

# ZEOLITOK ÉS ZEOLITSZERŰ MEZOPÓRUSOS ANYAGOK

Hannus István

az MTA doktora, egyetemi tanár,  
Szegedi Tudományegyetem Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék  
hannus@chem.u-szeged.hu

## *In memoriam Kiricsi Imre*

A zeolitok mikropórusos anyagok néhány tízed nm-es pórusátmérővel, ami az egyszerű molekulák átmérőjének felel meg. Kis csúsztatással azt mondhatjuk, hogy a zeolittal foglalkozók már akkor is nanotechnológiát csináltak, amikor az még nem volt ilyen népszerű hívószó, mint napjainkban. A csúsztatás abban áll, hogy a mai nanotudományok 1–100 nm tartományra vonatkoznak és nem az 1 nm alattira. Ezért is folyik komoly kutatómunka olyan mezopórusos anyagok szintézisére, amelyekbe nagyobb szerves molekulák, például gyógyszerek is beférnek. Az 1. táblázat a pórusos anyagok méret szerinti csoportosítását mutatja.

## *Történet*

A „zeolit-sztori” 1756-ban kezdődött, amikor Axel Frederik Cronstedt svéd geológus szépen formált kristályokat gyűjtött Svédország északi részének egy rézbányájában. Az új ásványcsaládot *zeolitnak*, magyarul *forró kőnek* nevezte el a szavak görög megfelelője alapján. Azt tapasztalta ugyanis, hogy ezek a kövek lángba téve megduzzadtak, megolvadás előtt pedig felhabzottak.

A zeolitok kezdetben mint a bazaltképződésmények üregeiben, réseiben előforduló ásványi ritkaságok keltették fel a geológusok figyelmét. A tetszetős kristályok az ásványgyűjtők és a múzeumok becses darabjai lettek. Mindössze ennyiből állt a szerepük közel kétszáz évig. A 20. század első harmadában vegyészek kezdték tulajdonságaikat tanulmányozni. Észrevették ugyanis a dehidratált kristályok szelektív adszorpciós képességét, ekkor született a *molekulaszűrés* elnevezés is.

Az úttörő tudományos munka Richard M. Barrer nevéhez fűződik, aki az 1940-es években, Angliában dehidratált ásványi kabazitot igazolta a korábbi feltevéseket, bizonyítva ioncserélő és molekulaszűrő tulajdonságukat. A bazaltüregekből azonban igen kevés zeolit került elő, ipari felhasználásra gondolni sem lehetett. Mesterséges előállításukkal viszont egyre több vegyész kísérletezett.

1949-ben, az USA-ban, a Union Carbide Co. (azóta is a legnagyobb zeolitgyártó cég) Linde Osztálya valósította meg az első zeolitszintézist. Korábban valamelyik ismert tulajdonságú zeolitásványt (pl. a kabazitot) próbálták előállítani, sikertelenül. Kaptak viszont egy új típusú zeolitot, amelyről kiderült, hogy adszorpciós és molekulaszűrő tulajdonságai jobbak, mint a kabazité. Linde A típusnével

pórusméret (nm)	anyagok	tipikus képviselő	gyűrű tagszám	pórusátmérő (nm)
50 <	makropórusos			
2–50	mezopórusos	MCM-41		1,5 × 10
2 >	mikropórusos			
	ultranagy pórusú	kloverit	20	0,6 × 1,32
		VPI-5	18	1,21
		AIPO <sub>4</sub> -8	14	0,79 × 0,87
	nagy pórusú	faujasit	12	0,74
		AIPO <sub>4</sub> -5	12	0,73
		ZSM-12	12	0,55 × 0,59
	közepes pórusú	ZSM-48	10	0,53 × 0,56
		ZSM-5	10	0,53 × 0,56
				0,51 × 0,55
kis pórusú	CaA	8	0,42	
	SAPO-34	8	0,43	

1. táblázat • Zeolitok és zeolitszerű anyagok csoportosítása pórusméretük alapján

1954-ben került forgalomba, s ma is az egyik legfontosabb szintetikus molekulaszűrő. (A különféle zeolitok az A, X, Y stb. típusjeleket kapták, amit ma is használunk annak ellenére, hogy az International Zeolite Association által kidolgozott egységes nevezéktanban minden zeolitot három betűvel jelölnek. Az A zeolit LTA, az X, Y zeolit jele pedig FAU.)

Az 1950-es évek vége különös fordulatot hozott: új típusú zeolit-előfordulásokat fedeztek fel a világ különböző pontjain, főleg a tavi és tengeri környezetben levő tufás kőzetekben. Ugyanebben az időben kezdtek amerikai geológusok tufás üledékeket és átalakult vulkáni hamukat röntgendiffrakciós technikával vizsgálni. Az eredmény meglepő volt. A finomszemcsés, átalakult üvegnek tetsző anyagról kiderült, hogy 90%-a zeolit. Így az eddig ritka ásványként ismert zeolitnak több millió tonnás mennyiségét fedezték fel 1957-ben.

Ekkor érdekes helyzet alakult ki: a vegyészek szorgalmasan szintetizálták a zeolitokat és keresték ipari hasznosításuk lehetőségeit, a geológusok pedig rájöttek arra, hogy sokféle, bányászható mennyiségű zeolit található a természetben is. Mindkét csoport figyelemmel kísérte a másik működését, és a kölcsönhatás eredményeként a zeolitkutatók nagyobb sebességre kapcsolódtak. A geológusok tapasztalták, hogy a zeolitok nemcsak a tufás, üledékes kőzetek eredetének megfejtéséhez nyújtanak segítséget, hanem önmagukban is hasznosak. A kémikusok meg olyan, aránylag olcsó természetes anyagot találtak, amelyekből ipari feladatok megoldására alkalmas zeolitok állíthatók elő.

Ma mesterséges zeolitot gyártani jövedelmező üzlet, de emellett természetes zeolitokból is évi több százezer tonnát bányásznak a világon. Nem helyettesítik, inkább kiegészítik

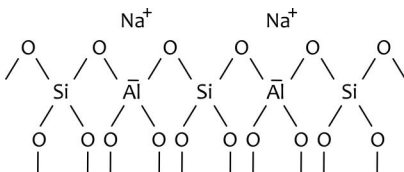
egymást. A természetes zeolitok olcsóbbak, de nem tisztán fordulnak elő, mindig található mellettük kísérő kőzetként több-kevesebb kvarc, földpát és különböző agyagásványok. Ezért például katalizátorként kevésbé jönnek szóba, de kiválóan megfelelnek adszorbensként különböző környezetvédelmi célokra. Széles körű a mezőgazdasági hasznosításuk is, például takarmányadalékként vagy talajjavítóként.

