen a szerves anyagok eltávolítására a víz alkalmatlan, a szóba jöhető szerves oldószerek köre szűk, és ezek is költségesek [9].

2.2.4. Membrán eljárások

A megfelelő polaritással rendelkező membrán alkalmas a szerves komponensek elektroforetikus elválasztására, vagy a fordított ozmózis elvén működő berendezésben célirányosan kialakított modulok felhasználásával meg végbe az elválasztás [9].

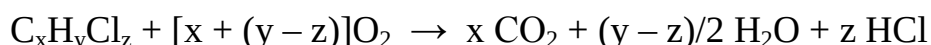
A membránok nagyon érzékenyek a működési körülményekre, az eltömődésre. A folyadékfilm növelheti a membrán ellenállást, és maga a folyadék károsíthatja a membránt, kémiai reakciók, duzzadás vagy lágyulás által. A membránok általában rövid élettartamúak [17].

Az üzemeltetési költségek nagyban függenek az alkalmazott membrán élettartamától és típusától. A szerves membránok ellenállóbbak, viszonylag magas szelektivitásúak, de emellett költségesek is. A szerves membránok olcsóbbak, viszont érzékenyebbek a működési feltételekre és rövidebb az élettartamuk [15].

2.2.5. Oxidáció

Az oxidációs eljárások előnye, hogy igen magas, közel 100 %-os hatásfokkal végzik az ártalmatlanítást. Az alkalmazott berendezések energetikai szempontból gazdaságosan működtethetők és a környezet szempontjából a legfontosabb tényező, hogy káros termék nem keletkezik, az ártalmatlanítandó vegyület a megfelelő reakcióhőmérsékleten széndioxiddá és vízzé ég el [18].

Az oxidatív lebontás egyenlete:



Az égetés típusai:

- *termikus oxidáció*: a levegőben lévő oldószergőzőket 800-1200 °C közötti hőmérsékleten égetik;
- *katalitikus oxidáció*: az égetés katalizátor jelenlétében 300-600 °C közötti hőmérsékleten történik [9].

2.2.5.1. Termikus oxidáció

A termikus oxidáció beindításához a VOC-val szennyezett levegőt legalább 600-800 °C-ra kell előmelegíteni és maga az égés 850-1200 °C-on megy végbe [18].

Nagyon fontos a folyamat során a megfelelő hőmérséklet biztosítása, ellenkező esetben a különböző klórozott aromás vegyületekből súlyosan rákkeltő anyagok keletkezhetnek (PCB-k, dioxinok). Ezért a biztonságos égetéshez 1200 °C hőmérsékletre van szükség, aminek a megvalósítása műszakilag bonyolult és gazdaságtalan, mivel ehhez speciális égőfejeket, kiegészítő fűtőanyagot kell alkalmazni, ráadásul ez a hőmérséklet a NO_x képződésnek kedvez [9].

Egyik megoldás lehet ha az üzem energiaellátására szolgáló kazánok levegőellátása az elszívott levegő felhasználásával történik, hiszen a táplevegőt egyébként is elő kell mele-

gíteni, erre a kilépő füstgázok hulladékhője szolgál. A levegő (és gáz-tüzelés esetén a gáz) előmelegítése regeneratív és rekuperatív módon lehetséges [9].

2.2.5.2. Katalitikus oxidáció

A termikus oxidáció során a nagy mennyiségű levegő felmelegítése igen költséges, ezért célszerű a reakció hőmérsékletét katalizátorok alkalmazásával csökkenteni [9].

A katalizátor alkalmazásának a beruházási költségek csökkentése mellett további előnye, hogy az alacsonyabb reakcióhőmérséklet miatt NO_x gyakorlatilag nem képződik, az oxidáció pedig CO_2 -ig megy végbe, és nem CO -ig, mint a termikus oxidáció magasabb hőmérsékletein [18].

Számos katalizátort használnak a VOC teljes oxidációjára, ezek két kategóriába sorolhatók: hordozós fémkatalizátorok és fémoxid-katalizátorok [19].

A katalizátorok használatának tervezésekor számolnunk kell azok mérgeződéssel, hiszen akkor elveszítik aktivitásukat. A katalizátorok számára mérgek a kén- és halogéntartalmú vegyületek. A fémkatalizátoroknál ezen kívül a foszfor, szilícium, arzén, valamint fémes szennyezőként a cink, vas és vanádium. Szintén célszerű a tisztítandó gázáramot a lebegő szennyezéseitől előzőlegesen megtisztítani (pl.: porleválasztóban), hogy a katalizátor felületére ne rakódjanak le [18].

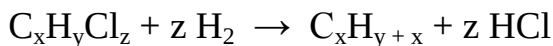
2.2.6. Katalitikus hidrodehalogénezés

A halogénezett szerves vegyületek dehalogénezése hidrogén segítségével történik, ezért ezt az eljárást **hidrodehalogénezés**nek nevezik a gyakorlatban. A katalitikus hidrodehalogénezés olyan alacsony energiaigényű detoxifikáló eljárás, melynek során a klórozott szerves vegyületek H_2 -atmoszférában és/vagy hidrogénező ágens jelenlétében a megfelelő szénhidrogénekké és hidrogén-kloriddá alakíthatók 350-500 °C hőmérsékleti tartományban. Ehhez olyan aktív és stabilis katalizátor szükséges, amely ellenáll a képződő HCl és elemi klór szerkezetkárosító hatásainak. Így a módszer fejlesztésének a célja olyan katalizátorok és reakciókörülmények keresése, melyek biztosítják a halogénezett szerves vegyületek teljes konverzióját és ugyanakkor megnövelik a katalizátor élettartamát is. Ezen kívül nagyon fontos a legmegfelelőbb, leggazdaságosabb eljárás kifejlesztése, melynek során nem halmozódik fel rákkeltő dioxin a kilépő gázáramban [20].

A reakciók termodinamikailag éppen a HCl képződése következtében kedvezményezettek. Részletes termodinamikai számítások azonban erre a komplex reakciórendszerre még nem ismertek, elsősorban azért, mert eddig nem sikerült olyan katalizátort találni, amely-

en a reakció melléktermékek képződése nélkül játszódik le. Ismét fel kell hívni a figyelmet arra, hogy az eddig vizsgált katalizátorok döntő része viszonylag gyorsan mérgeződött, deaktiválódott és/vagy gazdaságilag elfogadhatatlanul alacsony konverziót eredményezett [21].

A redukzív eljárás során a következő reakció játszódik le:



Az egyenlet alapján világos, hogy a redukzív eljárások kedvezőbbek az oxidatívaknál hisz az ipar számára fontos szénhidrogéneket nyerhetünk vissza

2.2.7. A katalitikus hidrodehalogénezés katalizátorai

A hidrodehalogénező katalizátorok közül a nemesfém tartalmú hordozós katalizátorok, a fém- és keverékoksidok, valamint a módosított zeolitok a legszélesebb körben alkalmazottak. Ezek közül a nemesfém tartalmú hordozós és fém- és keverékoksid katalizátorokat részletezem bővebben.

2.2.7.1. Nemesfém tartalmú hordozós katalizátorok

Hidrogénező katalizátorként a palládiumnak, a platínának, a nikkelnek és az ezüstnek van gyakorlati jelentősége. Újabban előtérbe került még a ruténium hidrogénező katalizátorként való alkalmazása is. Ezeket a fémeket általában hordozóra viszik fel. Hordozóként aktív-szén, szilikagél, alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), valamint a magnéziumnak, kalciumnak, báriumnak, cinknek, vasnak, krómnak és cirkóniumnak különböző oxidjai alkalmazhatóak [22].

2.2.7.2. Oxidkatalizátorok

Az oxidkatalizátorok sokféle reakciót gyorsíthatnak. Hidrogénező illetve dehidrogénező reakciókban való alkalmazásukkor fontos követelmény, hogy a reakció hőmérsékletén ne redukálódjanak fémmé. Leggyakrabban a mangán, cink, alumínium, titán, vanádium, króm, molibdén és volfrám oxidjait alkalmazzák [22].

Fém-oxidok alatt elsősorban a periódusos rendszer IIB és IIIB csoportjának fémeinek oxidjait és keverékoksidjait kell értenünk. A fém-oxidok katalitikus tulajdonságai szoros összefüggésbe hozhatóak vezetési tulajdonságaikkal és stabilitásukkal [23].

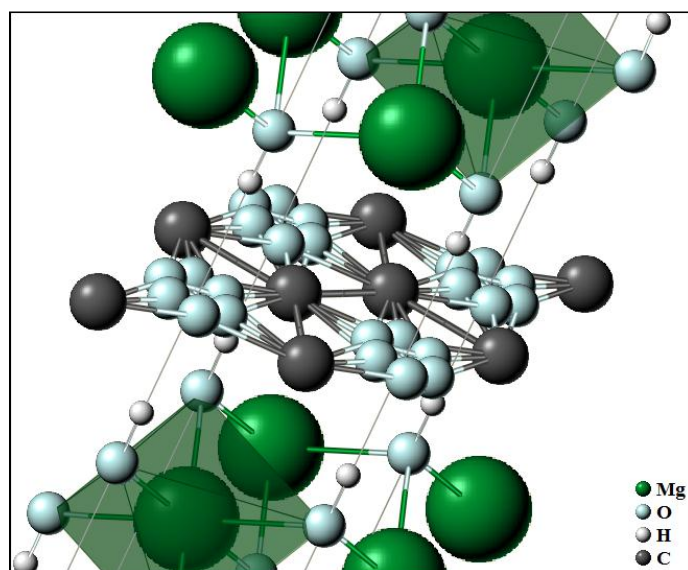
A keverékoksidok az egyszerű oxidoktól eltérő sajátosságúak, s gyakran hatásosabbak a szennyező anyagok bontásában. Így az urán-oxidokat, és a szilícium-oxid-hordozós kobalt-, króm-, réz-, illetve vas-oxid tartalmú változataikat különösen hatásosnak találták klórozott-szénhidrogének átalakításában, miközben ezek a katalizátorok deaktiválódása is elhanya-

golható mértékűnek bizonyult [24].

2.2.7.3. Réteges kettős hidroxidok

A múlt század elejétől kezdve jelentek meg munkák, melyekben ásványkutatók a természetben viszonylag ritkán előforduló kettős hidroxidokról számoltak be. Többféle elnevezés él az anyagok ezen csoportjáról: anionos agyagásványként történő említésük utal a gyakoribb kationos agyagásványokkal, a szmektitekkel rokon réteges szerkezetükre. A réteges kettős hidroxidokat (Layered Double Hydroxides, LDHs) a természetben előforduló legismertebb képviselőjük után egyszerűen csak **hidrotalcitoknak** (HT) nevezik [25].

