

NITROGÉN-OXIDOK SZELEKTÍV KATALITIKUS REDUKCIÓJA METÁNNAL INDIUM TARTALMÚ ZEOLITOKON

PhD értekezés

Solt Hanna

Témavezető: Dr. Lónyi Ferenc

Magyar Tudományos Akadémia

Kémiai Kutatóközpont

Nanokémiai és Katalízis Intézet

Mikro- és Mezopórusos Anyagok Osztálya

Környezettudományi Doktori Iskola

Szegedi Tudományegyetem Természettudományi és Informatikai Kar

2011

TARTALOMJEGYZÉK

RÖVIDÍTÉSEK JEGYZÉKE	4
1. BEVEZETÉS	5
2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS	7
2.1. A NITROGÉN-OXIDOK FORRÁSAI ÉS KÁROS HATÁSAI	7
2.2. A NITROGÉN-OXIDOK ÁRTALMATLANÍTÁSÁNAK MÓDJAI.....	8
2.3. NITROGÉN-OXIDOK SZELEKTÍV KATALITIKUS REDUKCIÓJA METÁNNAL (CH ₄ /NO-SCR) 10	
2.4. A CH ₄ /NO-SCR REAKCIÓBAN ALKALMAZOTT KATALIZÁTOROK.....	11
2.5. KATALITIKUSAN AKTÍV FÉMIONOK BEVITELE ZEOLITOKBA IONCSERÉVEL.....	13
2.6. INDIUM TARTALMÚ ZEOLITOK ELŐÁLLÍTÁSA REDUKTÍV SZILÁRD FÁZISÚ IONCSERÉVEL (RSSIE)	14
2.7. A CH ₄ /NO-SCR REAKCIÓ MECHANIZMUSA	15
2.7.1. A CH _x /NO-SCR reakció főbb lépései	16
2.7.2. Az egyes reaktánsok szerepe, aktiválódása és a nitrogénképződés a CH ₄ /NO-SCR reakcióban	18
2.7.3. Aktív helyek az In,H- és promóveált In,H-zeolitokban	20
2.7.4. A vízgőz hatása a katalitikus tulajdonságokra	21
2.8. KORSZERŰ, OPERANDO VIZSGÁLATOK A REAKCIÓMECHANIZMUS FELTÁRÁSÁRA.....	22
3. CÉLKITŰZÉSEK	23
4. ANYAG ÉS MÓDSZER.....	24
4.1. ALKALMAZOTT ANYAGOK.....	24
4.2. A KATALIZÁTOROK ELŐÁLLÍTÁSA	24
4.2.1. H-zeolit minták.....	24
4.2.2. In, H-zeolit minták előállítása reduktív szilárdfázisú ioncserével (RSSIE).....	25
4.2.3. In ⁰ /H-M keverék előállítása.....	25
4.2.4. Palládiummal módosított H-M illetve In,H-M előállítása.....	26
4.2.5. Kobalttal módosított H-ZSM-5 és In,H-ZSM-5 minták előállítása	26
4.3. KÍSÉRLETI MÓDSZEREK	27
4.3.1. Hőmérséklet-programozott redukciós (TPR), oxidációs (TPO) és hidrogén-fejlődési (TPHE) kísérletek	27
4.3.2. Katalitikus mérések	28
4.3.3. In situ, operando DRIFT vizsgálatok	31
4.3.4. Röntgen diffrakciós (XRD) vizsgálatok.....	32
4.3.5. Atomabszorpciós (AAS) vizsgálatok	32

5. EREDMÉNYEK	33
5.1. INDIUM TARTALMÚ ZEOLITOK ELŐÁLLÍTÁSA ÉS JELLEMZÉSE	33
5.1.1. $\text{In}_2\text{O}_3/\text{H-M}$, $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Na-M}$ és $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ keverék hőmérséklet-programozott redukciója	33
5.1.2. Az $\text{In}_2\text{O}_3/\text{H-mordenit}$ keverékben lejátszódó redukatív (RSSIE) és autoredukatív (ARSSIE) szilárd fázisú ioncsere	35
5.1.3. Az $\text{In}^0/\text{H-M}$ keverékben lejátszódó oxidatív szilárd fázisú ioncsere (OSSIE).....	38
5.1.4. A redukatív és oxidatív szilárd fázisú ioncserével előállított minták vizsgálata XRD módszerrel	42
5.2. In,H- ÉS PALLÁDIUMMAL VAGY KOBALTTAL PROMÓVEÁLT In,H-ZEOLITOK FIZIKAI-KÉMIAI ÉS KATALITIKUS TULAJDONSÁGAI A $\text{CH}_4/\text{NO-SCR}$ REAKCIÓBAN	45
5.2.1. In,H-zeolitok.....	45
5.2.1.1. In,H-zeolitok katalitikus tulajdonságai a $\text{CH}_4/\text{NO-SCR}$ reakcióban.....	45
5.2.1.2. O_2 -TPO és NO-TPO kísérletek In,H-zeolitokon	46
5.2.1.3. In,H-zeolitokon NO/O_2 elegyben kialakuló felületi képződmények.....	47
5.2.1.4. In,H-zeolitokon NO/O_2 elegyben kialakult felületi képződmények reaktivitása metánnal	53
5.2.2. Pd,In,H-mordenit.....	55
5.2.2.1. Pd,In,H-mordenit katalitikus tulajdonságai a $\text{CH}_4/\text{NO-SCR}$ reakcióban.....	55
5.2.2.2. Pd,In,H-mordeniten NO/O_2 elegyben kialakuló felületi képződmények	56
5.2.2.3. Pd,In,H-mordeniten NO/O_2 elegyben kialakult felületi képződmények reaktivitása metánnal	57
5.2.3. Co,H- és In,Co,H-ZSM-5 katalizátorok	60
5.2.3.1. A kobalt és indium oxidációs állapota	60
5.2.3.2. Co,H- és In,Co,H-ZSM5 katalizátorok tulajdonságai a $\text{CH}_4/\text{NO-SCR}$ reakcióban	62
5.2.3.3. Co,H- és In,Co,H-ZSM-5 katalizátoron NO/O_2 elegyben kialakuló felületi képződmények.....	66
5.2.3.4. Co,H- és In,Co,H-ZSM-5 katalizátoron NO/O_2 elegyben kialakult felületi képződmények reaktivitása metánnal.....	70
6. ÉRTÉKELÉS	74
6.1. KATALITIKUSAN AKTÍV INDIUM CENTRUMOK KIALAKULÁSA REDUKTÍV SZILÁRD FÁZISÚ IONCSERE REAKCIÓBAN	74
6.2. In,H- ÉS PALLÁDIUMMAL VAGY KOBALTTAL PROMÓVEÁLT In,H-ZEOLITOK FIZIKAI-KÉMIAI ÉS KATALITIKUS TULAJDONSÁGAI A $\text{CH}_4/\text{NO-SCR}$ REAKCIÓBAN	79
6.2.1. In,H-zeolitok.....	79
6.2.1.1. Zeolitszerkezet és katalitikus tulajdonságok	79
6.2.1.2. NO/O_2 elegyben képződött felületi alakulatok In,H-zeolitokon és az NO-SCR reakcióban játszott szerepük.....	80

6.2.2. A Pd promóveáló hatása az In,H-mordenitben	85
6.2.3. A kobalt promóveáló hatása In,H-ZSM-5 katalizátorban	86
6.2.3.1. Co és In alakulatok azonosítása.....	86
6.2.3.2. Különböző kobalt alakulatok promóveáló hatása az In,H-ZSM-5 katalitikus tulajdonságaira.....	87
6.2.3.3. NO ₂ mint az NO-SCR reakció fontos köztterméke.....	88
6.2.3.4. Az NO-COX és az NO-SCR katalitikus aktivitásért felelős centrumok	89
6.2.3.5. Az NO-COX és az NO-SCR reakció összekapcsolódása	90
7.1. ÖSSZEFOGLALÁS	95
7.2. SUMMARY	99
8. IRODALOMJEGYZÉK.....	103
9. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	107

RÖVIDÍTÉSEK JEGYZÉKE

SSIE: szilárd fázisú ioncsere (**S**olid **S**tate **I**on **E**xchange)