A szintetikus zeolitok viszont katalizátorként tettek szert nagy jelentőségre a petrolkémiai iparban szokatlanul nagy katalitikus aktivitásuk és szelektivitásuk révén. Egyes vélemények szerint a vegyipar fejlődésére gyakorolt hatásuk vetekszik a Haber–Bosch-amóniaszintézis hatásával.

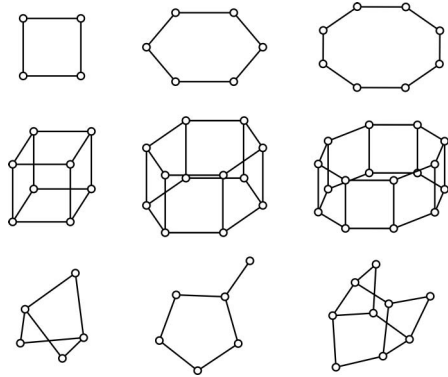
*Összetétel, szerkezet*

A zeolitok kristályos alkáli- és/vagy alkáliföldfém-alumínium-hidroszilikátok. Háromdimenziós vázuk alapjai szilícium központú  $\text{SiO}_4$  tetraéderek, amelyeket izomorf módon  $\text{AlO}_4$  tetraéderek helyettesíthetnek a rácsban. A tetraéderek egymáshoz közös oxigénatomokon keresztül kapcsolódnak. A három vegyértékű Al-ot tartalmazó tetraédereknek egy negatív töltése van, és ezt semlegesítik a pozitív töltésű fémionok, amint az 1. ábra síkbeli rajzán látható.

A zeolitok szerkezete a rácsot felépítő legkisebb ismétlődő egység, az elemi cella összetételével fejezhető ki:  $M_{x/n} [(AlO_2)_y]$



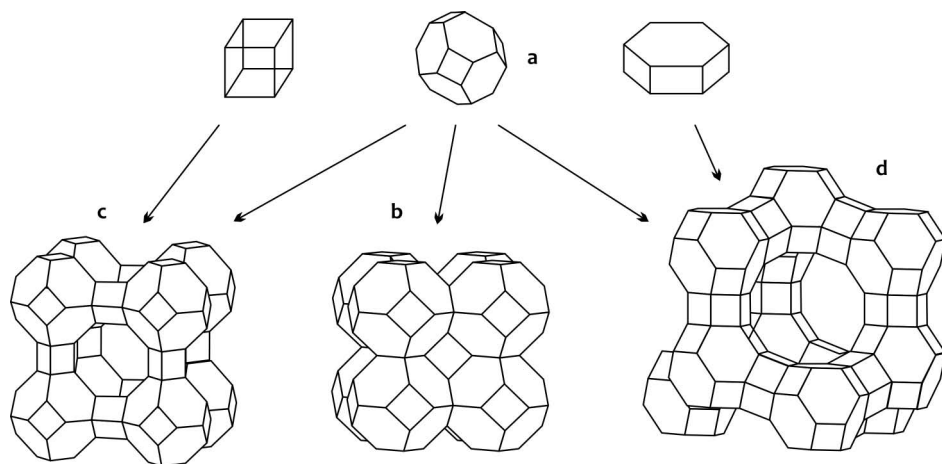
1. ábra • A zeolitok síkbeli szerkezete



2. ábra • A zeolitok másodlagos építőelemei

$x(\text{SiO}_2)_y] w\text{H}_2\text{O}$ , ahol az  $M$  kation  $n$  vegyértékű,  $w$  a vízmolekulák száma,  $(y+x)$  a tetraéderek száma az elemi cellában. Az  $y/x$ , azaz a Si/Al arány a zeolitok fontos jellemzője, amely 1-től gyakorlatilag végtelenig változhat, például a zeolitszerkezetű szilikalitok gyakorlatilag nem tartalmaznak Al-ot. Az 1:1 arány elvi alsó határ, mivel a zeolitokban az  $\text{AlO}_4$  tetraéderek közvetlenül nem kapcsolódhatnak egymáshoz, csak  $\text{SiO}_4$  tetraéderen keresztül. A tetraéderek összekapcsolódásával jönnek létre a zeolitok ún. másodlagos építőelemei (2. ábra).

A térbeli kapcsolódás úgy jön létre, hogy a zeolitok kristályrácsa csatornákat és üregeket tartalmaz, és ezekben található a hidrátált töltéskompenzáló kationok és a vízmolekulák. Több zeolit építőeleme a 3. ábrán látható köbokaéder, amelyet 6 négyzetlap és 8 hatszöglap határol. (Ebben az ábrázolásban a csúcsok jelentik a Si, illetve Al-ionokat, míg az élek közepén vannak az oxigének.) A köbokaéderek közvetlenül is összekapcsolódhatnak négyzetlapjaikon keresztül, ekkor kapjuk a hidroxiszodalitot (3. b. ábra), amelynek nincs nagy gyakorlati jelentősége, mivel a szerkezet szűk pórusaiba (bejáratuk négytagú gyűrűkből áll) a víznél nagyobb molekulák nem



3. ábra • Több zeolit közös építőeleme a köboktaéder (a), és összekapcsolódásuk hidroxiszodalittá (b), valamint A típusú (c), illetve faujazit típusú (X,Y) zeolittá (d).

férnek be. Az A típusú zeolitokban a kapcsolódás egy kocka közbeiktatásával történik, ugyancsak a négyzetlapokon keresztül (3.c. ábra). Ezáltal a pórusméret is nagyobb (a nyolctagú gyűrűk átmérője 0,4 nm), az ioncserhelyzetben lévő kationok minőségétől függően. A faujazit típusok még nagyobb pórusméretűek, mivel bennük a kapcsolódás a hatszöglapok mentén történik (3.d. ábra), ezáltal 12 tagú gyűrűkből álló pórusbejárat jön létre, amelyen keresztül a 0,8 nm kinetikus átmérőjű molekulák is beférnek a pórusokba. A közrezárt belső üreg átmérője 1,3 nm.