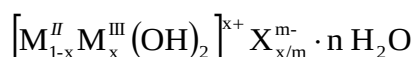
A réteges kettős hidroxidok szerkezete (3. ábra) brucit szerű lapokból épül fel. A brucit – $\text{Mg}(\text{OH})_2$ – felépítéséhez hasonlóan az LDH-k is közös élű $\text{M}(\text{OH})_6$ által képzett lapokból állnak. A szerkezetben található Mg^{2+} hasonló sugarú háromértékű ionra cserélhető, ami pozitív töltést kölcsönöz a hidroxid lapnak. A töltéskompenzáció miatt anionok épülnek be a rétegek közé, amelyek víz molekulákkal együtt véletlenszerűen helyezkednek el és szabadon mozoghatnak [26].



3. ábra: Hidrotalcit szerkezete [27]

A közbülső rétegben a vízmolekulák oxigén atomjai és a CO_3^{2-} csoportok hozzávetőlegesen egy szimmetriatengelyen helyezkednek el. A brucit szerű lap hidroxiljai közvetlenül ($\text{OH}-\text{CO}_3^{2-}-\text{HO}$) (ahogyan az a 3. ábrán is látható), vagy hidrogénhíd-kötésekkel közbülső H_2O -on keresztül ($\text{OH}-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_3^{2-}-\text{HO}$) kötődnek a CO_3^{2-} csoportokhoz [26].

Az LDH-k általános képlete:



ahol $M^{II} = Zn^{2+}, Mg^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, \text{ stb.},$

$M^{III} = Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, \text{ stb.},$

X – m negatív töltésű kompenzáló anion

az x értéke általában 0,2 és 0,33 között mozog.

Ha x értéke kisebb, mint 0,33, akkor a szerkezetben nem találhatóak M^{III} központú, szomszédos oktaéder lapok. Nagyobb x érték esetén több M^{III} , kisebb x értéknél több M^{II} oktaéder szomszéd található a szerkezetben [26].

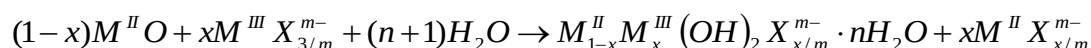
A réteges kettős hidroxidok már önmagukban is, de leginkább kalcinálás után, számos kedvező tulajdonsággal rendelkeznek [26, 28]:

- nagy fajlagos felület (100-300 m²/g),
- bázikus tulajdonság,
- hőkezelést követően különböző oxidok kis kristálméretű, termikusan stabil homogén keverékévé válnak,
- az elemek között szinergiahatások alakulnak ki a diszperzió miatt, amely kedvez például az alap vagy hidrogénező tulajdonságok fejlődésének (ezek az alapvető tulajdonságok függenek az összetételtől és a kalcinálási hőmérséklettől),
- „*emlékező tulajdonság*”, amely már enyhe körülmények között lehetővé teszi az eredeti szerkezet rekonstrukcióját.

2.2.8. A réteges kettős hidroxidok szintézismódszerei [25]

Só-oxid módszer:

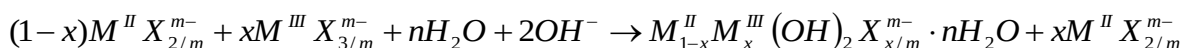
E szintézismódszer során a kétértékű fém oxidjának vizes szuszpenziójához állandó keverés mellett a háromértékű fém sójának oldatát adagolják. Az eljárás általánosan a következő reakcióegyenlettel írható le:



Só-bázis módszer:

A réteges kettős hidroxidok első szintéziseit e módon, vagyis a vegyes fémsó-oldat és alkáli-hidroxidok reakciójával állították elő, és mindmáig ez a legelterjedtebb eljárás. A módszer egyik előnye, hogy meghatározott összetételű LDH szintézisét lehet megvalósítani a

két és háromértékű ionok arányának megválasztásával, valamint a kívánt ellen-ionnak a rendszerbe juttatásával.



Együttlecsapásnak is nevezik ezt a módszert. A művelet néhány fontos tényezője: hőmérséklet, az oldat koncentrációja, a kicsapás sebessége és sorrendje.

Az együttlecsapás hátránya az állandó pH érték igénye, ekkor a kicsapószer és a sóoldatot párhuzamosan, egyidejűleg keverés közben reagáltatják [25].

A hidrotalcit típusú kettős hidroxidok termikus stabilitása az irodalmi adatok tanúsága szerint kicsi, és a felületen, majd a gyengén kötött, rétegek közötti víz eltávozása után rögtön megkezdődik a rétegek dehidroxileződése. 450-500 °C fölé történő hevítéskor teljes dehidroxileződés játszódik le, a réteges szerkezet összeomlik, és amorf, szilárd, oldat-szerű vegyes oxid képződik [25].

Kísérleti munkám során Cu, Ni, Mg és Al tartalmú hidrotalcit eredetű keverénoxid katalizátorokat állítottam elő.

A Cu^{2+} irodalmi adatok alapján jó deklórozó sajátságokkal rendelkezik viszont a hidrotalcit szerkezetbe való beépítése problematikus. Habár a Cu^{2+} megfelelő ionsugárral rendelkezik a beépüléshez, a Jahn-Teller hatás miatt torzítja az oktaéderes szerkezetet, ezért a réz csupán másik kétértékű kation jelenlétében épül be a hidrotalcit szerkezetbe, ami az én diákköri munkám során a Mg volt. Ameddig a Cu^{2+}/M^{II} arány kisebb vagy egyenlő 1-gyel, a brucit szerű lapban a réz beépül a hidroxil oktaéderekbe [26].

A katalizátorok szerkezetében a Mg és a belőle képződő MgO nem rendelkezik jelentős katalitikus tulajdonságokkal, jelenléte azonban nagyon fontos a két és háromértékű kationok megfelelő beépülése és véletlenszerű eloszlása miatt.

3. KÍSÉRLETI RÉSZ

3.1. A katalizátorok előállítása

Kísérleti munkám első lépésében hidrotalcit eredetű keverénoxid katalizátorokat állítottam elő. A hidrotalcit eredetű katalizátor típus mellett számos, katalízis során is hasznosítható tulajdonságai, mint könnyű előállíthatósága és olcsósága miatt döntöttem.

Három fajta katalizátort szintetizáltam tanszéki recept alapján; 1:1:1 molarányú réz-magnézium-alumíniumot, nikkel-magnézium-alumíniumot és réz-nikkel-alumíniumot.

A katalizátorok az úgynevezett só-bázis más néven „együttlecsapás” módszerrel készültek, mivel irodalmi adatok alapján ezzel a módszerrel sokkal nagyobb fajlagos felületű szerkezet érhető el kalcinálás után, mint nedves impregnálással [29].

Az eljárást megvalósításához egy a beépítendő két és háromértékű ionokat tartalmazó fémsó-oldat és egy lecsapó ágens szükséges.

Fémsó oldat:

Minden esetben 70 ml desztillált vízben oldottam fel a fémsókat, melyek összes bemért tömege 20 g volt. Az egyes fémsókból bemért mennyiségeket a 1. táblázat mutatja.

1. táblázat: A bemért fémsó mennyiségek

	CuMgAl katalizátor $n_{Cu} : n_{Mg} : n_{Al} = 1:1:1$	CuNiAl katalizátor $n_{Cu} : n_{Ni} : n_{Al} = 1:1:1$	NiMgAl katalizátor $n_{Ni} : n_{Mg} : n_{Al} = 1:1:1$
$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	8,593 g	8,223 g	8,135 g
$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	5,534 g	5,402 g	
$Ni(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$		6,372 g	6,304 g
$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	5,873 g		5,560 g

Lecsapó ágens:

A lecsapó ágens nátrium-hidroxidból (NaOH) és nátrium-karbonátból (Na_2CO_3) álló lúgos kémhatású oldat volt. Egy főzőpohárban 100 ml desztillált vízben feloldottam 7 g NaOH-ot és 5 g vízmentes Na_2CO_3 -ot.



4. ábra: Együttlecsapás

Mindkét oldat lecesegetése után, a lombik középső nyílásába egy visszafolyós hűtőt helyeztem, a lombikot olajfürdőbe engedtem és folyamatos kevertetés mellett 18 órán át 65 °C-on tartottam (5. ábra).



5. ábra: Öregítés



6. ábra: Vákuumszűrés

A 18 óra elteltével vákuumszűrőn leszűrtem (6. ábra), desztillált vízzel kimostam a felesleges anyagokat a hidrotalcit csapadékból, utána szárítószekrényben, 110 °C hőmérsékleten szárítottam.

Az anyagot kiszáradása után mozsárban porítottam, majd a kalcinálást 24 órán keresztül elektromos kemencében 400-500 °C-on végeztem.

3.2. Katalizátorvizsgálati módszerek

Különböző fizikai és kémiai eljárásokat ismerünk az anyagok szerkezetének meghatározására. Azért, hogy egyértelmű szerkezeti információt kapjak, a számomra is rendelkezésre álló módszert, a röntgendiffraktometriát (XRD) alkalmaztam. Fontos információkat nyerhetünk a különböző katalitikus tesztreakciók elvégzésével is, ezek szerencsés esetben a másik oldalról, azaz a reakciók megvalósításáról is adatokat szolgáltathatnak.

3.2.1. Röntgendiffraktometria

A katalizátorok kristályszerkezetét a reakció előtt (kalcinálás előtti és utáni), a különböző hőmérsékleten lejátszódó reakciók és hidratálás után is röntgendiffraktometriás eljárással jellemeztem.

A diffraktogramokat *Rigaku MiniflexII* (7. ábra) típusú berendezéssel vettem fel.

A berendezés felhasználható különböző polikristályos anyagok, mint porminták és fémlemezek kvalitatív és kvantitatív analízisére és kiindulási anyagok és termékek minőségi meghatározására.

A méréseket $2\Theta = 3-80^\circ$ reflexiós-szögtartományban CuK_α sugárzást használva végeztem, ami nikkellal monokromátorral lett fókuszálva. Az alkalmazott hullámhossz $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ (Cu K_α) volt.

A minták azonosítását irodalmi diffraktogramok alapján végeztem, a jellemző rácsávolságokat a Bragg-egyenlet felhasználásával számítottam [30].