RSSIE: redukatív szilárd fázisú ioncsere (**R**eductive **S**olid **S**tate **I**on **E**xchange)

ARSSIE: autoredukatív szilárd fázisú ioncsere (**A**utoreductive **S**olid **S**tate **I**on **E**xchange)

OSSIE: oxidatív szilárd fázisú ioncsere (**O**xidative **S**olid **S**tate **I**on **E**xchange)

IE: ioncsere (**I**on **E**xchange)

SSR: szilárd fázisú reakció (**S**olid **S**tate **R**eaction)

NO-SCR: nitrogén-monoxid szelektív katalitikus redukciója (**S**elective **C**atalytic **R**eduction)

NH₃/NO-SCR: nitrogén-monoxid szelektív katalitikus redukciója ammónia redukálószerrel

CH_x/NO-SCR: nitrogén-monoxid szelektív katalitikus redukciója szénhidrogén redukálószerrel

CH₄/NO-SCR: nitrogén-monoxid szelektív katalitikus redukciója metán redukálószerrel

NO-COX: nitrogén-monoxid katalitikus oxidációja (**C**atalytic **O**xidation)

Z⁻: a zeolitváz egy negatív töltést hordozó részlete

Al_F: a zeolitvázban tetraéderesen koordinált Al atom

T-atom: a zeolitvázban tetraéderesen koordinált Si és Al atom

M: mordenit

[A]: az A vegyület aktuális koncentrációja

[A]⁰: az A vegyület koncentrációja a kiindulási reakcióelegyben

DRIFTS: diffúz reflexiós infravörös Fourier-transzformációs spektroszkópia

MS: tömegspektrométer (**M**ass **S**pectrometer)

TPR: hőmérséklet-programozott redukció (**T**emperature-**P**rogrammed **R**eduction)

TPO: hőmérséklet-programozott oxidáció (**T**emperature-**P**rogrammed **O**xidation)

TPHE: hőmérséklet-programozott hidrogénfejlődés (**T**emperature-**P**rogrammed **H**ydrogen **E**volution)

GHSV: térsebesség (cm³ reaktánsselegy/óra/cm³ katalizátorágy) (**G**as **H**ourly **S**pace **V**elocity)

XRD: röntgen diffrakció (**X**-**R**ay **D**iffraction)

AAS: atomabszorpciós spektroszkópia (**A**tomic **A**bsorption **S**pectroscopy)

1. BEVEZETÉS

Az atmoszféra nitrogén-oxid szennyezői olyan jelentős környezeti problémákért felelősek, mint a fotokémiai szmog, savas eső, a troposzférikus ózon kialakulása, üvegházhatás által okozott globális felmelegedés (N_2O) és a sztratoszférikus ózonréteg elvékonyodása. Az atmoszférába kerülő nitrogén oxidok túlnyomó részt a fosszilis tüzelőanyagok magas hőmérsékletű égetésekor keletkeznek.

A nitrogén-oxid kibocsátás csökkentésére alkalmazott technológiákról több összefoglaló írás ad áttekintést [1-5]. A Göteborgi (1999) és a Kiotói (1997) Jegyzőkönyvben előírt szigorú NO_x kibocsátás-csökkentési szabályok a jelenleg alkalmazott de NO_x technológiák fejlesztését és új technológiák keresését teszik szükségessé.

Kihívást jelent olyan nagy szelektivitású katalizátor kifejlesztése, amely kiváltja az adott esetben ppm koncentrációban jelen levő nitrogén-oxidok nitrogénné redukálását egy olcsó redukálószerrel, miközben ugyanennek a redukálószernek a sokkal nagyobb koncentrációban jelen levő oxigénnel lejátszódó égési reakcióját nem vagy alig segíti elő.

Az ún. álló forrásokból kibocsátott füstgáz nitrogén-oxid mentesítésére többféle abszorpciós és adszorpciós eljárás terjedt el széles körben. Ezeknek a módszereknek az a hátránya, hogy a nitrogén-oxidok ártalmatlanítását úgy oldják meg, hogy közben szennyvizet illetve veszélyes, nitrit tartalmú szilárd hulladékot képeznek. Ilyen hátránya nincs az NO_x kibocsátó álló forrásoknál leggyakrabban alkalmazott megoldásnak, az ammónia redukáló szerrel végzett szelektív katalitikus redukciónak ($\text{NH}_3/\text{NO-SCR}$). Az $\text{NH}_3/\text{NO-SCR}$ reakciót különböző hordozókra felvitt átmenetifém-oxid vagy átmenetifém-szulfát katalizátoron valósítják meg gazdaságosan [6-10]. Ezzel a technológiával a füstgázban jelen levő magas oxigénkoncentráció ellenére nagy NO_x konverzió érhető el, miközben a nitrogén-oxidok nagyrészt környezetre ártalmatlan N_2 végtermékké alakulnak. Azonban az ammónia redukálószer alkalmazásának jelentős hátrányai is vannak: környezetszennyezést okoz, ha a szállítás, tárolás vagy felhasználás során kijut a légkörbe, s emellett az ammóniatároló- és adagoló egység nagy beruházási költséggel jár, illetve az ammónia növeli a szerkezeti anyagok korróziójának veszélyét [11]. Emiatt jelentős igény mutatkozik más redukáló szer alkalmazó hatékony nitrogén-oxid redukciós eljárás kidolgozására.

Jelentős felismerés volt, hogy bizonyos katalizátorokon a szénhidrogének, például izobután, propán, propén, vagy etilén, is alkalmas oxigénfeleslegben szelektív nitrogén-oxid redukcióra [2, 4, 12, 13, 14]. A telítetlen szénhidrogének könnyebben reagálnak nitrogén-

monoxiddal, mint a megfelelő, az azonos szénatomszámú telített szénhidrogének [14]. A telített szénhidrogének közül a nagyobb szénatom számúak - valószínűleg nagyobb adszorpciós entalpiájuk és a metilén-csoportjuk kisebb C-H kötéserőssége miatt [4, 15] - rendszerint már alacsony hőmérsékleteken is könnyebben lépnek reakcióba és nagyobb konverziót eredményeznek, mint a kisebb szénatom számúak.

A telített szénhidrogének C-H kötésének erőssége a metánban a legnagyobb (423 kJ/mol) [16], és emiatt a metán kevésbé reakcióképes, mint más szénhidrogének. Árát és elérhetőségét tekintve mégis ez lenne a legkedvezőbb redukálószer, főként földgáz tüzelésű erőművek és kazánok füstgázának tisztításakor. A metános katalitikus NO_x redukció megvalósítását jelentős erőráfordítással kutatják szerte a világon.

A metánt hosszú ideig nem tekintették szelektív redukálószernek az NO-SCR reakcióban, mert a legtöbb katalizátor jelenlétében lényegesen gyorsabban reagált molekuláris oxigénnel, mint a nitrogén-oxidokkal [11]. Mérőföldkőnek számított az a felismerés, hogy Co-ZSM-5 zeolit katalizátoron a metán oxigénfeleslegben is alkalmas a nitrogén-oxidok szelektív redukálására [11]. Több, átmeneti fémmel vagy az alumínium-csoport bizonyos fémjeivel ioncserélt zeolit katalizátor is nagy aktivitásúnak bizonyult a CH₄/NO-SCR reakcióban. Ígéretes katalizátorok az indiummal módosított zeolitok [3].

A hatékony katalizátor kifejlesztéséhez vezető utat nagymértékben lerövidítheti a katalitikus mechanizmus megértése. Bár a reakció mechanizmusáról sok minden ismert, még számos részlet tisztázatlan maradt. Jelen munkával, amelyben elsősorban In-zeolitokat és különféle promóveált formájukat tanulmányoztunk, ezen tisztázatlan mechanisztikus részletek feltárásához kívánunk hozzájárulni. Az In-zeolitok előállításához a jól kézben tartható szilárd fázisú ioncsere módszert alkalmaztuk. Először a folyamat részleteiről, az In-zeolitok szerkezetéről és redoxi tulajdonságairól szerzett ismereteinkről számolunk be, majd a katalizátor aktív helyein kialakult adszorbeált képződmények szerkezetéről és kötésmódjáról, valamint a katalitikus mechanizmus részleteiről kialakított elképzeléseinket ismertetjük.