A kationok mozgékonyak és más kationra cserélhetők. Ez az alapja a zeolitok *ioncserélőként* való hasznosításának.

A kristályközi víz sok zeolitból melegítéssel folyamatosan és reverzibilisen eltávolítható, miáltal szabaddá válnak a molekuláris méretű üregek és pórusok, lehetővé téve idegen molekulák befogadását. Ez az alapja a szelektív *adszorbensként* való alkalmazásnak.

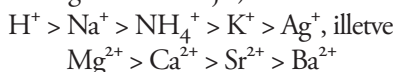
Az előző két tulajdonság kombinálásával pedig változatos összetételű és tulajdonságú,

a petrokémiában, gyógyszeriparban, finomvegyszergyártásban és környezetvédelemben alkalmazható *katalizátorok* állíthatók elő (B. Nagy et al., 1998).

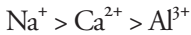
#### *Ioncsere*

Ha az ioncserélő anyag olyan elektrolittal érintkezik, amely az ioncserélő saját ionjaitól eltérő ionokat is tartalmaz, akkor az illető ionok közötti versengés eredményeképpen a rendszerben *ioncsere*-reakció játszódik le.

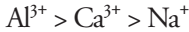
Az, hogy az egyensúly milyen irányban és mértékben tolódik el, az azonos értékű ionok esetén elsősorban az illető ionok minőségétől függ. Az ionok megkötődésének erőssége a *liotrop sort* (a kationcsere adszorpcióerősségének sorrendjét) követi:



Ha az egymással versengő ionok különböző értékűek, akkor döntő szerepe van az oldat koncentrációjának. Tömény oldatokban az egyértékű ionok kötődési hajlama a legnagyobb:



Híg oldatokban a helyzet fordított:



A vízlágyításnál például az előbbi két szabályszerűség igen nagy jelentőségű. A természetes vizek ugyanis meglehetősen híg elektrolitok, ezért a  $\text{Ca}^{2+}$ - és  $\text{Mg}^{2+}$ -ionok megkötődése a rendszerint Na-formájú ioncserélőn kedvezményezett. A regenerálást viszont tömény NaCl oldattal lehet elvégezni.

### *A zeolitok mint ioncserélők*

*Radioaktív vizek kezelése* • Az atomreaktorok működtetése során a hűtővizekben a  $^{137}\text{Cs}$  és a  $^{90}\text{Sr}$  mennyisége szaporodhat fel, megkötésük és eltávolításuk ioncserélőkkel történik. Az így koncentrált radioaktív hulladékot betonba ágyazva tárolják. Ha zeolitokkal végzik az ioncserét, akkor később a betonból való kioldódás veszélye sokkal kisebb egy alumínium-szilikát (zeolit) esetén, mint szerves ioncserélő műgyantát használva (Dyer, 1988).

A Csernobilban történt katasztrófa után nagy mennyiségben használták fel a Kárpát-alján bányászott természetes zeolitot hasonló mentesítésre.

*Vízlágyítás* • Ismeretes a vizek keménységét okozó  $\text{Ca}^{2+}$ - és  $\text{Mg}^{2+}$ -ionok káros hatása. Az ilyen vizet forralva oldhatatlan karbonátok válnak ki, és az edény falán vízkő formájában lerakódnak. Ez káros azért, mert a vízkő rosszul vezeti a hőt, tehát az ilyen edényben a víz felmelegítéséhez több energia kell, ami manapság egyáltalán nem közömbös. De ennél nagyobb baj is keletkezhet. A karbonátok hőtágulása más, mint az edény (például gőzkazán) falát alkotó fémé, ezért a vízkőréteg időnként megreped, és a víz a túlhevült fallal érintkezve hirtelen gőzzé alakul. Ha ez nagyobb területen következik be egyszerre, akkor kázánrobbanáshoz is vezethet.

A mosószerek használata a másik terület, ahol a vizek keménysége káros. A mosószerek aktív komponensei hosszú alkalláncú savak alkalisói, így vízben oldódnak. A hagyományos szappan, melyet dédanyáink még állati zsíradékok lúgos főzésével készítettek, 16 vagy 18 szénatomos karbonsavak nátriumsói. A szintetikus mosószereket általában szénhidrogének szulfonálásával állítják elő, majd ennek képezik a nátriumsóját.

A vízben lévő  $\text{Ca}^{2+}$ - és  $\text{Mg}^{2+}$ -ionok a mosószert aktív komponensével oldhatatlan sót képeznek, így azok nem tudják kifejteni tisztító (emulgeáló) hatásukat. Ez a folyamat addig tart, amíg az összes  $\text{Ca}^{2+}$ - és  $\text{Mg}^{2+}$ -ion el nem fogy, tehát a kemény víz többlet-mosószert fogyasztást eredményez. (A mosóporos dobozon lévő használati utasítás szerint is figyelembe kell vennünk a víz keménységét az adagolásnál.)

Hogyan távolíthatók el a vízből a keménységet okozó  $\text{Ca}^{2+}$ - és  $\text{Mg}^{2+}$ -ionok, azaz hogyan történik a *vízlágyítás*?

Az ipari vizek lágyításának legolcsóbb módja a kicsapásos eljárás. Meszet ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) és szódát ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) adva a lágyítandó vízhez a keménységet okozó ionok rosszul oldódó karbonátok alakjában kicsapódnak, és szűrővel eltávolíthatók. A módszer előnye, hogy nagy mennyiségű vizet lehet olcsón lágyítani, hátránya, hogy a karbonátok oldhatóságának megfelelő  $\text{Ca}^{2+}$ - és  $\text{Mg}^{2+}$ -ion marad a vízben.

Tökéletes lágyítás, akár ionmentes víz is ioncserével érhető el. A vízlágyításra használt első ioncserélők a permutitok voltak. Ezek amorf Na-Al-szilikátok, amelyek  $\text{Na}^+$ -tartalmukat cserélik ki  $\text{Ca}^{2+}$ - és  $\text{Mg}^{2+}$ -ionokra. Ezeket a hatékonyabb műgyanták váltották fel, amelyek szerves polimerek, szénláncukon kation-, illetve anioncserélő aktív csoportokkal. Lágyításhoz általában elég a nátriumfor-

ma alkalmazása, de ivóvíznél szükséges lehet az anionok eltávolítása is például nagy nitrát-szennyezettségű vizeknél. Teljesen ionmentes víz pedig úgy állítható elő, ha hidrogénformájú és hidroxidformájú gyantán egyaránt átengedjük a vizet, amikor is a kationok helyett  $H^+$ -ion, az anionok helyett  $OH^-$ -ion kerül a vízbe, és a kettő közömbösítve egymást ugyancsak vizet eredményez.