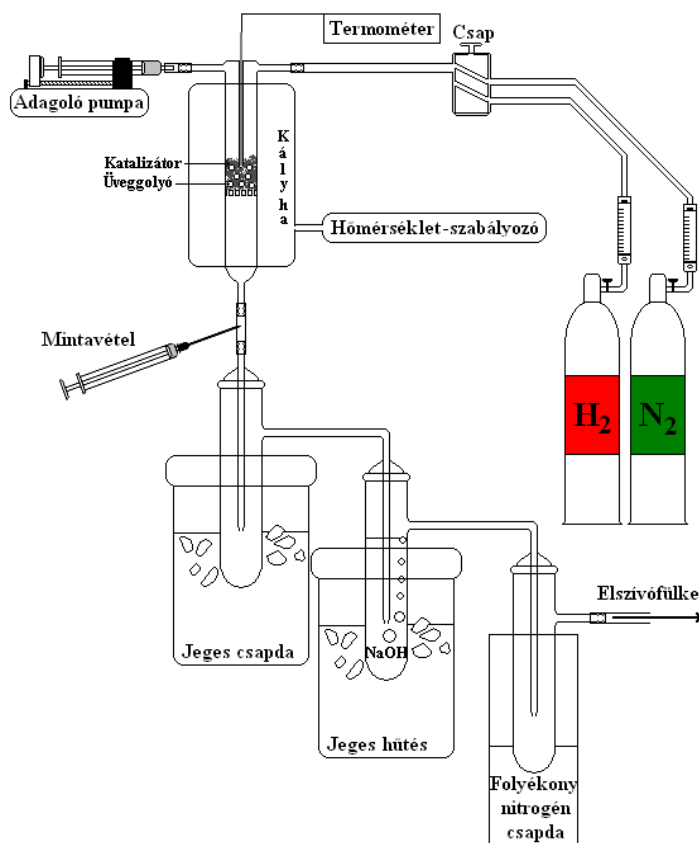


7. ábra: Rigaku MiniflexII röntgendiffraktométer PC-vel

3.3. Hidrodeklórozási reakció kivitelezése

3.3.1. Kísérleti berendezés

A triklóretilén hidrodeklórozását folyamatos állóágyas csőreaktorban hajtottam végre, melynek sematikus ábráját az alábbiakban bemutatom (8. ábra).



8. ábra: Kísérleti berendezés sematikus ábrája

A berendezés főbb részei:

- automata adagolószivattyú (*SP101i „Syringe Pump”*),
- hőmérséklet-szabályzóval (*Digi-Sense Temperature Controller*) felszerelt elektromos kályha,
- termométer (*Jenway Series 2000 Thermometer*),
- üvegreaktor a katalizátorral,
- H₂, ill. N₂ palack a szükséges nyomás- és áramlási sebességszabályozó rendszerrel,
- háromelemű csapdarendszer.

A reaktorba 0,5 g katalizátort mértem be, ebben a rendszerben volt lehetőség a katalizátorok előkezelésére is. 400 °C-on, hidrogén áramban előkezeltettem minden mintát. A reakciók során a kívánt hőmérsékletre való felfűtést egy hőmérséklet-szabályzóval (*Digi-Sense*

Temperature Controller) felszerelt elektromos kályhával biztosítottam. A rendszer tényleges hőmérsékletét termométerrel (*Jenway Series 2000 Thermometer*) követtem.

A reaktánsból (triklóretilén - TCE) minden esetben 5 ml-t adagoltam be egy automata adagolószivattyú (*SP101i „Syringe Pump”*) segítségével, ahol a betáplálási sebességet 0,042 ml/min-ben adtam meg, így a TCE 2 órán keresztül áramlott át a rendszeren. Egyes katalizátorok esetében ezt a paramétert a későbbiekben változtattam is.

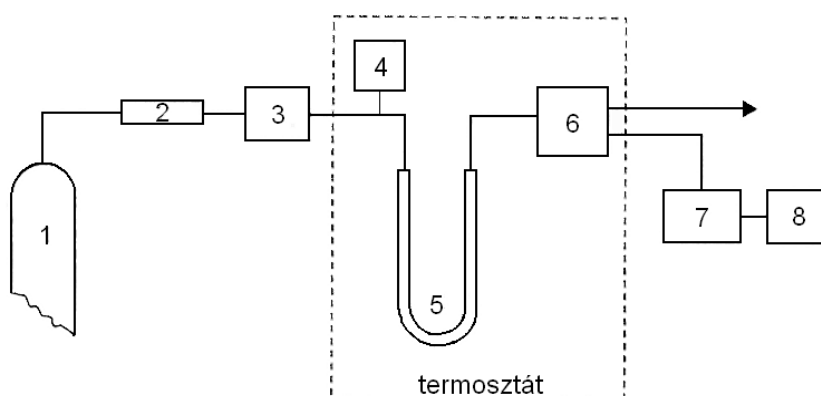
A reakcióhoz a hidrogént palackból való bevezetéssel biztosítottam, és az alkalmazott 35 l/h-ás áramlási sebességet beállítottam.

A reakciótermékekből 15 percenként mintát vettem, amit gázkromatográfiásan analizáltam.

A reaktoron végighaladt gázfázisú anyagok egy csapdarendszerbe jutottak, ahol kondenzálódtak. Az első egy jeges csapda. Az itt összegyűlt kondenzátumot szintén gázkromatográfiásan vizsgáltam. A második csapda 50 ml 2 M-os NaOH oldatot tartalmaz, ami a reakció során képződő, mineralizálódott klórvegyületek megkötésére szolgál, aminek analizisét (klórtartalom meghatározás) AOX műszer segítségével végeztem. A harmadik gyűjtő – folyékony nitrogén – az előző két gyűjtőn esetlegesen átjutó termékek és a víz megfogására szolgál.

3.4. Gázkromatográfiás elemzés

A szerves anyagtartalom kvantitatív és kvalitatív elemzését egy *Shimadzu GC-16A* típusú gázkromatográfval végeztem. A gázkromatográf elvi vázlata a 9. ábrán található, és ábrán feltüntetett elemek nevét, valamint a *Shimadzu GC-16A* gázkromatográf megfelelő paramétereit a 2. táblázat tartalmazza.



9. ábra: A gázkromatográf elvi vázlata [31]

2. táblázat: A 9. ábra elemeinek megnevezése és a Shimadzu GC-16A gázkromatográf megfelelő paraméterei

Shimadzu GC-16A típusú gázkromatográf	
1: gázpalack (vivőgáz)	nitrogéngáz
2: gáztisztító	MOLSIEVE, (4A zeolit)
3: áramlás-szabályzó	áramlási sebessége 5 cm ³ /min
4: mintaadagoló	hőmérséklete: 300 °C mintabevitel: split (splitarány 1/10)
5: kolonna	30 m kapilláris oszlop (SPB-1, metil-fenil-szilikon, SUPELCO gyártmány) kezdeti hőmérséklete: 50 °C
6: detektor	lángionizációs detektor hőmérséklete: 300 °C
7: jelerősítő	
8: jelfeldolgozó (számítógép)	CHROM-APEX elektronikus CSW1.7. szoftver

A kromatográfia feladata a minta komponenseinek – legtöbbször szerves vegyületeket – elválasztása egymástól, ezt követő detektálással. A módszer alapja, hogy a mozgófázisba (gáz vagy folyadék) kevert mintaelegyet szoros kontaktusba hozzuk egy azzal nem elegyedő másik fázissal (állófázis). A mozgófázist (eluens) állandóan mozgásban tartva, a mintaelegy komponensei az állófázissal való különböző mértékű kölcsönhatás miatt egy megfelelő kontaktidő után elkülönülnek egymástól [32].

3.5. Klórtartalom meghatározás

Minden reakció végén a második jeges csapdában található 2 M-os koncentrációjú NaOH oldatot egy mérőlombikban 100 cm³-re desztillált vízzel jelre töltöttem. Az így kapott mintákat a későbbiekben az AOX műszer (*Multi X 2500*) (10. ábra) segítségével vizsgáltam, hogy a benne található klór mennyiségét meghatározzam.



10. ábra: Balról jobbra: AOX mérő, berendezéshez tartozó PC, APU 2

Az Analytik Jena által gyártott *Multi X 2500* AOX analizátor alkalmas vizes mintákban lévő szervesen kötött halogének, illetve az összes halogén tartalom meghatározására.

Az alapberendezéshez tartozik egy automatikus minta-előkészítő egység (*APU 2*). Az *APU 2* segítségével a halogénezett szénhidrogén összetevők aktív szénen dúsíthatóak adszorpció útján.

A műszer két módszert képes alkalmazni. Amennyiben feltételezzük, hogy a minta kizárólag csak szervesetlen klór vegyületeket tartalmaz, elegendő az elektrolit oldatba történő közvetlen beinjektálás. Ha a minta halogénezett szénhidrogéneket tartalmaz, akkor előzőlegesen aktív szénre adszorbeáltatjuk.

Az adszorbeálás után a zavaró szervesetlen anyagokat el kell távolítani nátrium-nitrát oldattal történő lemosással. A pasztillákat a berendezés kemencéjébe juttatjuk, ahol az oxigén áramban 950 °C-on elégetjük. Ekkor HCl, CO₂ és H₂O keletkezik [33].

A pirolízis gázok a szárítás után az elektrolit oldatot tartalmazó cellához jutnak. A berendezés microcoulometriás eljárással meghatározza a cellába jutott klór mennyiségét. A folyamat ecetsavas közegben ezüst-klorid csapadék keletkezése mellett játszódik le. A szükséges ezüst ionok egy indikátor ezüst elektród anódjából származnak.

A berendezés segítségével igazolni lehetett, hogy a reakció során kapott minták csak szervesetlen klór vegyületeket tartalmaznak, mivel az aktív szénre adszorbeálás és a nátrium-nitrátos mosás után a műszer nem észlelt klór tartalmat.

Minden mintából 10 µl-t fecskendeztem be ez elektrolit oldat filmfelületének felső 1-2 mm-ébe. Mivel az „érzékeny” cella 100 µg abszolút klór mennyiségig mér, a feltételezhetően nagyobb klórmennyiségű mintákat a beinjektálás előtt a tízszeresére hígítottam.

4. MÉRÉSI EREDMÉNYEK ÉS KIÉRTÉKELÉS

4.1. Mérési paraméterek meghatározása

A rendelkezésemre álló adatokból az átlagos (vivőgáz és reaktáns együttes) áramlási sebességét és átlagos tartózkodási időt határoztam meg.