2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

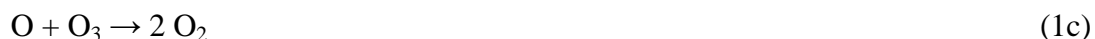
2.1. A NITROGÉN-OXIDOK FORRÁSAI ÉS KÁROS HATÁSAI

A nitrogén-oxid emisszió iránti érdeklődés 1952 óta egyre nő, amikor először ismerték fel a nitrogén-oxidok szerepét a fotokémiai szmog képződésében. A nitrogén-oxidok név egy vegyületcsoportot jelöl. Ebbe a csoportba tartoznak az N_2O , NO , NO_2 , N_2O_3 , N_2O_4 , NO_3 és N_2O_5 . Az NO_x rövidítés általában NO -t, NO_2 -t és N_2O -t jelöl, amelyeket „friss” nitrogén-oxidoknak nevezünk, mert ebben a formában jutnak a légkörbe.

Az antropogén eredetű NO_x kibocsátás 55%-ban gépjárművek belsőégésű motorjainak kipufogó gázából ered, 45%-ban pedig ipari, kereskedelmi, lakossági égetési folyamatokból [1, 17]. Az égetési folyamatok során a légkörbe kerülő NO_x 95%-ban nitrogén-monoxidból és 5%-ban nitrogén-dioxidból áll. Az NO oxigénnel könnyen NO_2 -t képez a légkörben. Lényeges mennyiségben keletkeznek még nitrogén-oxidok salétromsav gyártás és minden olyan vegyipari folyamat során, amely salétromsavat alkalmaz. A természetes forrásból a környezetbe kerülő NO_x nem jelentős mennyiségű. A főbb természetes források az NH_3 oxidációja (nitrifikáció), a villámlás hatására és a vulkáni tevékenység révén keletkező NO_x .

Az NO és NO_2 reaktívak, koncentrációjuk felére csökkenésének ideje a légkörben (féléletidejük) rövid, közelítőleg 4 nap, így kezdetben főleg a kibocsátó forrás közelében okoznak gondot. Ezzel szemben az N_2O hosszú (100-150 év) féléletidejű, eljut az atmoszféra magasabb rétegeibe is, és inkább okoz az egész Földre kiterjedő károsodást.

A nitrogén-oxidok sokféle reakcióban vesznek részt a légkör különböző rétegeiben. Ezek közül a három legjelentősebb folyamat a következő:



Ez a folyamat felel a sztratoszférikus ózonréteg elvékonyodásáért, amelyhez - főként a sztratoszféra magasabb rétegeiben - az NO_x gyökökön kívül HO_x és ClO_x gyökök járulnak hozzá.



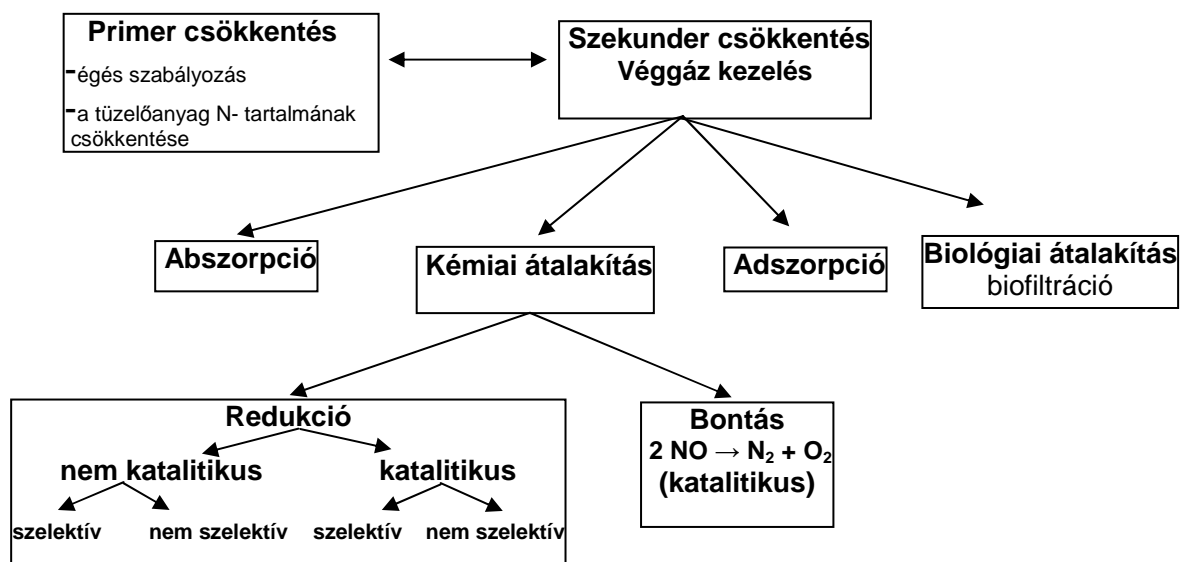
A folyamat a troposzférikus ózonképződés fő reakcióútja. A keletkező ózon NO_2 -vel és a sztratoszférában előforduló illékony szerves vegyületekkel reagálva részt vesz a fotokémiai szmog képzésében.



Az NO_3 és N_2O_5 a fenti folyamat első két egyenlete (3a, 3b) szerint a sztratoszférában és a troposzférában is keletkezik. Az N_2O_5 köztitermék főként éjjel található a légkörben, és vezet savas eső képződéséhez. Nappal az NO_3 -mal együtt fotolízissel elbomlik [1].

2.2. A NITROGÉN-OKIDOK ÁRTALMATLANÍTÁSÁNAK MÓDJAI

A nitrogén-oxid emisszió csökkentésére alkalmas eljárásokról egy közelmúltban megjelent összefoglaló írás átfogó képet ad [1]. A különféle szempontok szerint besorolt eljárásokat az 1. ábra szemlélteti [1, 18].



1. ábra A nitrogén-oxid emisszió csökkentésére alkalmas eljárások

Primer csökkentésnek a nitrogén-oxid keletkezés megelőzését illetve visszaszorítását nevezik. Ez az égetőrendszer módosításával érhető el, így például a relatív oxigénkoncentráció és a lánghőmérséklet csökkentésével, az égési zónában a tartózkodási idő lerövidítésével, vagy a tüzelőanyag nitrogéntartalmának csökkentésével.

A másodlagos eljárások célja a véggáz-kezelés, a már képződött nitrogén-oxid kibocsátásának csökkentése biológiai, fizikai-kémiai vagy kémiai eljárásokkal. A nitrogén-oxidok eltávolítása biológiai átalakítással viszonylag új technológia, melyet korábban illékony szerves vegyületek eltávolítására már sikerrel alkalmaztak. Az átalakítás hatékonysága a denitrifikáló baktérium aktivitásán alapszik. Hátránya, hogy előzetesen le kell hűteni a tisztítandó füstgázt, továbbá hogy a rendszer érzékeny a szennyező anyagok koncentrációjára és a hőmérséklet ingadozására [1]. A fizikai-kémiai eljárás egyaránt lehet abszorpció vagy adszorpció. Abszorpciókor gondot jelent, hogy a nitrogén-monoxid vízben nem oldódik, így először NO_2 -vé kell oxidálni, ami az eljárás költségét megnöveli. Az NO abszorpció előtti oxidálására sokféle módszer alkalmazható, például fotokatalitikus oxidáció, O_3 -injektálás, illetve alacsony hőmérsékletű (nem termikus) plazma égő. Az abszorpció végső soron a levegőszennyezési problémát egy még talán nehezebben megoldható vízszennyezési problémává alakítja. Adszorpció során kevesebb hulladék képződik, azonban ez idáig nem találtak még olyan adszorbenst, amelynek elég nagy lenne a nitrogén-oxid megkötő határfoka és kapacitása. További nehézséget jelent a kimerült adszorbens regenerálása vagy tárolása nitrit tartalmú veszélyes hulladékként.