Az ioncserélő műgyanták használata vízlágyítás céljára hatásos, de drága módszer, ezért általában úgy járnak el, hogy a meszesodás eljárással előláglyított vizet vizik ioncserélő oszlopokra.

A harmadik, széles körben használatos vízlágyítási módszer nem távolítja el a vízből a keménységet okozó ionokat, hanem komplexbe viszi, és így a vízben maradnak ugyan, de nem tudják káros hatásukat kifejteni. A II. világháború után terjedt el a nátrium-tripolifoszfát ( $Na_5P_3O_{10}$ ) mint komplexképző használata. Ilyen foszfátadalék volt a Szolnokon gyártott TOMI mosóporokban is.

A 80-as évekre egyértelművé vált, hogy a természetes állóvizek, így a Balaton algásodásáért (eutrofizáció) is elsősorban a foszforszennyezés a felelős, ami műtrágyákból és nem utolsósorban a mosószerkekből kerül a vízbe. Az az ellentmondásos helyzet alakult ki, hogy az egyébként hatékony tisztítószerkekből komoly környezetszennyezők.

Mivel lehet helyettesíteni a foszfátokat? Nem komplexképző, hanem ioncserélő adalékanyagokat kell tenni a mosóporokba a keménységet okozó ionok eltávolítására. Az Egyesült Államokban és Nyugat-Európában ma már több százezer tonna zeolitot használnak mosóporadalékként. Néhány éve a nyugati mosóporok hazai áradatának egyik oka volt, hogy a szigorúbb előírások szerint Nyugat-Európában már csak foszfátmentes árut

forgalmazhattak, a magyar piac pedig még nyitva állt a környezetszennyező, de egyébként kiváló minőségű termékek előtt. A nagy cégek ezt agresszív reklámhadjáratokkal ki is használták. Ma már a Henkel által megvásárolt szolnoki gyár is zeolitos mosóport gyárt.

Fenti célra a már említett A típusú zeolit Na-formájának használata terjedt el, mivel tömegegységre vonatkoztatva ennek a legnagyobb az ioncsere-kapacitása. A zeolit a mosópor részeként a vízbe szórva gyorsan kicseréli a keménységet okozó ionokat  $Na^+$ -ionokra, és így biztosítja a mosószer hatékonyságát.

Alapos vizsgálatok bizonyítják, hogy sem használatkor, sem utána a környezetre nem fejt ki káros hatást. A természetes vizekbe jutva alumínium-szilikátként fokozatosan a talaj részévé válik, mivel alkotórészei a földkéregben legnagyobb mennyiségben előforduló elemek.

Az eddig ismertetett előnyös tulajdonságai ellenére a NaA zeolit nem tudja tökéletesen helyettesíteni a foszfátadalékokat. A  $Ca^{2+}$  ionmegkötő képessége kiváló, de a  $Mg^{2+}$ -ionokat kinetikai okok miatt egy mosás ideje alatt nem tudja tökéletesen eltávolítani. Ennek döntően az az oka, hogy a  $Mg^{2+}$ -ion kisebb ugyan, mint a  $Ca^{2+}$ -ion, de hidrátburka nagyobb és erősebben kötött, ezért diffúziója az A zeolit pórusaiban lassúbb. Ezen a problémán más típusú, például NaX zeolit hozzáadásával lehet segíteni.

A mosás utáni öblítés során jelentkezik egy másik gond. Az ugyanis, hogy az A zeolit köbös, kocka alakú, szabályos kristályai a határozott élek és csúcsok miatt könnyen megtapadnak a textíliák szálain, nehezen távolíthatók el, és mechanikailag is ronszolják az elemi szálakat. Ezt azonban sikerült a szintézis során bevezetett módosításokkal úgy megoldani, hogy levágott élű és csúcsú kris-

tályok keletkezzenek, amelyek már nehézség nélkül kiöblíthetők a ruhából.

**Mezőgazdasági hasznosítás** • A természetes zeolitok keletkezésük során sokféle fémiont kötöttek meg ioncsere-pozícióban, azaz nagy a nyomelemtartalmuk. Ezen tulajdonságuk az alapja annak, hogy a nagy bányászható készletekkel rendelkező országokban (USA, Japán, Kuba stb.) talajjavítóként, illetve állati takarmányok adalékanyagaként is széles körben használják (Dyer, 1988). Magyarországon is folytak néhány éve biztató, nagyüzemi kísérletek ezen a téren (Hlavay, 1987). A mezőgazdaság átalakulásával ezek abbamaradtak, és ma csak a kisállattenyésztők találkoznak zeolit alapú termékekkel.

**Módosítás ioncserével** • A zeolitok katalitikus tulajdonságait, illetve pórusméretét és ezzel adszorpciós sajátosságait is nagymértékben lehet változtatni különböző tulajdonságú és méretű ionok becserélésével. Ez azonban már a következő fejezet témája.

#### *Szárítás, adszorpciós tisztítás és elválasztás*

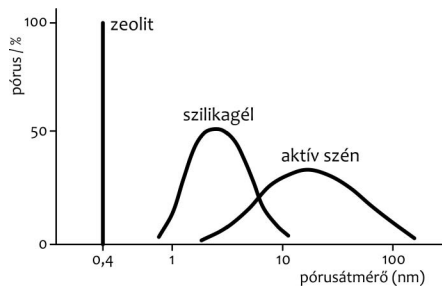
A zeolitok egyik legfontosabb tulajdonsága, hogy a vázukat alkotó  $\text{AlO}_4$  és  $\text{SiO}_4$  tetraéderek térbeli kapcsolódása úgy jön létre, hogy a zeolitok kristályrácsa csatornákat és üregeket tartalmaz, amelyeket a természetbeni keletkezés és a mesterséges előállítás során egyaránt vízmolekulák töltenek ki. Ha a zeolitokat  $300\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$ -ra melegítve a vizet eltávolítjuk (aktiválás), több száz  $\text{m}^2/\text{g}$  felületű szelektív adszorbenshez jutunk. Az egyedülálló szelektivitás annak köszönhető, hogy egy típusú zeolitra csak egyfajta pórusméret jellemző, ellentétben más, klasszikus adszorbensekkel (például szilikagél, aktív szén), amelyekre széles pórusméret-eloszlás jellemző.