Átlagos áramlási sebesség [34]

$$w = w_k + w_{H_2}$$

$$\text{A reaktáns áramlási sebessége: } w_k = \frac{m_k \cdot R \cdot T_r}{t_r \cdot M_k \cdot p}$$

ahol: m_k [kg] a reaktáns bemért tömege, M_k a reaktáns relatív molekula tömege,

T_r [K] a reaktor hőmérséklete, t_r [s] a reakcióidő, p [Pa] nyomás

$$\text{A vivőgáz áramlási sebessége: } w_{H_2} = \frac{w_{H_2}^0 \cdot T_r}{T^0}$$

ahol: $w_{H_2}^0 \left[\frac{l}{h} \right]$ a hidrogén vivőgáz rotaméteren leolvasott sebessége $\frac{m^3}{s}$ -ra átváltva

Átlagos tartózkodási idő [34]

$$\bar{t} = \frac{V_{katalizátor}}{w}$$

A számított értékeket a 3. táblázat tartalmazza. A reaktáns tartózkodási ideje a hőmérséklet és a vivőgáz áramlási sebességének csökkentésével növelhető, ahogy ezt a táblázat adatai is mutatják.

3. táblázat: A számított tartózkodási idők

Reaktor hőmérséklet [°C]	250	300	350	400	450
Átlagos tartózkodási idő [s] ($w_{H_2} = 35 \frac{l}{h}$)	0,029	0,026	0,024	0,022	0,021

4.2. A gázfázis analízise, értékelése

A gázkromatográfiás mérések során kapott adatokból számítható az adott reakcióra vonatkoztatott konverzió és az egyes termékekre megadható szelektivitás.

4.2.1. Konverzió

A kiindulási anyag konverziója [34]

$$x = \frac{n_{be} - n_{ki}}{n_{be}} \cdot 100$$

ahol: - n_{be} [mol] a betáplált reaktáns anyagmennyisége

- n_{ki} [mol] a reakció végén megmaradt reaktáns anyagmennyisége

A 4. táblázat a hidrodeklórozási reakciók során számított konverzióértékeket tartalmazza különböző katalizátorok és reakcióhőmérsékletek esetén. A készített CuNiAl katalizátort öt reakcióhőmérsékleten teszteltem bontási reakciókban, a CuMgAl és NiMgAl katalizátorokat viszont csak 350 és 450 °C-on az összehasonlítás végett.

Kísérleti munkám során tapasztaltam, hogy minden egyes hidrodeklórozási reakció konverziója egy kezdeti magas érték után gyorsan lecsökkent, és beállt egy stacionárius értékre (a 4. táblázatban ezek az adatok vannak feltüntetve). Ennek magyarázata lehet, hogy a katalizátor a 400 °C-on történő előkezelés során hidrogént kemisorbeált és a hidrodeklórozás a reakció kezdeti időintervallumában, a kialakult hidrogénfelületen ment végbe.

4. táblázat: Konverzió értékek az alkalmazott reakcióhőmérsékleteken

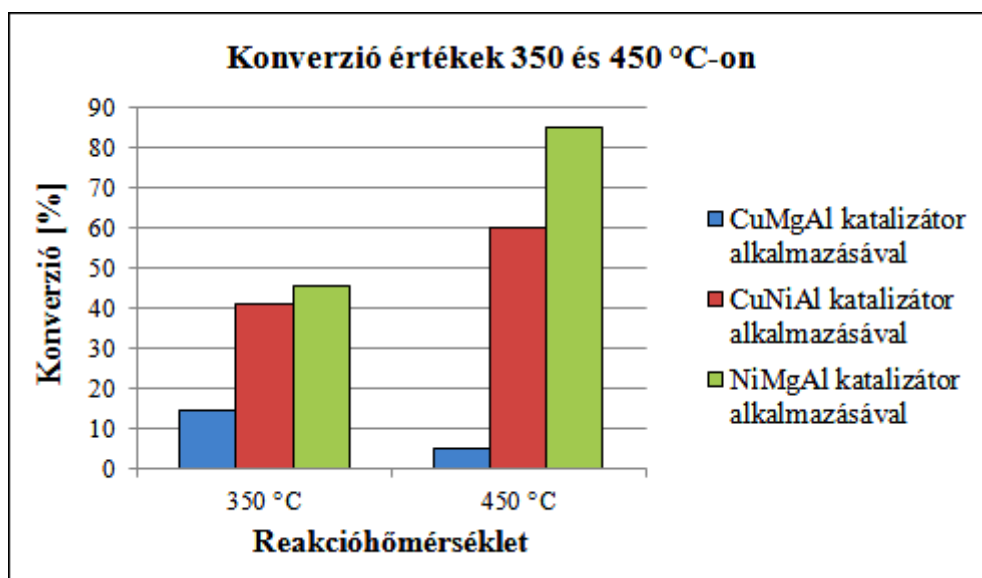
Reakcióhőmérséklet [°C]	CuMgAl katalizátor	CuNiAl katalizátor	NiMgAl katalizátor
250		15,7 %	
300		21,7 %	
350	14,5 %	40,9 %	45,7 %
400		41,7 %	
450	5 %	59,9 %	85,1 %

A táblázat adatai alapján a CuMgAl katalizátor 350 °C-on volt hatékonyabb a triklóretilén bontásában, viszont a konverzió értéke még ekkor sem érte el a 15 %-ot.

A NiMgAl katalizátor ezzel szemben már 350 °C-on is magas 46 %-os konverzió értéket eredményezett, ami 450 °C-on 85 %-ra növekedett.

A Cu és Ni kationokat is tartalmazó katalizátor alkalmazásakor a hidrodeklórozás hatékonysága a reakcióhőmérséklettel nőtt, ami a Ni katalitikus tulajdonságaihoz köthető. A konverzió 450 °C-on volt a legmagasabb, 60 %, ami viszont jóval alacsonyabb a NiMgAl alkalmazásakor tapasztalt 85 %-nál, ami a Cu szerkezetben való jelenlétének tulajdonítható.

A katalizátorokon tapasztalt konverzió értékeket összehasonlítva (11. ábra) a NiMgAl volt a vizsgált hőmérsékleteken a legeredményesebb.



11. ábra: Triklóretilén konverziója 350 és 450 °C-on CuMgAl, CuNiAl és NiMgAl katalizátorok alkalmazásakor

4.2.2. Szelektivitás

Termék szelektivitás [34]

$$y = \frac{n_{\text{termék}}}{n_{\text{be}} - n_{\text{ki}}} \cdot 100$$

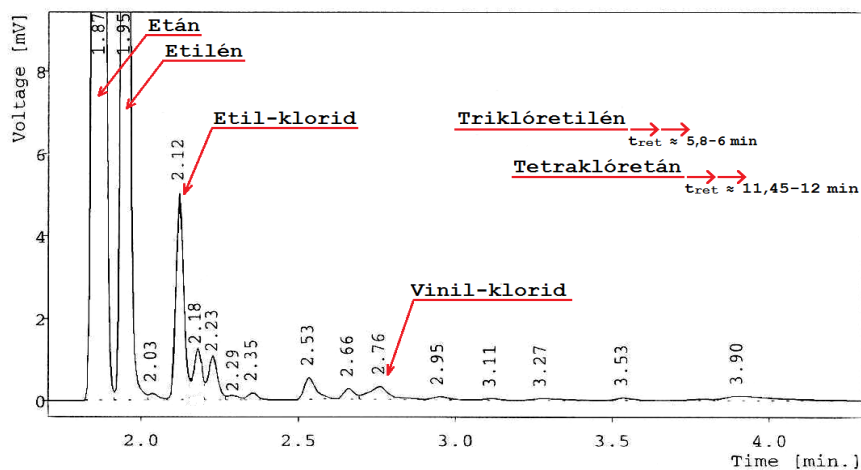
ahol: - $n_{\text{termék}}$ [mol] a termék anyagmennyisége

A kromatogramok kiértékelése során megállapítottam, hogy a hidrodeklórozás során keletkezett főbb termékek:

- triklóretilén $t_{\text{ret}} \approx 5,8\text{-}6$ min,
- etán $t_{\text{ret}} \approx 1,7\text{-}1,8$ min,
- etilén $t_{\text{ret}} \approx 1,9$ min,
- etil-klorid $t_{\text{ret}} \approx 2,1$ min,
- vinil-klorid $t_{\text{ret}} \approx 2,7$ min és

- tetraklórétán $t_{\text{ret}} \approx 11,45\text{-}12$ min retenciós időnél jelent meg.

A 12. ábrán egy a gázkromatográfiás vizsgálatok során kapott jellemző kromatogramot mutatok be.



12. ábra: A TCE CuNiAl katalizátoron, 450 °C-on ($t = 65$ min) végbemenő hidrodeklórozásának kromatogramja

A katalizátorokon végzett deklórozási reakciók során a főtermék az etán volt. A különböző hőmérsékleteken az egyes szelektivitás értékeket az 5. táblázat mutatja be.

5. táblázat: Etán szelektivitás értékei az alkalmazott katalizátorokon

<i>Etán szelektivitás</i>			
<i>Reakcióhőmérséklet [°C]</i>	<i>CuMgAl katalizátor</i>	<i>CuNiAl katalizátor</i>	<i>NiMgAl katalizátor</i>
250		64,1 %	
300		74,5 %	
350	86,1 %	82,2 %	55,2 %
400		73,7 %	
450	30,1 %	64,5 %	59,1 %

Az etán szelektivitása a CuMgAl katalizátor alkalmazásánál 350 °C-on volt a legmagasabb, 86 %. Cu tartalmú minta használatakor a szelektivitás 350 °C-ig a reakcióhőmérséklettel nőtt, magasabb hőmérsékleteken értéke jelentősen csökkent.

A deklórozás során nyert másik klór nélküli reakciótermék az etilén volt. A számított szelektivitás értékeket a 6. táblázat tartalmazza.

6. táblázat: Etilén szelektivitás értékei az alkalmazott katalizátorokon

<i>Etilén szelektivitás</i>			
<i>Reakciótérhőmérséklet [°C]</i>	<i>CuMgAl katalizátor</i>	<i>CuNiAl katalizátor</i>	<i>NiMgAl katalizátor</i>
250		12,4 %	
300		9,9 %	
350	1,7 %	11,3 %	25,4 %
400		17,2 %	
450	0,4 %	25,8 %	26,1 %

Az etilén, mint reakciótermék az iparban is, például a műanyagiparban hasznosítható lehet a későbbiekben. Reakciótermékként való megjelenése a nikkel katalitikus tulajdonságai-val van összefüggésben, így a CuMgAl katalizátor alkalmazásakor szelektivitása nagyon el-enyésző volt. Termékek közötti aránya a NiMgAl katalizátoron 450 °C reakciótérhőmérsékletnél volt a legmagasabb, 26 %.