A nitrogén-oxid emisszió csökkentésében alkalmazott kémiai eljárás lehet redukció vagy katalitikus bontás. A bontás gazdaságos lenne, mert nem igényel redukáló szert. A nitrogén-monoxid bomlása termodinamikailag kedvező a $900\text{ }^\circ\text{C}$ alatti hőmérséklettartományban, azonban kinetikailag nagymértékben gátolt, és a katalitikus bontáshoz a gyakorlatban alkalmazható, hatékonyan működő katalizátort eddig nem találtak. A redukciós eljárás katalizátor nélkül gyakran nagyon magas, akár $1000\text{ }^\circ\text{C}$ feletti hőmérsékletet igényel, míg katalizátort alkalmazva bizonyos katalitikus rendszerekkel akár $150\text{ }^\circ\text{C}$ -on is nagy NO átalakulás érhető el. Kedvező, ha a redukció szelektíven megy végbe, ami alatt azt értjük, hogy a redukálószer szelektíven csak a nitrogén-oxidokat redukálja, és a kibocsátásban rendszerint nagy koncentrációban jelen levő oxigént nem. Homogén fázisban az ammónia alkalmas a nitrogén-oxidok szelektív redukciójára. A homogén gázfázisú eljárás hátránya, hogy viszonylag magas hőmérsékletet ($850\text{--}1050\text{ }^\circ\text{C}$ -ot) és nagy NH_3 /nitrogén-oxid arányt igényel. Az utóbbi ammónia-emissziót és sóképződést okozhat. A nitrogén-oxidok heterogén

katalitikus folyamatban már alacsonyabb hőmérsékleten szelektíven redukálhatóak ammóniával például V_2O_5/TiO_2 katalizátoron [2]. Hordozós nemesfém katalizátorokon a nitrogén-oxidok hidrogénnel vagy szén-monoxid redukáló szerrel is redukálhatók, ilyenkor azonban a redukció nem szelektív, így ez a módszer oxigénfelesleg mellett nem alkalmazható. Mérföldkőnek számított az a fölfedezés, hogy bizonyos katalizátorokon a különféle szénhidrogének, többek között az olcsó metán is alkalmas a nitrogén-oxid szelektív redukálására [3, 11].

2.3. NITROGÉN-OKIDOK SZELEKTÍV KATALITIKUS REDUKCIÓJA METÁNNAL (CH_4/NO -SCR)

A jelenleg legígéretesebbnek tartott technológia nitrogén-oxidok eltávolítására oxigént nagy koncentrációban tartalmazó gázelegyből a szénhidrogén redukálószerrel végzett szelektív katalitikus redukció [2, 3, 4, 19]. Az olcsó metán redukálószer alkalmazása különösen földgáztüzelésű erőművek, kazánok, forralók füstgázának NO_x mentesítésekor előnyös, ahol a metán egyébként is rendelkezésre áll [3, 11, 20, 21].

A tapasztalat szerint a reakcióban aktivitást mutató katalizátorokon rendszerint szükség van oxigén jelenlétére a gázelegyenben. Ekkor a CH_4/NO -SCR reakció a következő bruttó egyenlettel írható föl:



Ezen kívül oxigénnel a metán égése is végbemehet, ami a fenti, kívánt reakciót kísérő, káros mellékreakcióként játszódhat le:



A metán konverzió tehát egyrészt a katalizálni kívánt reakcióból, másrészt a metán égéséből tevődik össze. Ha az NO kizárólag N_2 -vé alakul, és a metán csak a főreakcióban reagál el, akkor a metánkonverzió az N_2 -vé alakult NO konverzió fele (4. egyenlet). Ha ennél nagyobb a metánkonverzió, akkor a metán a káros mellékreakcióban is fogy (5. egyenlet).

A CH_4/NO -SCR reakcióban konverzióról és szelektivitásról kétféle értelemben beszélhetünk aszerint, hogy az NO vagy a CH_4 átalakulására vonatkoztatjuk-e.

100%-os **N_2 -szelektivitás** alatt azt értjük, ha az NO kizárólag N_2 -vé alakul, és nem más nitrogén-oxiddá, vagy egyéb nitrogén tartalmú vegyületté. Ugyanakkor a 100%-os **CH_4 -**

szelektivitás alatt azt értjük, ha a CH_4 szelektíven a főreakcióban (4. egyenlet) reagál, és a káros mellékreakciója (5. egyenlet) egyáltalán nem megy végbe.

2.4. A CH_4/NO -SCR REAKCIÓBAN ALKALMAZOTT KATALIZÁTOROK

A lehetséges NO redukciós katalizátorok rendkívül széles skáláját vizsgálták már [2]: például fémeket hordozó nélkül vagy hordozóra felvitt formában, egykristály és kevert fázisú katalizátorokat, savas vagy bázikus tulajdonságú tiszta és kevert oxidokat, zeolitokat, heteropolisavakat, ötvözeteket és amorf ötvözeteket, valamint ezeknek a katalizátoroknak a szemcsés, illetve membrán és monolit katalizátor formáját.

A metán sokkal nehezebben aktiválható, mint más szénhidrogének. Sok NO-SCR katalizátor, amely más szénhidrogén alkalmazásakor megfelelő katalitikus tulajdonságokat mutat, metánnal nem hatásos. Vagy azért, mert a metán nem aktiválódik a kívánt alacsony hőmérsékleten és/vagy azért, mert a katalizátoron a metán sokkal gyorsabban reagál molekuláris oxigénnel, mint a nitrogén-monoxiddal [11]. Még további katalizátorfejlesztés szükséges ahhoz, hogy a metános NO-SCR reakcióhoz a gyakorlati követelményeket kielégítő katalizátort tudjunk előállítani.

Elsőként Li és Armor [11] közöltek eredményeket olyan oldatfázisú ioncserével előállított Co-ZSM-5 ($\text{Si}/\text{Al}=13,6$, $\text{Co}/\text{Al}=0,70$) zeolit katalizátorról, amely a CH_4/NO -SCR reakcióban viszonylag nagy aktivitással és szelektivitással működött. A **zeolitok** olyan kristályos aluminoszilikátok, amelyek $\text{AlO}_{4/2}$ vagy $\text{SiO}_{4/2}$ tetraéderekből épülnek fel úgy, hogy a tetraéderek közös oxigéneken keresztül kapcsolódnak egymáshoz. A zeolitokban a kristályszerkezet által meghatározott elrendeződésű és molekuláris méretű csatornák és üregek vannak. A +3-as oxidációs állapotú alumíniumot négy oxigén veszi körül a rácsban, így minden rácsbeli alumíniumatom egy negatív töltést okoz, amit egy rácshoz kötődő kation kompenzál. Ezek a kationok más ionokra cserélhetők, ezáltal a zeolitba akár protonok vagy katalitikusan aktív fémionok is bevihetők [22, 23].

A CH_4/NO -SCR reakcióban megfelelő katalitikus tulajdonságokat mutató aktív centrumok kialakításában jelentős szerepe van a hordozó és a fémion minőségének is. Például az Al_2O_3 hordozóra felvitt CoO, vagy az Y-zeolitba cserélt kobalt ionok alig mutatnak aktivitást. Ebből látszik, hogy a ZSM-5 szerkezetnek szerepe van abban, hogy aktív kobalt centrumok alakuljanak ki. A zeolit szerepe itt más, mint az ismertebb katalitikus reakciókban, ahol inkább az erős savasságának vagy alakszelektivitásának van jelentősége [11]. A zeolit pórusaiban kialakuló elektrosztatikus tér az, ami valószínűleg aktívvá teszi az ioncsere

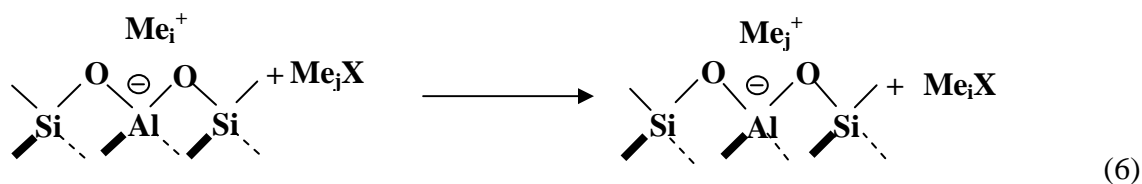
pozícióban levő kobalt ionokat [16]. Ugyanakkor ha Cu, Cr, Fe vagy Na ionokat cseréltek be a ZSM-5 zeolitba, a katalizátor sokkal kisebb aktivitást mutatott, mint a Co ionokkal [11]. A Cu-ZSM-5 a metán égési ($\text{CH}_4 + \text{O}_2$) mellékreakciót is jól katalizálja, ezért nem lehet jó CH_4 -szelektivitást elérni. A H-ZSM-5 nagyon kis aktivitású, de szelektív katalizátor. A Rh-ZSM-5 aktívnak bizonyult oxigén feleslegben, de aktivitása idővel jelentősen csökkent, valószínűleg inaktív ródium-oxid keletkezése miatt [16]. Ezzel szemben a Mn- és Ni-ZSM-5 kissé alacsonyabb, de hasonló aktivitást mutat, mint a Co-ZSM-5 [20]. A Ga,H-ZSM-5 száraz gázáramban a Co-ZSM-5 katalizátorhoz hasonló aktivitású és 450 °C-on is 100%-os a CH_4 -szelektivitása. A Ga-H-Y nagyon kis aktivitású, míg a Ga,H-mordenit aktivitása valamelyest elmarad a Ga,H-ZSM-5 aktivitásától [24].