A 4. ábra a NaA zeolit pórusméret-eloszlását mutatja a szilikagéllal és aktív szénnel

történő összehasonlításban, logaritmikus skálán (Dyer, 1988). Az ábra azt illusztrálja, hogy ebben a zeolitban minden pórus azonos,  $4\text{ \AA}$ -höz közeli ( $0,4\text{ nm}$ ) méretű (ezért nevezik 4A zeolitnak), míg a más típusú adszorbensekben a pórusok mérete széles határok között változik.

Ebből adódik a zeolitok szelektív adszorpciós képessége, az ún. *molekulaszűrés*, ugyanis az a molekula, amelyik befér az adott zeolit pórusába, ott adszorbeálódik, amelyik nem, az pedig áthalad az adszorbens szemcsék között az oszlopon.

A molekulák mérete alapján egy adott elválasztási feladathoz kiválasztható a megfelelő zeolit. Például a kálium-A zeolit, (3A molekulaszűrő) segítségével szinte minden gáz vízteleníthető, szárítható, mert molekuláik nem férnek be a zeolit pórusaiba, így csak a víz kötődik meg. Különböző, zeolitotartalmú patronokat használnak a hűtőszekrények hűtőfolyadékának, a járművek fékrendszerének, légkondicionáló berendezések zárt cirkulációs körében és transzformátorolajoknál az esetleg bekerülő víz megkötésére. Zeolitokat használnak szárító anyagként dupla falú ablakoknál is, ahol a két légmentesen összeragasztott üveg közé különböző gázokat, például argont tesznek a hő- és hangszigetelés javítására. A növekvő energiaárak mellett az



4. ábra • A pórusok méreteloszlása különböző adszorbensek esetében

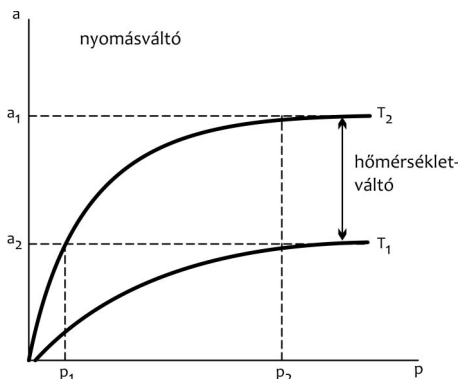
ablakok hőszigetelése egyre fontosabb, így az itt használt zeolitok iránti igény is nő.

Nagyobb léptékű szárításnál, például hidrogén- vagy oxigéngázáramok esetében gölyökká vagy kis hengerekké formázott zeolitot használnak. Ezek a dinamikus műveletek folyamatos regenerálást is feltételeznek. Az 5. ábrán két jellegzetes adszorpciós izoterma látható, amelyeken az egyszűlyi nyomás függvényében az adszorbens tömegegysége által megkötött anyagmennyiséget tüntettük fel. Látszik, hogy az adszorpciós-deszorpciós ciklus végbemenetelének egyik lehetősége az, hogy alacsonyabb  $T_2$  hőmérsékleten történik az adszorpció, míg magasabb  $T_1$  hőmérsékleten a deszorpció. A másik lehetőség azonos hőmérsékleten, de különböző nyomáson végezni az ad-, illetve deszorpciót. A fűtő-hűtő ciklus neve hőmérsékletváltó (*thermal swing*), míg a nyomás csökkentésével regeneráló nyomásváltó (*pressure swing*) eljárás.

Van egy harmadik lehetőség is: inert leszorító gáz alkalmazása. Ezt a módszert általában a hőmérsékletváltó eljárással kombinálva alkalmazzák.

Mind a 3A, mind a 4A zeolitot világszerte használják csepfolyósított propán, halogénezett szénhidrogének és földgáz szárítására. A 3A alkalmasabb olefineket (etilén, propilén) tartalmazó krakkgázok és más olajfinomítói gázáramok szárítására, mint a 4A, mert utóbbi pórusaiba ezek a kis szénatomszámú olefinnek beférnek és megkötődnek. A 4A nagyobb szénatomszámú szénhidrogének, benzol, alkoholok szárítására használatos, és akkor, ha a vízzel együtt szén-dioxidot is el kell távolítani, például a földgázból.

Legismertebb a földgáz tisztítása 4A zeolittal, amely magában foglalja a  $H_2S$  eltávolítását is. Ez nagyon fontos környezetvédelmi szempontból. Amikor a megszokottól na-



5. ábra • Adszorpciós izotermák a regenerálási lehetőségek bemutatásával

gyobb kén- vagy nitrogéntartalmú molekulát kell adszorpcióval eltávolítani, akkor a nagyobb pórusméretű 13X zeolitot használják.

A szárítás mellett a kén-dioxid és a nitrogén-oxidok megkötésére a magyar természetes zeolitok, a mordenit és klinoptilolit is alkalmas.

Zeolitokkal megvalósítható klasszikus feladat a normál és izoparaffinok szétválasztása. Bizonyos célokra, például benzinek oktánszámának javítására az elágazó, más célokra, pl. mosószergyártásra az egyenes láncú szénhidrogének a kívánatosak, ezek könnyebben elbonthatók (miután évszázadokon át az állati zsíradékok lúgos hidrolízisével főzött szappanokban lévő palmitin- és sztearinsav fogyasztásához szoktak hozzá a természetes vizekben található mikroorganizmusok.)

A hosszabb normál szénhidrogének kinetikus átmérője a propánéhoz (0,43 nm) hasonló, míg a legegyszerűbb elágazó szénhidrogén, az izobután is jelentősen nagyobb méretű (0,50 nm). A CaA zeolit pórusmérete a kettő közé esik, így elválasztásukra kitűnően felhasználható.

A kerozinból mosószeripari célokra a normál szénhidrogéneket 350 °C-on kinyerő el-



járás első, adszorpciós lépésében a normál paraffinok megkötődnek, míg az elágazóak, mivel nem férnek be a zeolit pórusaiba, áthaladnak az oszlopon. A 2. periódusban a nyomást csökkentve a szemcsék közötti térből is távoznak az izoparaffinok, míg a 3. periódusban leszorító gázok ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2$ ) alkalmazásával érik el a normál paraffinok deszorpcióját.