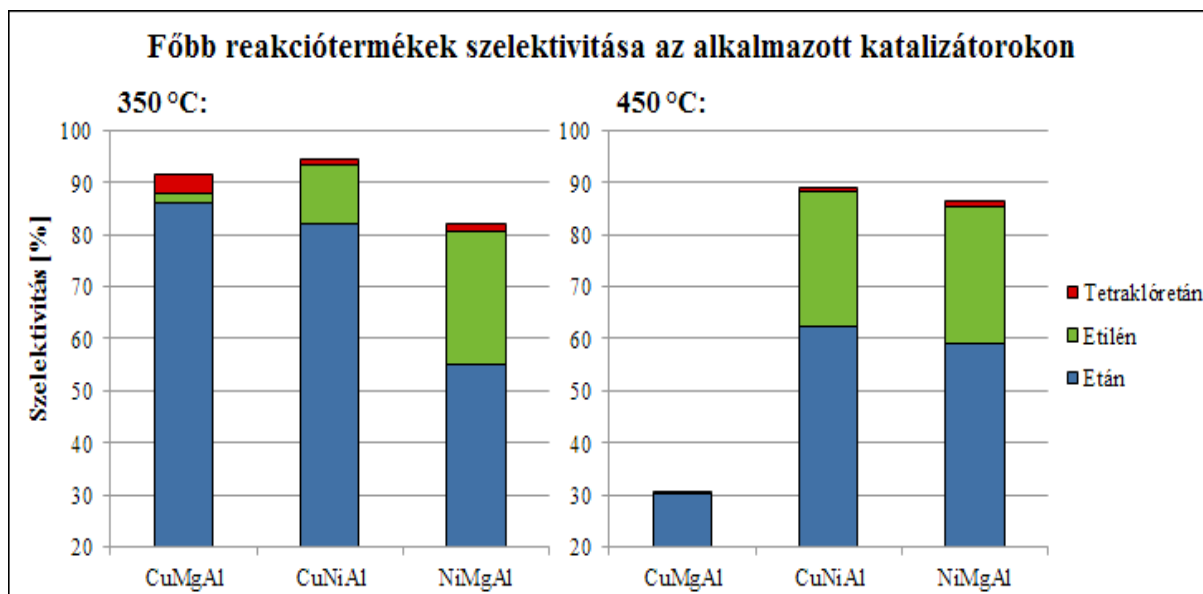
A kis szelektivitással keletkezett tetraklóretán értékeit a 7. táblázat szemlélteti. A reak-ciókban való keletkezése sem ipari, sem környezetvédelmi szempontból nem előnyös. Aránya azonban a legelőnytelenebb esetben sem haladta meg a 4 %-ot.

7. táblázat: Tetraklóretán szelektivitás értékei az alkalmazott katalizátorokon

<i>Tetraklóretán szelektivitás</i>			
<i>Reakciótérhőmérséklet [°C]</i>	<i>CuMgAl katalizátor</i>	<i>CuNiAl katalizátor</i>	<i>NiMgAl katalizátor</i>
250		1,7 %	
300		1,6 %	
350	3,6 %	1 %	1,5 %
400		0,8 %	
450	0 %	0,7 %	1,1 %

A tetraklóretán keletkezésének az alacsonyabb hőmérséklet tartományok kedveztek. 450 °C-on a szelektivitás értéke ezáltal közel nullára csökkent.

Az alkalmazott katalizátorok főbb reakciótermékeinek szelektivitása 350 és 450 °C-on a 13. ábrán látható.



13. ábra: Főbb reakciótermékek szelektivitása különböző katalizátorok alkalmazásakor 350 és 450 °C-on

A klórnélküli reakciótermékek szelektivitás értékei az egyes katalizátorokon összehasonlítva, a CuNiAl katalizátor alkalmazásakor voltak a legmagasabbak. Ekkor 350 °C-on 93,5 % és 450 °C-on 90,3 % volt az etán/etilén össz szelektivitása.

A NiMgAl-on az etán aránya alacsonyabb volt, azonban az etilén szelektivitásával együtt már 80-85 %-os, igen magas értéket eredményezett.

Összességében a klórnélküli reakciótermékek szelektivitás értékei 450 °C-on magasabbak voltak, mint 350 °C-on, kivéve a CuMgAl katalizátor alkalmazásakor, aminek a Cu alacsonyabb aktiválódási hőmérséklete az oka.

A reakciók során sok más anyag is keletkezett, ezek közül az etil-kloridot és a vinil-kloridot érdemes megemlíteni. Ezen anyagok szelektivitása egy eset kivételével nem haladták meg az 5 %-ot sem. A CuMgAl katalizátor 450 °C-os reakciójakor, nagyon alacsony volt a képződött klórnélküli termékek aránya, azonban 9 %-os szelektivitással keletkezett etil-klorid és kiugró 45 %-os szelektivitással vinil-klorid a bontási reakció során.

4.3. A reaktáns betáplálási sebességének, tartózkodási idejének hatása

A reaktáns betáplálási sebességének megváltoztatásával befolyásolni lehet a triklóretilén reaktortérben való tartózkodásának idejét. A kísérlet célja a tartózkodási idő hidrodéklórozási reakcióra gyakorolt hatásának tanulmányozása volt.

A SP101i „Syringe Pump” automata adagolópumpán 0,042 ml/min betáplálási sebesség helyett 0,021 ml/min-t állítottam be, ezáltal az eddig 0,021 s-os tartózkodási idő 0,029 s-ra emelkedett 450 °C-os reakcióhőmérséklet esetén. A betáplálendő reaktáns mennyiségén nem változtattam, így az 50 ml triklóretilén ennél a kísérletnél 4 óra alatt jutott a rendszerbe.

A különböző betáplálási sebességen végzett méréseket a CuNiAl katalizátoron végeztem. A konverzió és reakciótermékek szelektivitásának értékeit a két tartózkodási idő esetében a 9. táblázat tartalmazza.

9. táblázat: CuNiAl katalizátoron mért konverzió és termék szelektivitás 450 °C-on 0,021 és 0,029 s tartózkodási idő esetén

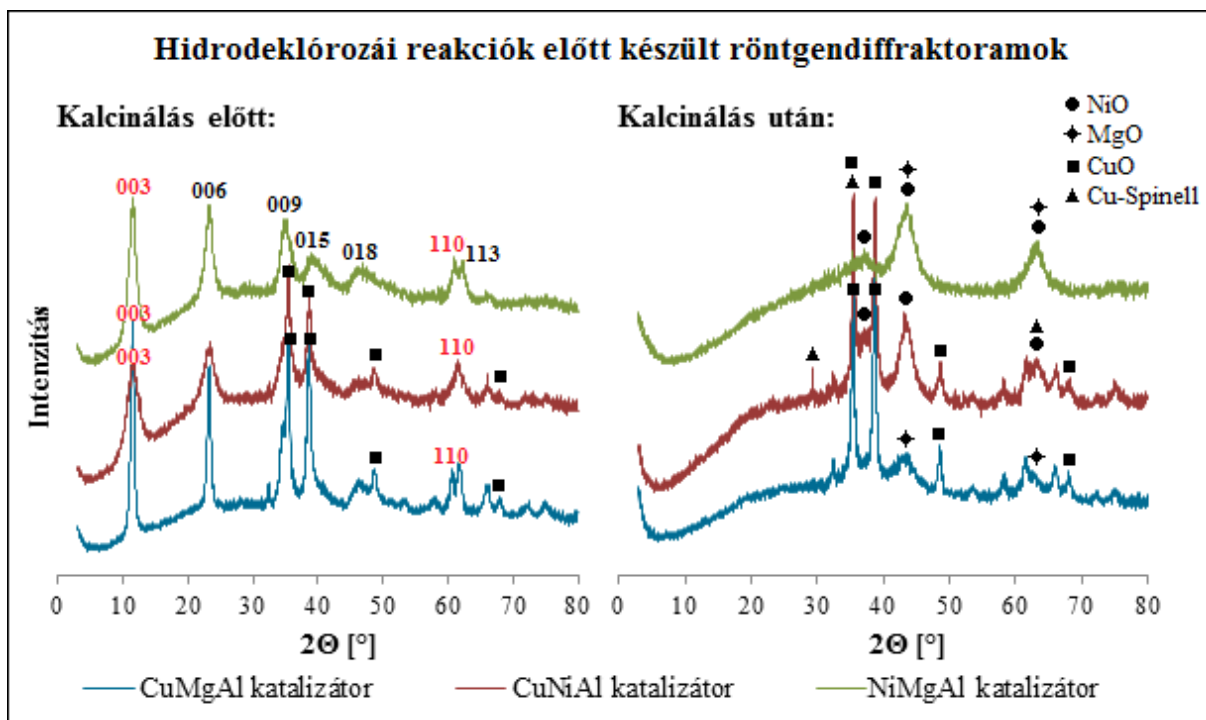
	<i>0,021 s tartózkodási idő</i>	<i>0,029 s tartózkodási idő</i>
<i>Konverzió:</i>	59,9 %	76,5 %
<i>Szelektivitás: etán</i>	64,5 %	66,9 %
<i>etilén</i>	25,8 %	25,3 %
<i>etil-klorid</i>	3,8 %	4,4 %
<i>tetraklóretán</i>	0,7 %	0,6 %

A 2 órás reakció során kapott 60 %-os konverzióhoz viszonyítva jelentősen nagyobb átalakulás volt megfigyelhető a 4 órás reakcióban, közel 77 %-os. A konverzióhoz hasonlóan nőtt az etán szelektivitása is, a tetraklóretán aránya csökkent, az etiléné pedig nem változott jelentősen.

4.4. Röntgendiffraktometriás mérések

Az elkészített katalizátorokat az egyes kísérleti lépéseket követően XRD-s vizsgálatnak vetettem alá. A reakciót megelőzően készült röntgendiffraktogramok a 14. ábrán láthatóak.

A különböző anyagok azonosítása a Bragg-egyenlettel számított d értékek segítségével történt internetes adatbázist [35] felhasználva.



14. ábra: Az alkalmazott katalizátorokról kalcinálás előtt és után készült röntgendiffraktogramok

A tiszta réteges kettős hidroxidokra jellemző szerkezet, mint az éles és szimmetrikus {003}, {006}, {110} és {113}-as illetve a széles és aszimmetrikus {009}, {015} és {018}-as reflexiók [36] jól megfigyelhetők a NiMgAl katalizátor kalcinálás előtti diffraktogramján. A CuMgAl és CuNiAl katalizátorok hőkezelést megelőző felvételein is felfedezhetőek a réteges kettős hidroxidra jellemző csúcsok, mellettük viszont megjelentek a tenoritra (CuO) jellemző reflexiók is. A két darab Cu tartalmú minta azonosítását nehezítette, hogy a CuO-re jellemző legélesebb reflexiók a réteges kettős hidroxid {009} és {015}-ös síkokkal azonos 2θ fok értéknél jelennek meg.