A témakörben megjelent számos tanulmányból megállapíthatjuk, hogy a viszonylag stabilis metán aktiválása a reakcióhoz nehéz, és csak néhány fém, mint például a Pt, Pd, Co, Mn, Ni, Ga, In és ezek kombinációi [3, 4] alkalmasak olyan hordozós katalizátorok előállítására, melyek a CH_4/NO -SCR reakcióban aktívak.

A viszonylag nagy aktivitásuk és szelektivitásuk miatt az In-zeolit egyike a leggyakrabban vizsgált katalitikus rendszereknek [25-40]. Az indium-zeolitok nitrogén-oxid mentesítő (deNO_x) aktivitása és szelektivitása a zeolit katalizátor többféle tulajdonságának a függvénye. Függ például a zeolit szerkezetétől, Si/Al arányától, savasságától, valamint a kialakuló aktív indium centrumok minőségétől, és koncentrációjától [26, 30, 34, 37, 38, 41-43]. Ezeknek a tényezőknek az eredő hatásától függően az In-zeolitok egy csoportja viszonylag nagy aktivitást és szelektivitást mutat [26, 30, 34, 41-43], míg másik csoportja kevésbé aktív és/vagy szelektív, de valamilyen promóveáló komponens bevitelével jelentős aktivitásúvá válik. A különféle In-zeolit katalizátorokban a legkülönbözőbb adalékok bevitelével értek el promóveáló hatást, például olyan átmeneti fémekkel, mint az Ir [27], Pt [29, 39], Pd [39], Co [37, 38], vagy különböző nagy diszperzitású fém-oxiddal, mint a CeO_x [31, 40], kolloid állapotú Al_2O_3 [32], In_2O_3 [34], Fe_xO_y [36], Mn_3O_4 [39]. Ezek a promótorok nemcsak az indium-zeolitok aktivitását növelték meg, hanem a vízgőzzel szembeni ellenállásukat is javították, ami gyakorlati szempontból kulcsfontosságú. Fontos megjegyezni, hogy ezeknek az adalékoknak a promóveáló hatását rendszerint annak tulajdonítják, hogy elősegítik az NO oxidálását molekuláris oxigénnel NO_2 -vé, ami a feltételezések szerint a metán oxidálásához hatékonyabb oxidálószer, mint az NO.

2.5. KATALITIKUSAN AKTÍV FÉMIONOK BEVITELE ZEOLITOKBA IONCSERÉVEL

A zeolit alapú NO-SCR katalizátorok előállításánál a reakcióban aktív különféle fémionokat rendszerint ioncserével viszik be [3]. Az ioncsere általános menetét zeolitokban az alábbi reakcióegyenlet mutatja, amikor egy „i” indexű kationt egy „j” indexű kationra cserélünk le:



A fenti folyamat az egyértékű kationok között lejátszódó ioncserét mutatja, amelyek lehetnek fémionok, ammónium-ionok, vagy akár protonok is.

Oldatfázisú ioncsere során a zeolitot a becserélni kívánt kation vizes oldatával érintkeztetjük. Ez a módszer nem megfelelő abban az esetben, ha a becserélendő ion körüli hidrat burok túl nagy, és így nehezen jut be a zeolit szűk csatornáiba, vagy ha az ion oldata erősen savas, és károsítja a zeolit szerkezetét az ioncsere során, illetve ha az egyensúlyi ioncsere szint nem elég magas.

A **szilárdfázisú ioncsere** (SSIE) néven ismert szilárdfázisú reakció során a H-zeolitot (a protonos formát) reagáltatunk fémoxiddal, fémsóval vagy fémmel vákuumban vagy gázáramban [44-48]. Az ioncsere egyensúly kedvezően eltolódhat a fémion becserélődésének irányába, ha az egyik termék illékony, például vízgőz, és a keletkezésakor eltávozik a rendszerből. Előfordulhat, hogy annak ellenére, hogy a szilárdfázisú ioncsere termodinamikailag lehetséges, kinetikai gátoltság miatt mégsem megy végbe, például mert a fémot tartalmazó képződmény transzportja a zeolit kristályban túl lassú [48]. A termodinamikai feltételeken kívül tehát fontos a szilárdfázisú ioncsere megvalósulásához, hogy legyen kiindulási anyagként vagy köztermékként egy olyan képződmény, amely tartalmazza a fémiont, és be tud jutni a zeolit csatornáiba.

Két- és háromértékű fémek oxidjaival a szilárdfázisú ioncsere folyamat a zeolitok H- és NH₄-formájából kiindulva, vákuumban vagy inert gázáramban 500 °C alatti hőmérsékleten rendszerint erősen gátolt [44, 46]. Reduktív atmoszférában, például hidrogénben, a becserélni kívánt fémion redukálódása révén könnyebben lejátszódhat az ioncsere reakció. Ekkor a folyamatot redukzív szilárdfázisú ioncsere (RSSIE) nevezzük. Az RSSIE reakció nagy

előnye, hogy alkalmazásával szabályozottan, kívánt mennyiségű kationt tudunk a zeolitba bevinni.

A szilárdfázisú ioncsere egy további formája, amikor magát a fémet reagáltatjuk H-zeolittal. Bizonyos fémekkel a következő egyenlettel leírt reakció mind termodinamikailag, mind kinetikailag is lehetséges [48]:



ahol Z^- a zeolit rács egy negatív töltést hordozó részét jelöli. A redukzív szilárdfázisú ioncsere analógiájára ezt a folyamatot oxidatív szilárd fázisú ioncserének nevezzük (OSSIE).

2.6. INDIUM TARTALMÚ ZEOLITOK ELŐÁLLÍTÁSA REDUKTÍV SZILÁRD FÁZISÚ IONCSERÉVEL (RSSIE)

Az indium tartalmú zeolitok aktív katalizátorként [26, 30, 34, 41, 49-51] és mikroelektronikai elemek lehetséges nyersanyagaként [52] kerültek a figyelem középpontjába. A fém indium oxidatív szilárdfázisú ioncseréjét H-zeolitokba ez idáig nem vizsgálták, de a szilárd fázisú redukzív ioncserét In_2O_3 -mal már tanulmányozták [53-55]. Az RSSIE mechanizmusának részleteire vonatkozóan különböző kutatócsoportokban egymásnak ellentmondó következtetésekre jutottak [25, 53, 56]. Ez motivált arra, hogy a jelen munkában kitérjünk az RSSIE folyamat mechanizmusának vizsgálatára.