Egy másik nagyléptékű művelet a levegő szétválasztása alkotórészeire (oxigén, nitrogén, nemesgázok). Ez zeolitokkal általában alacsony hőmérsékleten történik, de egyre nő a szobahőmérséklet körül működő, nyomásváltó berendezések száma is ipari célú oxigén és nitrogén előállítására. Angliában A és X zeolitot használnak oxigén előállítására kórházi, egészségügyi célokra.

#### *Katalizátorok*

A zeolitok első katalitikus alkalmazására 1959-ben került sor, amikor a Union Carbide Co. kutatói izomerizációs reakciókban tesztelték az Y zeolitot. 1960-ban javasolták az alak szelektív katalízis elnevezést annak a váratlan katalitikus aktivitásnak a megjelölésére, amelyet kalciumion-cserélt A zeolit (5A) esetében tapasztaltak. A 4–5 Å pórusátmérőjű zeoliton szelektíven krakkolódtak az egyenes szénláncú n-paraffinok, ugyancsak egyenes láncú termékeket adva.

Az X zeolit krakk katalizátorként való alkalmazására 1962-ben került először sor, amikor kis mennyiségű zeolitot téve a klasszikus amorf alumínium-szilikáthoz azt tapasztalták, hogy jelentősen nőtt a katalitikus aktivitás.

A hatvanas évek végén és a hetvenes években jelentős előrelépést jelentett a zeolitok szintézise területén új, nagy szilíciumtartalmú, közepes pórusméretű anyagok (főleg a Mobil cég ZSM sorozata) előállítása. Ezek az anyagok addig nem ismert, alak szelektív átalaku-

lásokra kifejlesztett technológiák megvalósításához vezettek.

Ezzel párhuzamosan a zeolitok módosításában is történt előrehaladás. Fémek és fémoxidok beépítésével, új dealuminálási technikák kidolgozásával, ioncserével mint a szintézist követő legfontosabb módosításokkal sikerült jelentősen befolyásolni a zeolitok aktivitását és szelektivitását.

Az 1980-as években kifejlesztett új szintézismódszerekkel sikerült a Si és az Al helyettesítése más elemekkel a zeolitrácsban. Ez és a szerkezetvizsgáló módszerek fejlődése lehetővé tette számos új szerkezetű és összetételű zeolit felfedezését és a konkrét alkalmazásoknak jobban megfelelő anyagok előállítását.

Végül, a katalitikusan aktív helyek kialakítási technikájának fejlődése révén, például fémek bevitelével és a fémkomplexeknek a zeolitok csatornáiban, üregeiben való létrehozásával a kémiai tulajdonságok olyan finoman változtathatók, hogy reálissá vált a lehetőség az enzimkatalízis utánzására.

*Zeolitok mint alak szelektív katalizátorok* • Amint már szerepelt, a zeolitok egyedi jellegzetessége az, hogy egységes méretűek a pórusaik. A jelenleg rendelkezésre álló zeolitok pórusainak mérete 4–13 Å közötti, ami meg egyezik a petrolkémiaiban fontos szénhidrogének méretével. Ilyen esetben nagyon kis változás a molekula méretében nagyon megváltoztathatja a diffúzió jellemzőit. Például az orto-xilol diffúziója ZSM-5 zeolitban három nagyságrenddel lassúbb, mint a paraxilolé.

*Reaktáns- és termékszelektivitás* • A jelentőset meghatározó paraméterek a molekulák és a zeolitcsatornák mérete. Ha a betáplált anyagban különböző molekulák vannak, csak a zeolit pórusainál kisebb méretű és megfelelő alakú molekulák képesek bejutni a póru-

sokba, és ott reakcióba lépni. Ez a reaktánszelektivitás.

A másik eset az, amikor a reakciónak több terméke is van, de csak azt érzékeljük, tudjuk detektálni, amelyik ki tud diffundálni a zeolitkristályból. Ezért a termékösszetételt nagymértékben befolyásolja a zeolit pórusainak és a termékmolekuláknak a mérete. Ez a termékszelektivitás.

*Átmenetiállapot-szelektivitás* • Vannak esetek, amikor a reaktáns és a termékmolekulák is képesek be- és kidiffundálni a zeolit kristályokba(-ból). Ilyen esetekben is megfigyelhető valamiféle szelektivitás. Ha egy bizonyos molekula olyan átmeneti állapotban keresztül keletkezik, amelynek kialakulásához nincs elegendő tér a zeolitcsatornában, a katalitikus centrum közelében, akkor ezt a molekulát nem találjuk meg a termékek között. Ezt a jelenséget átmenetiállapot-szelektivitásnak nevezik.

*Zeolitok mint enzimszerű katalizátorok* • az enzimekhez hasonlóan a zeolitok tulajdonságai is nagyon egyediek, amelyek a hatásos katalitikus működés alapját jelentik. Mindkét katalizátortípus esetében a következő lépések a meghatározók:

- a reaktáns(ok) és a szubsztrát összekapcsolódása nem kémiai kölcsönhatás révén,
- ezen kölcsönhatás jellegének befolyása a kémiai reakcióra, beleértve a meglévő kémiai kötések felhasadását és újjak kialakulását, olyan átmeneti állapot(ok)on keresztül, amelyek természetét a szubsztrát tulajdonságai határozzák meg.

A reaktáns kölcsönhatását a zeolittal (szubsztrát) az előzőekben leírt alakszelektív hatások szabályozzák. Ráadásul a zeolitrács üregei és csatornái mikroreaktorként, illetve az előre eltervezett szimmetriájú, katalitikusan aktív helyek hordozóiként is szerepelnek.

A reaktáns(ok) és a szubsztrát (enzim) összekapcsolódása egy szupermolekulává emlékeztet a zeolitokban kialakuló átmeneti állapot konfigurációjára. A zeolit a kívánt, reaktáns- vagy termékszelektivitásnak megfelelő átmeneti állapot stabilizálásával csökkenti a reakció aktiválási energiáját.

### *Ipari folyamatok zeolit alapú katalizátorokkal*

*Katalitikus krakkolás* • Ez volt az első ipari eljárás, amelyben zeolitokat katalizátorként alkalmaztak, és az elkövetkező években is még ez marad a zeolit katalizátorok fő hasznosítási területe. Jelenleg a kevésbé értékes nyersolaj frakciók krakkolása, a nagyobb szénhidrogének  $C_1$ – $C_6$  molekulákká alakítása az egyik legfontosabb gazolinforrás. Napjainkban a katalitikus krakkolást fluidágyas technológiával végzik.