A d értékek segítségével kiszámíthatóak az a ($a = 2 \cdot d_{110}$) és c ($c = 3 \cdot d_{003}$) elemi cella paraméterek [26]. A számított adatokat a 10. táblázat tartalmazza.

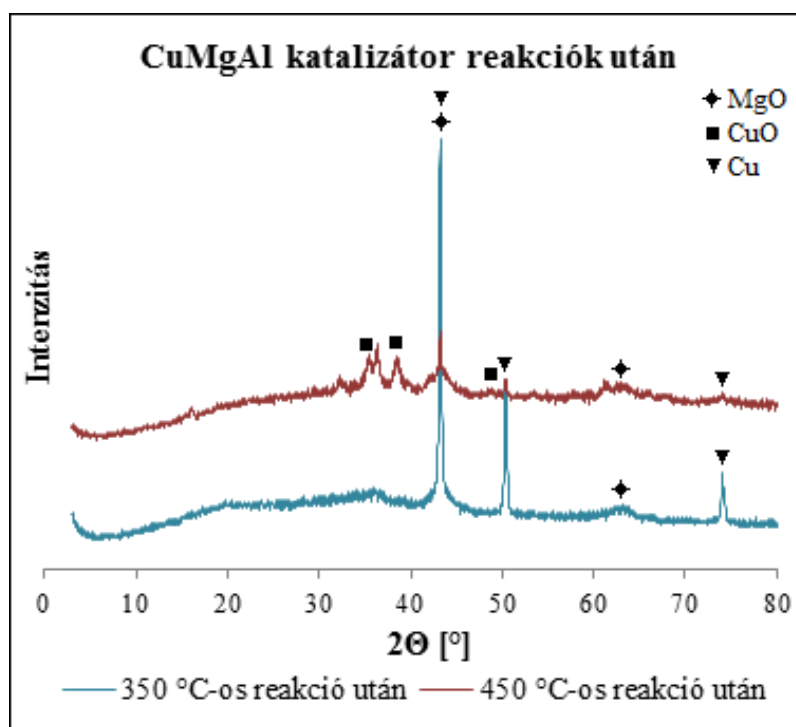
10. táblázat: Katalizátorok elemi cella paraméterei

	2θ [°]	d_{110} [Å]	a [Å]	2θ [°]	d_{003} [Å]	c [Å]
<i>CuMgAl katalizátor</i>	60,58	1,528	3,057	11,48	7,708	23,124
<i>CuNiAl katalizátor</i>	61,48	1,508	3,016	11,56	7,655	22,965
<i>NiMgAl katalizátor</i>	60,82	1,523	3,046	11,46	7,721	23,164

A réteges kettős hidroxidok közül a hidrotalcit rendelkezik hasonló elemi cella paraméterekkel ($a = 3.07 \text{ \AA}$, $c = 23.23 \text{ \AA}$ [27]). A röntgendiffraktometria során nyert adatok így igazolták, a szintézisek sikerességét.

A $\{003\}$ sík d paramétere megadja a közbülső réteg és a brucit szerű lap vastagságát, értéke pedig összefügg a bázikus lapok közötti vendégion méretével [26]. A brucit szerű lap vastagságát ismerve ($4,769 \text{ \AA}$ [37]) a lapok közötti távolság $2,94 \text{ \AA}$ a CuMgAl, $2,89 \text{ \AA}$ a CuNiAl és $2,95 \text{ \AA}$ a NiMgAl katalizátor esetén. A triklóretilén közel $2 \text{ \AA}$ -os méretével képes ezáltal a rétegek közé hatolni, amennyiben az ott található anionok és víz távozik a kalcinálás során.

A hőkezelést követően készített diffraktogramok tanúsítják a keverénoxid szerkezet kialakulását. Eltűntek a hidrotalcitra jellemző reflexiók és megjelentek a különböző oxidokra, mint a periclészre (MgO), bunsenitre (NiO) és a Cu-spinellre jellemzőek.

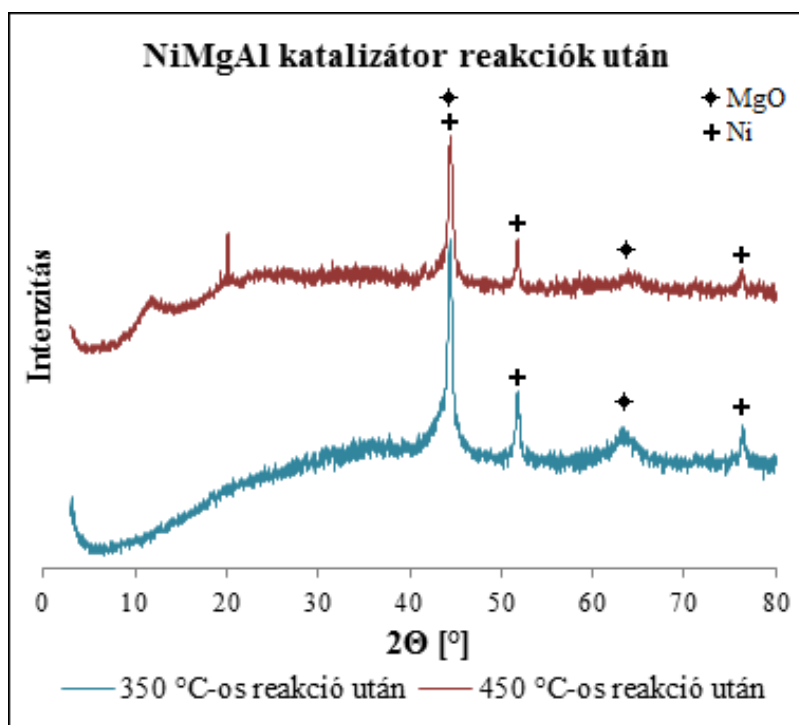


15. ábra: A CuMgAl katalizátorról 350 és 450 °C hőmérsékleteken végzett reakciók után készült röntgendiffraktogramok

A CuMgAl katalizátorról hidrodeklórozási reakciókat követően készült diffraktogramokról (15. ábra) leolvasható, hogy a bontási reakciók során az oxidkatalizátor struktúra átalakult.

350 °C-on a katalizátor szerkezetében a tenorit a triklóretilén hidrodeklórozása folytán Cu-é redukálódott. 450 °C-on megmaradtak a CuO-ra jellemző reflexiók illetve megfigyelhe-

tőek a Cu-re jellemző csúcsok, amelyek intenzitása azonban nagyságrendekkel kisebb, mint 350 °C-on.



16. ábra: A NiMgAl katalizátorról 350 és 450 °C hőmérsékleteken végzett reakciók után készült röntgendiffraktogramok

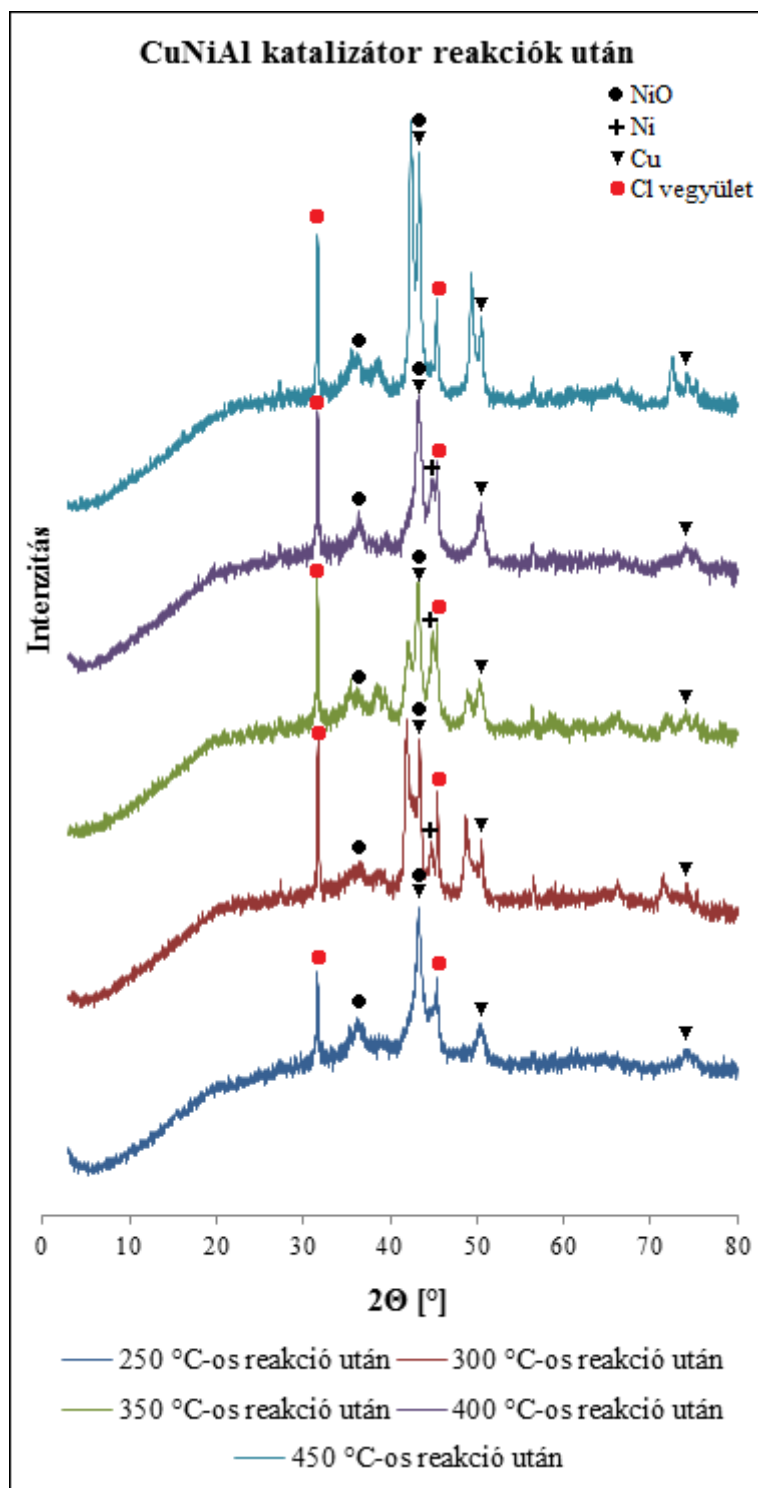
A NiMgAl katalizátorról a reakciókat követően készült vizsgálatok (16. ábra) alapján a bunsenit Ni-é redukálódott, hasonlóan a CuMgAl katalizátor alkalmazásakor tapasztaltakhoz.

450 °C-os reakció után készült diffraktogramon megfigyelhető, hogy Ni mennyisége kevesebb, ami ezen anyagok és vegyületek ilyen magas hőmérsékleten történő szublimációjához köthető, amit magam is észleltem a kísérletek során.