Az első példákat az RSSIE reakciókra Kanazirev és munkatársai mutatták be $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{H-ZSM-5}$, $\text{In}_2\text{O}_3/\text{H-ZSM-5}$ és $\text{CuO}/\text{H-ZSM-5}$ rendszereken [49, 53, 57-60]. A különböző kutatócsoportok eredményei megegyeznek abban, hogy az RSSIE eredményeként Me^+ ionok helyettesítenek ekvivalens mennyiségű Brønsted savas helyet (protont) a zeolitban. Egyetértés van abban is, hogy az $\text{In}_2\text{O}_3/\text{H-zeolit}$ reakciója a következő bruttó egyenlettel írható le:



Kanazirev és munkatársai szerint [53] az RSSIE egy redukciós lépésből és egy azt követő ioncsere lépésből tevődik össze. Az általuk leírt mechanizmusjavaslat szerint az első lépésben az In_2O_3 redukálódik véleményük szerint illékony In_2O közttermékké, majd szilárd fázisú ioncsere megy végbe a zeolit pórusaiban a protonos helyek és az indium tartalmú közttermék között:



Ezzel szemben a Zhou és munkatársai által leírt mechanizmuskép szerint [56] az első lépésben szilárd fázisú ioncsere játszódik le az In_2O_3 és a H-zeolit között. Ebben a lépésben a szerzők szerint $[\text{InO}]^+$ oxikationok képződnek és kompenzálják a zeolitváz negatív töltéseit, az In^+ -forma pedig a második lépésben alakul ki az oxikationok redukciójával:



Ha nincs jelen savas hidroxilcsoport, az In_2O_3 könnyen fém indiummá redukálódik:



Ez utóbbi megfigyelésből levonható a következtetés, hogy az indium kation a további redukciónak inkább ellenáll, ha a zeolit ráccsal már kölcsönhatást létesített [53-55].

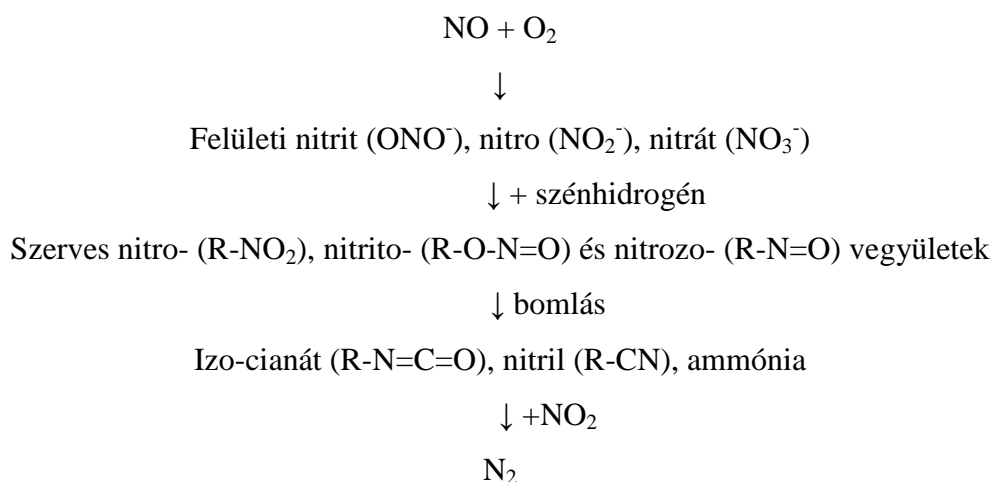
A fentiekben felvázolt és egymással jelentős ellentmondásban lévő mechanizmus képekből láthatjuk, hogy az In_2O_3 /H-zeolit rendszerben sem a reduktív szilárd fázisú ioncsere folyamat köztiterméke(i), sem egyéb részletei nem teljes mértékben tisztázottak.

2.7. A CH_4/NO -SCR REAKCIÓ MECHANIZMUSA

Az aktívabb és szelektívebb katalizátorok kifejlesztése iránti igény következtében számos munka irányult a CH_4/NO -SCR reakció mechanizmusának feltárására [12, 61-68]. A lehetséges reakcióút leírásához fontos, hogy a katalizátor aktív helyeit és a reakció közben a felületen kialakuló köztitermékeket azonosítani tudjuk. A szakirodalomban a különböző szerzők által közölt sokféle és egymásnak időnként ellentmondó eredmények jelzik a kérdés összetettségét [3, 12, 63, 67]. Feltételezhető, hogy az NO átalakulása metán redukáló szerrel molekuláris nitrogénné nem csak egyetlen mechanizmus szerint játszódhat le, hanem az alkalmazott katalizátortól és a reakciókörülményektől függően egymástól eltérő reakcióutakon is [69]. Bizonyos közös részlépések mégis valószínűsíthetőek.

2.7.1. A CH_x/NO-SCR reakció főbb lépései

Lercher és munkatársai [70] a következő sémában foglalták össze az irodalomban a szénhidrogén redukálószer alkalmazó NO-SCR reakció mechanizmusára tett javaslatok főbb lépéseit:



1. séma A CH_x/NO-SCR reakció lépései Lercher és munkatársai szerint [70]

A fenti általános mechanizmus egyik gyakran tanulmányozott részlete, hogy a szénhidrogén aktiválódásakor keletkezett szerves nitrogén tartalmú köztitermék hogyan alakul tovább, és az átalakulás hogyan vezet a végső N₂, CO₂ és H₂O termékekhez. Ha a szénhidrogén metán, akkor a séma szerint nitro-metán, nitrozo-metán, HNCO, HCN, NH₃ köztitermékek keletkezhetnek. Cant és munkatársai [71, 74] szerint a metán az adszorbeált NO_x képződményen aktiválódik, és a nitro-metán és nitrozo-metán a metán aktiválásakor keletkező metil gyökből keletkezhet:

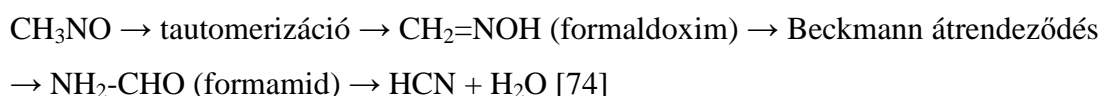


Feltételezésük szerint a fenti folyamatban keletkezett szerves nitrogén tartalmú vegyület – a katalizátortól és a reakcióparaméterektől is függően – további bonyolult bomlási és átalakulási reakciókon áthaladva további köztitermékeket eredményezhetnek, így például nitro-metánból

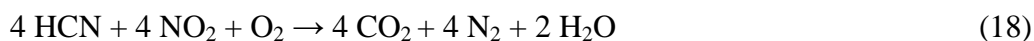
izo-ciánsav, illetve nitrozo-metánból hidrogécianid köztitermék képződését az alábbi reakcióban:



és a következő folyamatokban



képzelik el. A nitro-metánnal végzett kísérleteikből arra a következtetésre jutottak, hogy ezek a köztitermékek további folyamatokban a végső termékekké alakulhatnak, illetve alacsonyabb hőmérsékleten az alábbi reakcióegyenleteknek megfelelően jelentős mennyiségű ammónia is megjelenik a rendszerben:



Magasabb hőmérsékleten már csak a végső termékeket lehetett kimutatni, mert a keletkező ammónia tovább reagált nitrogén-monoxiddal és oxigénnel, vagy nitrogén monoxiddal és nitrogén-dioxiddal N_2 végterméket adva [74]:

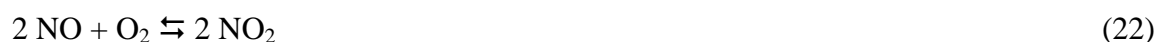


Fontos megjegyezni, hogy ezek a mechanizmusra vonatkozó elképzelések zömmel a feltételezett nitro-metán köztitermékkel végzett kísérletek eredményein alapulnak, és a felvázolt reakcióegyenletek a bruttó reakciókat írják le, amiből nem lehet következtetni arra, hogy az adott katalizátor felületén milyen folyamatok játszódnak le. Továbbá a $\text{CH}_4/\text{NO-SCR}$ reakcióban sem metil-gyököt sem nitro-metán köztiterméket nem lehetett kimutatni feltehetően a reakció során bekövetkező gyors átalakulásuk miatt [69, 71], habár bizonyos

körülmények között izocianát (NCO) és/vagy nitril (CN) képződmények kimutathatók bizonyos katalizátorok felületén.

2.7.2. Az egyes reaktánsok szerepe, aktiválódása és a nitrogénképződés a CH₄/NO-SCR reakcióban

Az a tény, hogy a CH₄/NO-SCR reakció lejátszódásához oxigén jelenléte szükséges, arra utal, hogy a molekuláris oxigén szerepet játszik valamely köztitermék kialakításában. Legvalószínűbb, hogy ez a köztitermék a nitrogén-dioxid, ami a felülethez kötődve fontos intermediér [16]. A javasolt NO-SCR mechanizmus képek általában megegyeznek abban, hogy a nitrogén-monoxidnak először oxidálódnia kell nitrogén-dioxiddá a következő egyenletnek megfelelően [72]:



A keletkező NO₂ felületi NO_x alakulatot képez, és a leginkább elfogadott nézet szerint ez képes reagálni a gázfázisú metánnal, amely során képződött köztitermék (szerves nitrogén tartalmú vegyület, valószínűleg nitro-metán) egy vagy több lépésben elreagálva a reakció végső termékeivé alakul (lásd 2.7.1. fejezet). Nem világos azonban, pontosan mi ez a felületi NO_x alakulat, és hogyan keletkezik.