Ebben az előmelegített nyersolaj a regenerált katalizátorporral találkozik, és együtt kerülnek a 450–500 °C hőmérsékletű reakciónába. Rövid érintkezés után (néhány másodperces kontaktidő) a használt katalizátort és a termékeket egy következő zónában elválasztják egymástól. Itt gőzöléssel távolítják el a katalizátor felületéről az adszorbeált szénhidrogéneket, majd a regenerátorban 600–800 °C-on levegővel leégetik az erősebben kötődött ún. szénlerakódást. Ezután a regenerált katalizátort újra visszavezetik krakkolásra. A szeparátorban kapott termékszénhidrogéneket különböző frakciókra választják szét:  $C_1$ – $C_3$ -gázok,  $C_4$  gazolin, krakkbenzin, könnyűolaj, nehézolaj és recirkulációs olaj. A nehezebb frakciókat visszavezetik krakkolásra. Az előzőekben leírt folyamatot a 6. ábra mutatja (Venuto – Habib, 1979).

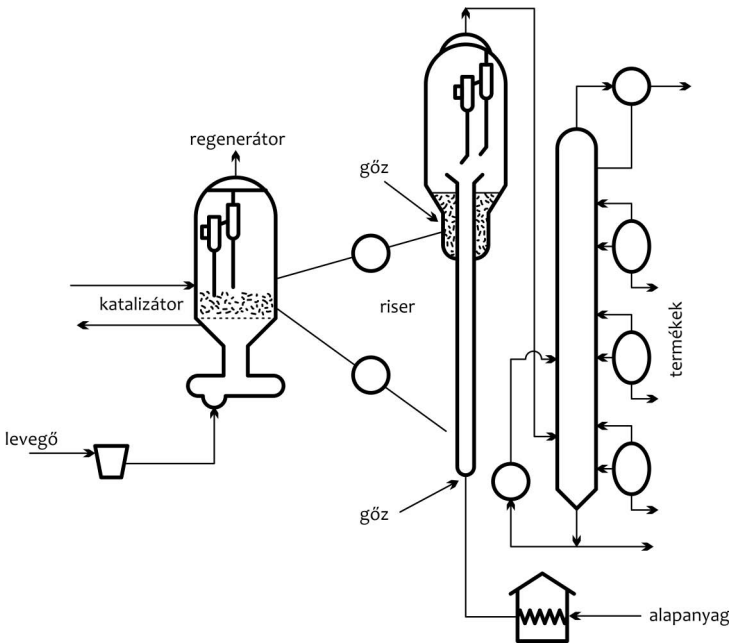
A jelenleg használatos katalizátor a faujazit (zeolit) komponens (HY, ultrastabil Y, ritka-

földfém Y) és a mátrixanyag keveréke. A különböző komponensek jól beállított arányával lehet megfelelő termikus/hidrotermális stabilitást, mérgeződéssel szembeni ellenállást (például fém Ni- vagy V-adalékkal), a zeolit és a mátrix mennyiségének kiegyensúlyozásával pedig megfelelő mechanikai tulajdonságokat (jó fluidizáló képesség, kopásállóság, kismértékű porlódás) elérni. Hazánkban Százhalombattán működik ilyen technológia.

*Zeolit katalizátorok a finomvegyszerek gyártásában* • Bár a zeolitok katalizátorként és katalizátorhordozóként való hasznosításának fő területe a petrolkémia marad, egyre több területen alkalmaznak zeolitokat az intermedierek és finomvegyszerek gyártásában is. A homogén katalizátorok heterogénnel való helyettesítésének igénye initiálta a kutatás fejlődését ezen a területen. A fő alkalmazási

terület a proton, illetve Lewis-sav katalizálta reakciók, mivel a savas zeolitok alakszelektív tulajdonságuk miatt előnyösen használhatók. Természetesen más funkciók is beépíthetők a zeolitokba, és a sav-bázis tulajdonságok is módosíthatók a szintézis során, például a Si és Al mellett más elemek beépítésével a zeolitrácsba, vagy a szintézis után alkalmazott dealuminálás, ioncsere, impregnálás révén. Ily módon a kívánt irányba alakíthatók a zeolit katalizátorok tulajdonságai vagy kombinálhatók más katalitikusan aktív centrumokkal a legjobb aktivitás és szelektivitás elérése érdekében.

A zeolit katalizátorokkal végrehajtható reakciók a kettős kötés izomerizáció, vázizomerizáció, dehidratálás, dehidrogénezés, szubsztitúció aromás gyűrűben (halogénezés, acilezés, alkilezés), aromások izomerizációja, szelektív hidrogénezés, szelektív oxidáció.



6. ábra • Katalitikus krakkolás

*Zeolitok a környezetvédelmi katalízisben •*

A zeolitalapú katalizátorok a petrokémiai eljárások kulcsfontosságú anyagai. Jelenleg azonban az olajipar újabb kihívások előtt áll. Ilyenek a légszennyezés csökkentése vagy a nehezebb olajpárlatok minőségi javítása. A légszennyezés csökkentése a kipufogógázok, ipari véggázok  $\text{SO}_x$ - és  $\text{NO}_x$ -tartalmának csökkentését jelenti.

Aromatizálással nagy oktánszámú elegyek kaphatók például  $\text{C}_3$ – $\text{C}_4$  frakciókból, vagy gyenge minőségű benzinekből. Azonban az új szabályok a  $\text{C}_4$ -tartalom (az erős párolgás elkerülésére) és a benzoltartalom csökkentését írják elő. Különböző új eljárásokat fejlesztettek ki az előírásoknak megfelelő benzinek előállítására. Ezek egyenes szénláncú olefinek izomerizálása izoolefinekké, amelyek metanollal éterezhetőek,  $\text{C}_3$ – $\text{C}_4$  olefinek oligomerizációja, vagy benzol alkilezése alkil-aromásokká. A n-paraffinokat izomerizáló eljárások is továbbfejlődtek.