A CuNiAl katalizátorról reakciók után készült röntgendiffraktogramok a 17. ábrán láthatóak. A tenoritra jellemző reflexiók nem figyelhetők meg, ami a Cu teljes kiredukálódására utal. Ezzel szemben NiO megfigyelhető a szerkezetben, a bunsenit tenorithoz viszonyított nagyobb stabilitása miatt.

A Ni kiredukálódása az eredmények szerint 300 °C-on kezdődött meg. 450 °C-os reakció után készült röntgenen viszont már nem látható a Ni-re jellemző legintenzívebb reflexiók, a katalizátorszerkezetből való szublimációja miatt.

A felvételeken láthatóak klórozott termékekre utaló reflexiók is, amelyek alapján a CuNiAl katalizátorok klórpufferként viselkedett, és megkötötte a triklóretilénről lehasított klórt.

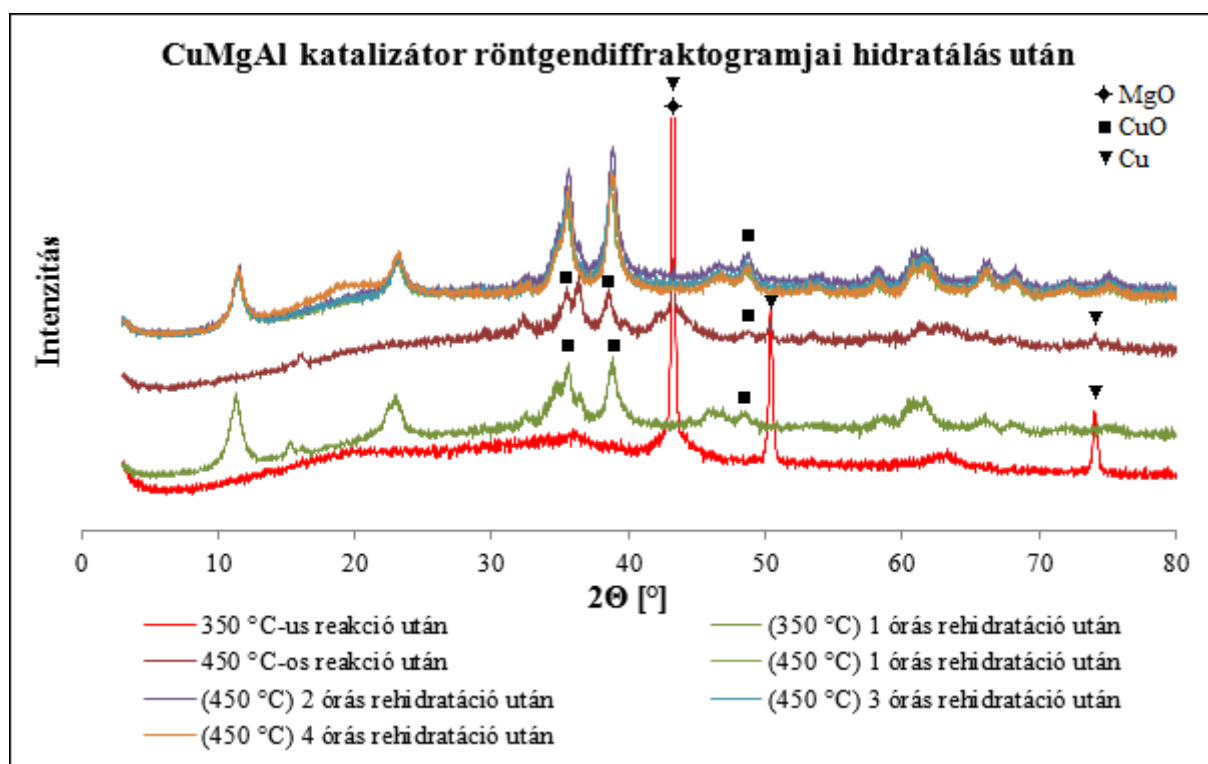


17. ábra: A CuNiAl katalizátorról 250, 300, 350, 400 és 450 °C hőmérsékleteken végzett reakciók után készült röntgendiffraktogramok

A CuMgAl és NiMgAl katalizátorokat a 350 és 450 °C-on végzett hidrodeklórozási reakciót követően enyhe körülmények között hidratáltam, annak tanulmányozása érdekében, hogy az bontási reakciók során sérült szerkezet milyen mértékben rekonstruálható.

A 350 °C-os reakció végén visszanyert katalizátort 1 óra hosszáig, a 450 °C-osat 1-4 óra hosszáig gőzöltem.

A CuMgAl katalizátorról hidratálást követően készült röntgenfelvételek a 18. ábrán láthatóak.

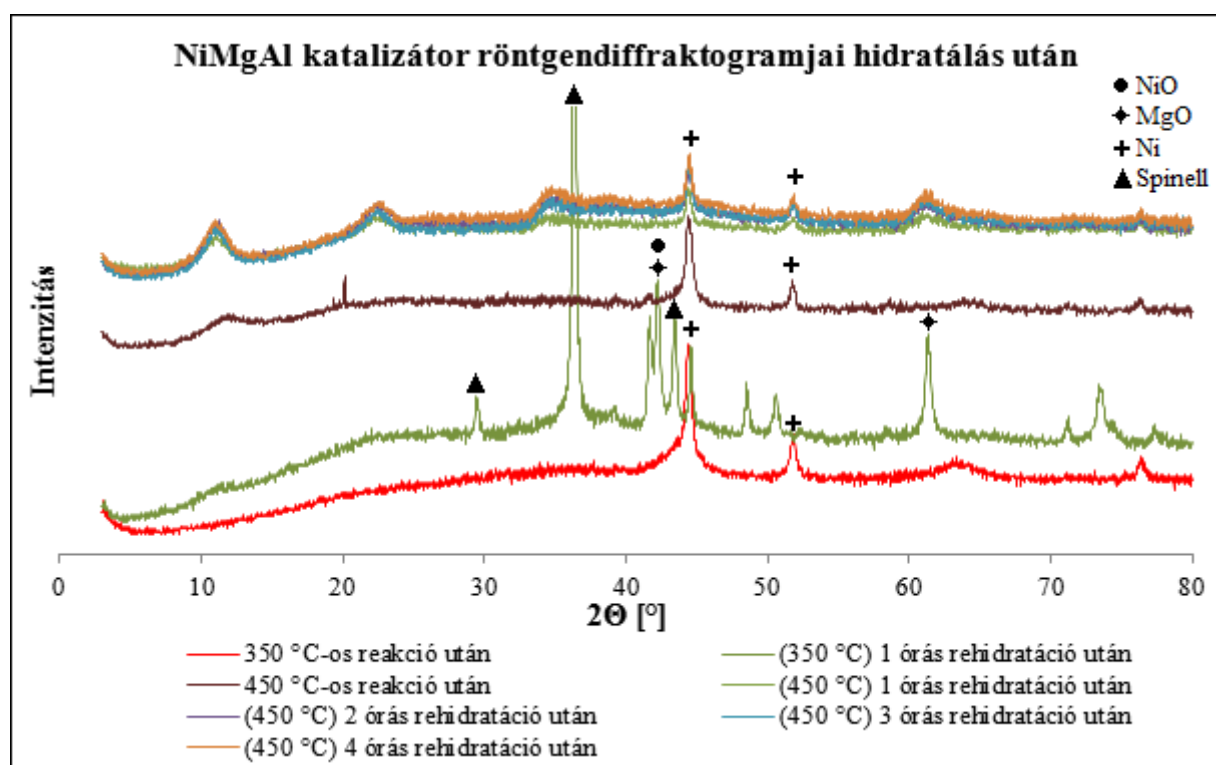


18. ábra: CuMgAl katalizátorról hidratálás után készült röntgendiffraktogramok

A kapott eredmények alapján a CuMgAl katalizátor jelentős szerkezetváltozása és a Cu reakció közbeni kiredukálódása ellenére is regenerálhatónak bizonyult. A sérült, 350 °C-os reakció utáni katalizátor 1 órás hidratációja után megjelentek a felvételeken a hidrotalcitra és a tenoritra jellemző reflexiók.

A 450 °C-os reakció utáni katalizátor hidratációja még eredményesebb volt. A mérési eredmények alapján a regenerálódás már 1 órás gőzölés alatt megvalósult, hisz nem észlelhető jelentős eltérés az 1, 2, 3 és 4 órás hidratálást követően készített diffraktogramok között.

A 19. ábrán a NiMgAl katalizátorról hidratálást követően készült röntgendiffraktogramok láthatóak.



19. ábra: NiMgAl katalizátorról hidratálás után készült röntgendiffraktogramok

A NiMgAl katalizátor regenerálása nem bizonyult hatékonynak a kapott eredmények alapján. A 350 °C-os reakció utáni minta regenerálódása nem valósult meg, az 1 órás gőzölés végén keverénoxid keletkezett, a kapott diffraktogramon így megfigyelhetők a MgAl_2O_4 spinellre, a NiO-ra és MgO-ra jellemző reflexiók.

A 450 °C utáni katalizátor hidratációja ebben az esetben is eredményesebb volt. A folyamatok végén készített XRD felvételeken megfigyelhetők a hidrotalcitra jellemző reflexiók, azonban megmaradtak a Ni-re jellemzők is.

4.5. Klórmérlegek

A klór anyagmérlegekkel a hidrodeklórozási reakció eredményessége jellemezhető a 2 órás reakciók végén keletkezett klórvegyületek minőségi és mennyiségi adatainak meghatározásával.

Kiindulási össz-klórtartalomnak a reakció során beadagolt 5 ml triklóretilén klórtömegét vettem. A reakciók végén a le nem bomlott TCE-ben, a 2. gyűjtőben található mineralizáló-

dott, a katalizátor szerkezetébe beépült illetve a reakció során keletkezett egyéb szerves vegyületek klórtartalmának arányát vizsgáltam.

A számolásokhoz a második gyűjtőben található szervesetlen klór AOX-es analízise, és a gázkromatográfiás vizsgálatok során nyert adatokat használtam fel. Az át nem alakult triklóretilén mennyiségét és ezáltal a benne található klór tömegét a konverzióból számítottam. Ismerve a bontási reakciók során keletkezett klórnélküli (etán, etilén), egy (etil-klorid, vinil-klorid), két, három (triklóretilén) és négy klóratomos (tetraklóretán) reakciótermékek szelektivitását, a klórmennyiség kiszámítható. Mindenezek után a „hiányzó” klórmennyiséget a katalizátor szerkezetébe épültek tekintettem.