A nitrogén-dioxid köztitermék fontos szerepét azzal magyarázzák, hogy erősebb oxidáló szer, mint a nitrogén-monoxid [16] vagy a molekuláris oxigén, és így viszonylag alacsony hőmérsékleten (ahol keletkezésének a 22. egyensúly kedvez) hatékonyabban tud versenyezni a molekuláris oxigénnel a metán oxidálásáért. Az NO és oxigén jelenlétében a termodinamikai egyensúly a körülbelül 450 °C alatti hőmérséklettartományban a nitrogén-dioxid képződésének kedvez. Feltételezték [72], hogy az egyensúly beállása gyorsabb, mint az NO redukció. Viszont amikor nitrogén-dioxidot alkalmaztak reaktánsként nitrogén-monoxid helyett, lényegesen alacsonyabb hőmérsékleten értek el teljes konverziót. Ez arra utal, hogy mégsem áll be egészen az egyensúlyi nitrogén-dioxid koncentráció a reakció körülményei között a nitrogén-monoxid / oxigén elegyben. Magasabb, 500 °C feletti hőmérsékleten, ahol az egyensúlyi NO₂/NO arány 1 alatti, a nitrogén-monoxid konverzió sokkal kisebb, mint alacsonyabb hőmérsékleten. A rendszer egyensúlyi NO₂/NO összetételétől

való eltérésének mértékét kinetikai tényezők, külső változók és az alkalmazott katalizátor is befolyásolja [72].

A megfelelően nagy aktivitású és szelektivitású NO-SCR katalizátoron azonban NO₂ nem jelenik meg a termékelegyben [3, 4]. Néhány szerző a termékgázban megjelenő NO₂-ből arra következtetett, hogy az NO₂ képződés nem kedvez az NO-SCR reakciónak, és az NO₂ nem reaktív köztitermék a folyamatban [67, 73]. A tanulmányok nagy többsége ezzel szemben azt támasztja alá, hogy fontos és szükséges lépés az NO katalitikus oxidációja NO₂-vé (NO-COX) az NO-SCR reakcióban, bár a keletkező NO₂ további szerepe nem teljesen tisztázott. Amint a fentiekben említettük, feltehetően az NO₂ részvételével NO_x képződmények alakulnak ki a katalizátor felületén, amelyek a metánt képesek aktiválni. Cant és munkatársai munkája [71, 74] bizonyította, hogy a CH₄/NO-SCR reakció sebesség-meghatározó lépése éppen a metán aktiválása a molekulában a C-H kötés hasítása révén. Az NO₂ további szerepe lehet, hogy rész vesz a végső, N₂ keletkezéséhez vezető reakciólépésben (lásd a 2.7.1. fejezetben ismertetett, Lercher és munkatársai [70] által felvázolt általános mechanizmust).

Az irodalomban felvázolt mechanizmus elképzelésekben talán a legvitathatóbb a fent említett, N₂ keletkezésére vezető reakciólépés. Az N₂ keletkezésére vezető köztitermékek azonosítására, illetve a köztitermékekhez vezető reakcióutak feltárására irányuló vizsgálatok még azonos katalizátor és redukáló szer alkalmazásakor is gyakran ellentmondásos eredményekre vezettek [3, 12]. A jelenleg leginkább elfogadott nézet szerint molekuláris nitrogén képződése két olyan nitrogén tartalmú köztitermék reakciójával megy végbe, amelyek közül az egyik vagy mindkettő a katalizátor felületéhez kötődik. Nagy valószínűséggel az egyik köztitermék -3-as, a másik +3-as oxidációs állapotban tartalmazza a nitrogént. Ezt az elképzelést izotóp-jelzett nitrogénnel végzett kísérletekkel bizonyították [12, 69], amelyek során csak ¹⁴N atomot tartalmazó modellvegyületekből a katalizátor felületén kialakított képződményeket ¹⁵NO-val reagáltatták. A reakcióban keletkező nitrogén szinte teljes egészében heteronukleáris molekula, azaz ¹⁴N¹⁵N volt. Ezen eredmények alapján állíthatjuk, hogy az N₂ keletkezéséhez vezető lépést megelőzően szükséges a +2-es oxidációs állapotú nitrogént tartalmazó NO egy részének redukálódnia -3-as oxidációs állapotig, másik részének viszont +3-as oxidációs állapotig oxidálódnia. Ez alapján megkérdőjelezhető, hogy a fentiekben ismertetett, a szakirodalomból kibontakozó, Lercher és munkatársai által felvázolt általános mechanizmus (lásd 2.7.1. fejezet) nitrogénhez vezető záró lépésében lehet-e az egyik reakciópartner gázfázisú NO vagy NO₂, minthogy ezekben a molekulákban a nitrogén formális oxidációs állapota +2 illetve +4. Véleményünk szerint sokkal valószínűbb, hogy

ehhez előbb ezeknek a feltételezett reakciópartnereknek adszorpció után át kell alakulniuk a katalizátor felületén, amely során a megfelelő, +3-as formális oxidációs állapotú nitrogént tartalmazó felületi képződmény keletkezik.

2.7.3. Aktív helyek az In,H- és promóveált In,H-zeolitokban

Általánosan elfogadott, hogy az indium-zeolitokban az ioncsere pozíciót elfoglaló $[\text{InO}]^+$ kationok az NO-SCR aktivitásért felelős aktív helyek [25-27, 29-31, 33, 34, 36, 38], míg a le nem cserélt, és rendszerint jelentős koncentrációban visszamaradó Brønsted savas centrumok elsősorban az NO-COX reakciót katalizálják [21, 25, 75]. A közelmúltban megjelent tanulmányok szerint az indium-zeolitokhoz hasonlóan, más katalitikus rendszerekben is különböző aktív alakulatokon játszódik le a két reakció [39, 40, 76, 77]. A két katalitikus funkciót fizikailag is el lehetett egymástól különíteni, amit azzal igazoltak, hogy a kétféle aktív helyet külön tartalmazó két katalizátor fizikai keveréke hasonló aktivitású volt, mint a két funkciót együtt hordozó katalizátor.

Amint a fenti 2.4. fejezetben már ismertettük, az In-zeolitokon lejátszódó NO-SCR reakció sokféle átmenetifém és fénoxid promótor bevitelével gyorsítható azáltal, hogy a promótor elősegíti az NO oxidációját NO_2 -vé, azaz tulajdonképpen az NO-COX reakciót gyorsítja [27, 29, 31, 32, 34, 36-39]. A promótorok koncentrációjuktól, előállítási módjuktól, a katalizátor aktiválási módjától függően különböző formában lehetnek jelen, ami jelentősen megnehezíti a szerkezet-aktivitás összefüggés megállapítását. Például a kobalt, amelyet az egyik leghatékonyabb promótoroként találtak indium-zeolitokban [37, 38], elfoglalhat Co^{2+} , $[\text{Co-OH}]^+$ vagy Co^{3+} kationként ioncsere helyet, vagy nagy diszperzitású kobalt-oxid, például CoO és Co_3O_4 formában is jelen lehet a zeolit pórusaiban, illetve a zeolitkristallitok külső felületén klasztereket alkotva [38, 67, 73, 78-81]. Nem teljesen tisztázott, hogy a kobalt mely formája az, amelyik az In,H-zeolitokban hatékonyan képes az NO-SCR reakciót promóveálni. Kubacka és munkatársai [38] a promóveáló hatást Co(II) (ioncserélt vagy izolált Co^{2+}) centrumoknak tulajdonították, míg számukra a kobalt-oxidos centrumok, különösen a nagyobb, aggregált Co_3O_4 klaszterek a káros metán égési mellékreakció katalizálásáért tűntek felelősnek [38, 80]. Más tanulmány szerint a kobalt-oxid szemcsék az NO-COX reakciót katalizálják [3], és ennél fogva más promótorokhoz hasonlóan segítik elő az NO-SCR reakciót.