A zeolitok szóba jöhetnek az izoolefinek és a metanol reakciójának katalizátoraként is, mivel róluk a szénlerakódás regenerálással eltávolítható, és így újra használható, míg a jelenleg használatos ioncserélő műgyanták nem. Az így kapott éterek fontos oktánszámjavító komponensek. A másik fontos oktánszám-növelő eljárás, amelyikben zeolitok is szóba jöhetnek, az i-bután alkilezése olefinekkel. Néhány szabadalom H-zeolitok alkalmazásáról szól. A zeolitok előnyösen helyettesíthetnék a jelenleg használatos, de nagyon korrozív tömény kénsavat, illetve HF-ot.

Jelenleg az olajfeldolgozó ipar olyan új eljárásokat és katalizátorokat igényel, amelyekkel a különböző viszkózus nehézőlaj frakciók az eddigiéknél hatékonyabban feldolgozhatóak. Ebből a szempontból ígéretes lehet új, mezopórusos szilikátok felfedezése,

mivel ezek pórusmérete a jelenleg használatos Y zeolitokénál nagyobb, így nagyobb méretű szénhidrogén molekulák tudnak adszorbeálódni és krakkolódni.

A rézioncserélt zeolitok, különösen a ZSM-5 változat nemcsak a mozgó, de az álló szennyező források esetén is ígéretes katalizátorok a nitrogén-oxidok eltávolítására.

*Hazai zeolitok és zeolitkutatás*

Magyarországon a Zempléni-hegységben és Tokaj környékén vannak bányászható mennyiségű és minőségű, mordenitet és klinoptilolitot tartalmazó ásványok. Korábban az Országos Érc- és Ásványbányák Hegyaljai Üzeme Mádton, ma pedig a belőle kivált gazdasági társulás foglalkozik a természetes zeolit bányászatával és értékesítésével (Hannus – Kiricsi, 2003).

Hazánk vegyipari fejlettségének és kapacitásának megfelelően nálunk nincs katalizátorgyártó ipar. Saját technológiához a MOL RT. százhalombattai telepén gyártanak zeolit katalizátort. Adszorpciós célokra korábban a Reanal Finomvegyszergyár Molfillit néven, a Budapesti Vegyiművek pedig Klinosorb márkanéven forgalmazott zeolitokat.

Ma világszerte, így Magyarországon is az egyre szigorodó környezetvédelmi előírásoknak megfelelően a foszfátmentes mosóporok adalékanyagaként felhasznált zeolitok jelentik a legnagyobb mennyiséget. 1995-ben kezdte meg a termelést Ajkán egy 20 ezer t/év kapacitású, NaA zeolitot gyártó üzem, amely a szintézisben az Al nyersanyagaként a timföldgyár hulladék alumínátlúgját használja, míg a Si-nyersanyag vízüveg.

Magyarország nemcsak természetes zeolit előfordulásokban gazdag, hanem a zeolit szintézise és alkalmazása területén is bővelkedik itthon és külföldön élő szakemberekben.

*Rabó Gyula* Amerikában él, a Magyar Tudományos Akadémia külső tagja, a UOP (Universal Oil Products) volt kutatási igazgatója, akinek neve összeforrott a zeolitok katalitikus alkalmazásával, elsősorban a petrolkémiai iparban. *Csicsery Zsigmond*, aki a zeolit katalizátorok alakszelektív hatásának első rendszerezője, a Chevron Co. volt munkatársa. *B. Nagy János* belgiumi professzor a zeolitok szintézisének és NMR spektroszkópiás tanulmányozásának nemzetközi hírű kutatója. A hazai zeolitkutatás úttörői *Beyer Hermann*, *Fejes Pál* és *Kalló Dénes* voltak. Tanítványaik közül többen napjainkban is a zeolitkutatás területén tevékenykednek

Hazánkban több egyetemi és akadémiai kutatóhelyen foglalkoznak a zeolitok eredetének, tulajdonságainak vizsgálatával és hasznosításuk lehetőségeivel. Ezek a szakemberek iparban dolgozó kollégáikkal együtt 1991-ben hozták létre és azóta működtetik szakmai szervezetüket, a Magyar Zeolit Társaságot. A társaság a FEZA (Federation of European Zeolite Association) tagjaként *Kiricsi Imre* vezetésével szervezte 1999-ben Egerben az első, hagyományteremtő FEZA konferenciát. 2011-ben a spanyolországi Valenciában tartották az ötödikét.

## IRODALOM

B. Nagy János – Bodart, P. – Hannus I. – Kiricsi I. (1998): *Synthesis, Characterization and Use of Zeolitic Microporous Materials*. DecaGen Ltd., Szeged, Hungary  
 Dyer, Alan (1988): *An Introduction to Zeolite Molecular Sieves*. John Wiley, New York  
 Hannus István – Kiricsi Imre (2003): *Zeolitok a XXI. század küszöbén. Természet Világa*. 134, 452.

A zeolitok a túlzott algásodást okozó foszfátok helyettesítőiként mosóporadalékként, a savas esőt okozó és más káros gázok megkötésével adszorpciós tulajdonságaik révén, és nem utolsósorban katalizátorként a környezetvédelem fontos anyagai. A zeolitok egyre nagyobb szerepet kapnak az intermedierek és a finomvegyszer-végtermékek előállításában is. A molekulaszűrők új generációjának kifejlesztésével, a zeolitok tulajdonságainak pontosabb kialakításával minden alkalmazásra előállítható a testre szabott katalizátor.

Amikor a különböző környezetszennyezésekért a kémiát okolják, és nem a tudatlan vagy felelőtlen emberi tevékenység, akkor fontos rámutatni, különösen most, a Kémia Nemzetközi Éve kapcsán, hogy egészséges környezet nem lesz a kémia és a kémikusok hozzájárulása nélkül.

A cikk a TÁMOP 4.2.1/B-09/1/KONV-2010-0005 azonosító számú, Kutatóegyetemi Kiválósági Központ létrehozása a Szegedi Tudományegyetemen című pályázat anyagi támogatásával készült.

Kulcsszavak: *természetes zeolit, szintézis, adszorpció, ioncsere, katalízis, környezetvédelem*

Hlavay József – Pataki K. – Kovács Gy. I. (szerk.) (1987): *Hazai természetes zeolitok kutatása és felhasználása*. (2.) MTA VEAB, Veszprém  
 Venuto, Paul B. – Habib, E. Thomas (1979): *Fluid Catalytic Cracking with Zeolite Catalysts*. Marcel Dekker, New York