A 11. táblázat a kapott arányokat tartalmazza a különböző katalizátorok és reakcióhőmérsékletek esetén.

11. táblázat: Klór anyagmérleg a különböző katalizátorokon és reakcióhőmérsékleteken

	<i>Reakció- hőmérséklet [°C]</i>	<i>Le nem bomlott TCE klór tartalma [%]</i>	<i>Szervesetlen klór [%]</i>	<i>Egyéb szerves klórvegyületek klór tartalma [%]</i>	<i>Katalizátor szerkezetébe épült klór [%]</i>
CuAlNi	250	84,30	1,38	0,52	13,80
	300	78,30	3,55	0,54	17,61
	350	59,10	9,96	0,64	30,29
	400	58,30	13,77	0,76	27,17
	450	40,10	51,78	1,32	6,82
CuMgAl	350	85,60	3,30	1,00	10,10
	450	95,00	3,20	0,50	1,30
NiMgAl	350	54,30	15,70	3,00	27,00
	450	14,90	43,10	3,70	38,30

A táblázat adatai alapján a CuNiAl 450 °C-os reakciójánál volt a legmagasabb a szervesetlen klórvegyületek aránya a reakció végén. A katalizátor szerkezetében kevés, 7 %-nyi klór maradt, ami jelentős csökkenés az alacsonyabb hőmérsékleten tapasztalt eredményekhez képest.

A NiMgAl 450 °C-os reakciója során szintén nagy hányadban keletkezett szervesetlen klór, viszont ekkor a katalizátor szerkezetében is igen sok, 40 %-nyi klór épült be.

5. ÖSSZEFOGLALÁS

Munkám célja a hidrotalcit szerkezetbe vitt réz és nikkelt katalitikus tulajdonságainak tanulmányozása és összehasonlítása volt hidrodeklórozási reakciókban. Kísérleti munkám során ezen elemeket külön-külön és együtt is tartalmazó hidrotalcit eredetű keverénoxid katalizátorokat állítottam elő. Az elkészült katalizátorokról kalcinálás előtt készített röntgen-diffraktogramok igazolták a szintézis sikerességét, a hőkezelést követően készítették pedig a keverénoxid szerkezet kialakulását. A röntgen-felvételeken megfigyelhető alapvonal emelkedés amorf fázis jelenlétére utal a kikristályosodott oxidok mellett.

A réz tartalmú (CuMgAl) katalizátor a tesztreakciók során nyert eredmények alapján 350 °C-on volt hatékony, mivel a Cu alacsonyabb aktiválási hőmérséklettel rendelkezik a katalitikus folyamatokban. Ekkor a reakció során a katalizátor dezaktiválódott, a reakció után készített röntgenfelvételek alapján a szerkezetben a tenorittá (CuO) redukálódott. Ezzel összefügg a 450 °C-on tapasztalt alacsonyabb konverzió érték is, ami nem hozható összefüggésbe a katalizátor gyors dezaktiválódásával, hisz a diffraktogramokon a CuO-ra jellemző reflexiók megmaradtak. A klórmérlegek alapján a katalizátor szerkezetébe jelentős mennyiségű klór épült be, azonban a diffraktogramokon nem figyelhetők meg kloridokra, oxokloridokra jellemző reflexiók, így ezeknek az amorf fázisban kell elhelyezkedniük. A katalizátor hidratálása során végül jó eredménnyel sikerült rekonstruálni a kiindulási hidrotalcit struktúrát.

A NiMgAl katalizátor, a nikkelt katalitikus tulajdonságaival összhangban, magasabb hőmérséklettartományon volt aktívabb. 450 °C-on a konverzió elérte a 85 %-ot, azonban a CuMgAl katalizátorhoz hasonlóan a bunzenitté (NiO) redukálódott. A klórmérlegek alapján a katalizátor szerkezetébe több klór épült be, ahogy a klórmentes reakciótermékek mennyisége is több volt. A diffraktogramok alapján a klórnak az amorf fázisban kell elhelyezkednie a klórtartalmú anyagok reflexióinak hiánya miatt. A katalizátort nem sikerült hatékonyan regenerálni, a 350 °C-os reakció során dezaktiválódott katalizátor a hidratálás hatására Mg-spinellé és különböző oxidokká alakult. A 450 °C-on alkalmazott katalizátor hidrotalcit szerkezete részben visszaépült, azonban elemi nikkelt is maradt a rendszerben a hidratálás végén.

Összehasonlítható körülmények között a Cu és Ni-tartalmú minta bizonyult a leghatékonyabbnak a triklóretilén lebontásában. A Cu beépítése miatt kapott konverzióértékek alacsonyabbak voltak, mint a NiMgAl ugyanazon hőmérsékletű reakcióinál tapasztaltak. Alkalmazásakor azonban majd 95 %-os szelektivitással klórnélküli termékek keletkeztek. A réz, nikkelt kombináció előnyösnek tűnik a klórozott szénhidrogének katalitikus ártalmatlanításá-

ban. A réz alkalmazásakor keletkező CuO 1,724 Å-ös kötéstávja [38] közel azonos a klórozott szénhidrogének C-Cl 1,72 Å-ös kötéstávjával [38], ami ideális deklórozó tulajdonságot biztosít. A nikkel pedig dehidrogénező tulajdonsága miatt, az iparban is hasznosítható telítetlen szénhidrogének képződését segíti elő.

Köszönetnyilvánítás

Ez úton szeretnék köszönetet mondani mindazoknak, akik elősegítették TDK dolgozatom elkészültét.

Köszönöm témavezetőm, Dr. Halász János c. egyetemi tanár, munkám során nyújtott minden segítségét.

Köszönettel tartozom Dr. Dombi András egyetemi tanárnak, mivel az általa az Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék részére felajánlott AOX analizátor nagyban megkönnyítette kísérleti munkámat.

Köszönöm szüleim és párom minden támogatását, valamint végtelen türelmét.

Köszönet illeti az Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék valamennyi dolgozóját segítőkész támogatásukért.

6. IRODALOMJEGYZÉK

-
- [1] V.H. Vu, J. Belkouch, A. Ould-Dris, B. Taouk: *J. Haz. Mat.*, 169 (2009) 758-765.
- [2] Akadémiai lexikonok: *Környezetvédelem (II. kiadás)*, Akadémiai Kiadó, Budapest (2002).
- [3] Hannus I.: *A kémia tanítása*, 10(4.sz.) (2002) 3-10.
- [4] Kerényi A.: *Általános Környezetvédelem*, Mozaik Oktatási Stúdió, Szeged (1998).
- [5] Papp S., R. Kümmel: *Környezeti kémia*, Tankönyvkiadó, Budapest (1992).
- [6] S. Ordóñez F.V. Díez, H. Sastre: *Catal. Today* 73 (2002) 325-331.
- [7] Kertai P.: *Megelőző orvostan*, Medicina Könyvkiadó Zrt. (1999).
- [8] Halász J., Hannus I., Kiricsi I.: *Kémiai Technológia*, JATEPress Kiadó, Szeged (2005).
- [9] Halász J., Hannus I., Kiricsi I.: *Környezetvédelmi technológia*, JATEPress Kiadó, Szeged (2007).
- [10] Hannus I.: *Akadémiai doktori értekezés*, Szeged (1999).
- [11] H. Sidebottom, J. Franklin: *Pure & Applied Chemistry* 68 (1996) 1757-1769
- [12] Bozó L., Mészáros E., Molnár Á.: *Levegőkörnyezet (Modellezés és megfigyelés)*, Akadémiai Kiadó, Budapest (2006).
- [13] Tompa A.: *Kémiai biztonság és toxikológia*, Medicina Könyvkiadó Rt, Budapest (2005).
- [14] Darvas B.: *Virágot Oikosnak*, L'Harmattan Kiadó, Budapest (2003).
- [15] F. I. Khan, A.Kr. Ghoshal: *J. Loss Prevention in the Proc. Ind.*, 13 (2000) 527-545.
- [16] Hester, R.E. - Harrison, R.M.: *Royal Soc. Chem.*, London (1995) 3-45.
- [17] J.G. Wijmans, V.D. Helm: *AIChE Symposium Series* 272 (1996) 74-85.
- [18] Kalló D.: *Katalitikus eljárások a környezetvédelemben*, Veszprém (1999)
- [19] T. Mishra, P. Mohapatra and K.M. Parida: *Appl. Catal. B: Environmental*, 79 (2008) 279-285.
- [20] K. Weber, S. Rainer, P. Birke: *US Patent* 5.811,628 (1997).
- [21] D.J. Reed: *Chlorocarbons and Chlorohydrocarbons in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 5, (1993).
- [22] Szabó Z.: *Kontakt katalízis*, Akadémia kiadó, Budapest (1966).
- [23] G.C. Bond: *Heterogén katalízis*, Műszaki Könyvkiadó, Budapest (1990).
- [24] H.E. Curry-Hyde, H. Musch, A. Baiker: *J. Catal.*, 133 (1992) 397-406.
- [25] Béres Attila: *Ph.D. Értekezés*, Szeged (1997).
- [26] F. Cavani, F. Trifiró, A. Vaccari: *Catal. Today*, 11 (1991) 173-301.
- [27] webmineral.com
- [28] A. Vaccari: *Catal. Today*, 41 (1998) 53-71.

-
- [29] N. Balsamo, S. Mendieta, M. Olivab,c, G. Eimer and M. Crivello: *Proc. Mater. Sci.*, 1, (2012) 506-513.
- [30] Williams, D. B. and Carter, C. B., Plenum Publishing Corporation, New York (1996).
- [31] Burger K.: *Az analitikai kémia alapjai: Kémiai és műszeres analízis*, Semmelweis Kiadó, Budapest (1999).
- [32] Galbács G., Galbács Z., Sipos P.: *Műszeres Analitikai Kémiai Gyakorlatok*, JATEPress Kiadó, Szeged (2003).
- [33] *Analytik Jena Multi X 2500 AOX-TC mérő és minta-előkészítő rendszer*, Rövid kezelési-, módszertani- és karbantartási utasítás, Jéna, (2012).
- [34] Halász J., Hannus I., Hernádi K., Kukovecz Á., Kónya Z., Tasi Gy., Kiricsi I.: *Kémiai és Környezetvédelmi Technológiai Gyakorlatok*, JATEPress kiadó, Szeged (2007).
- [35] mineralienatlas.de
- [36] María A. Aramendía, V. Borau, C. Jiménez, J.M. Marinas, J.R. Ruiz, F.J. Urbano: *Materials Lett.*, 46 (2000) 309–314.
- [37] S. Miyata: *Clays and Clay Minerals* 23, (1975) 369-375.
- [38] webbook.nist.gov