2.7.4. A vízgőz hatása a katalitikus tulajdonságokra

A gyakorlatban keletkező legtöbb NO_x tartalmú gázáram 2-18%-ban vízgőzt is tartalmaz [20]. Ezen kívül a vízgőz a CH_4/NO -SCR reakció egyik terméke is. A katalitikus rendszerben rendszerint magas hőmérsékleten jelen lévő víz hatása kettős. Egyrészt a katalizátor szerkezetét károsíthatja, ha annak nem megfelelő a hidrotermális stabilitása, másrészt az aktív centrumokon adszorbeálódva befolyásolhatja az SCR reakció lejárásodását.

A fémionnal ioncserélt zeolitok hidrotermális stabilitása nemcsak a zeolit típusától függ, hanem a bevitt fémion minőségétől is. A zeolitszerkezet hidrotermális stabilitása szempontjából a nagy Si/Al arányú zeolitok alkalmazása előnyös, amelyekben dezaluminálódás és így rácskárosodás csak magas, 500-600 °C fölötti hőmérsékleteken megy végbe. Ugyanakkor a fémion is jelentős szerepet játszhat a zeolitszerkezet stabilizálásában [27, 37, 82, 83]. Például a Co-ZSM-5 katalizátoron a vízgőz hatása reverzibilis, Cu-ZSM-5 mintán viszont irreverzibilis a fém szinterizációja miatt [20].

A vízgőz jelenlétének katalitikus tulajdonságokra gyakorolt hatását példázzák a különféle Co-zeolitokon száraz és nedves reaktáns gázeleggyel végzett CH_4/NO -SCR kísérletek eredményei [20]. Vízgőz jelenlétében minden katalizátoron jelentős aktivitáscsökkenést figyeltek meg a vízgőz nélküli kísérletek eredményeihez képest, ami különösen alacsonyabb hőmérsékleten (450 °C) elérhette az 50%-os csökkenést is. Hőmérséklet-programozott deszorpciós kísérletek bizonyítják, hogy a víz és a nitrogén-monoxid azonos helyen, kompetitíven adszorbeálódik, s a víz inhíbeáló hatása ennek tulajdonítható. A vízgőz kinetikai hatását Langmuir-Hinshelwood féle kinetikai modellel lehet magyarázni. Ugyanakkor megfigyelték, hogy bár a Co-ZSM-5 katalizátor aktivitása vízgőz jelenlétében (2%) 450 °C alatti hőmérséklettartományban jelentősen csökkent, azonban a metánra a szelektivitás az SCR reakcióban megnövekedett, feltehetően azért, mert a vízgőz jelenléte a mellékreakciót, a metán égését is gátolja [20]. Magasabb, 500 °C feletti hőmérsékleten a vízgőz lényegesen kisebb hatást gyakorol a katalizátor aktivitására és szelektivitására, mivel a víz már egyre kevésbé tud adszorbeálódni a katalizátor aktív centrumain. A vízgőz hatása reverzibilis volt, ami arra enged következtetni, hogy a víz hatása kinetikai jelenség, és nem okozott jelentős szerkezeti károsodást a katalizátorban.

A katalitikus rendszerben jelenlévő víz a zeolitban nem csak az aktív fémionokon, hanem a Brønsted savas centrumokon is megkötődhet. Ekkor az adszorbeált víz a savas helyeken lejátszódó NO-COX reakciót inhíbeálhatja, ami az SCR reakció fontos köztermékének, az

NO₂-nek a képződését gátolja, miáltal az SCR reakció sebességének csökkenéséhez vezet [3, 84].

2.8. KORSZERŰ, OPERANDO VIZSGÁLATOK A REAKCIÓMECHANIZMUS FELTÁRÁSÁRA

A katalizátor aktív helyeinek, és a rajtuk adszorbeálódott képződmények szerkezetének és kötémódjának megismerése közelebb visz a katalitikus mechanizmus megértéséhez. A reakció során a katalizátor felületén kialakuló aktív és inaktív felületi képződmények azonosításához, és ezáltal a lehetséges reakcióutak feltárásához előnyös a katalizátor reakció közbeni, *in situ* vizsgálata. (A katalizátor tényleges reakciókörülmények közötti *in situ* vizsgálatát *operando* vizsgálatnak szokták nevezni.) Ugyanis a katalizátorban a működési körülményektől nagymértékben eltérő körülmények között, például vákuumban, vagy alacsony hőmérsékleten nem alakulnak ki a katalizátor azon állapotai, amelyek reakció közben az adott reakcióparaméterek mellett kialakulnának. Így az *ex situ* vizsgálatok, amelyek egyébként ugyanúgy elengedhetetlenül fontosak a katalizátor jellemzéséhez, nem feltétlenül mutatnak meg minden fontos részletet a katalizátor működését tekintve, vagy akár a katalizátor működése közben nem létező állapotokról nyújtanak információt. Ezért különösen fontosak a katalizátor működése közbeni vizsgálatok. Napjainkra számos, katalizátorok *in situ* és *operando* vizsgálatára szolgáló módszert dolgoztak ki, amelyek a katalíziskutatásban széles körben alkalmaznak is [85-87]. Azok a technikák, amelyeket speciális feltételekkel illetve reaktor cellákkal kiegészítve leggyakrabban használnak: az infravörös spektroszkópia, Raman spektroszkópia, EXAFS (Extended X-ray absorption fine structure), XANES (X-ray absorption near edge spectroscopy), NMR (Nuclear magnetic resonance), EPR (Electron paramagnetic resonance), UV-látható spektroszkópia, XRD (X-ray diffraction), kis- és nagyszögű röntgenszórás, pozitron emissziós tomográfia, AFM (Atomic Force Microscopy), Mössbauer-spektroszkópia, hőmérséklet-programozott deszorpció és oxidáció. Alkalmazásuk különböző előnyei és korlátai miatt ezek a módszerek kiegészítik egymást.

Az infravörös spektroszkópia a katalizátor felületén kialakult képződmények tanulmányozásának egyik leghatékonyabb eszköze. A katalizátorok *in situ* infravörös spektroszkópiái vizsgálatához speciálisan kialakított mérőcella szükséges, amelyben a por formájában elhelyezett katalizátor a mintatartóban katalizátorágyat képez. A katalizátorágyon a reaktáns gázokat átáramoltatva egy átáramlásos katalitikus reaktorban lejátszott reakcióhoz igen közeli körülményeket tudunk teremteni, ha a mérőcella fűthető és szükség esetén nyomás alá is helyezhető. A DRIFTS (Diffuse Reflectance Infrared Fourier-Transform

Spectroscopy) módszerrel a katalizátorágy felső rétegéről reflektálódott infravörös fény ad információt a katalizátor felületén kialakult képződményekről. Az in situ DRIFTS technikával a katalizátor adott esetben szigorúan a reakció körülmények között, *operando* módon is vizsgálható, sőt a reaktor cella gázkivezetéséhez csatolt tömegspektrométerrel a katalizátor spektroszkópiai vizsgálatával egyidejűleg a termékelegy analízise is lehetővé válik.

3. CÉLKITŰZÉSEK

Munkánk során célunk volt az $\text{In}_2\text{O}_3/\text{H}$ -zeolit rendszerben a redukív szilárd fázisú ioncsere folyamat közttermékét és részlépéseit, melyek a szakirodalom alapján nem egyértelműek, felderíteni, ugyanis előnyei miatt ezt a módszert kívántuk alkalmazni a később a CH_4/NO -SCR reakcióban vizsgálandó In,H-zeolitok előállítására.

Az In,H-zeolitokon végzett katalitikus és *operando* DRIFT spektroszkópiai vizsgálatainkkal a reakciómechanizmus alaposabb megértéséhez összefüggéseket kívántunk feltárni a katalizátorszerkezet és a katalitikus tulajdonságok között. Ennek érdekében kísérleteink elsősorban a katalitikusan aktív centrumok, és a reakció során a katalizátor felületén kialakuló aktív és inaktív felületi képződmények azonosítására irányult. Célunk volt a palládium illetve kobalt In,H -zeolitokra gyakorolt promóveáló hatásmechanizmusának alaposabb feltárása is, mivel a szakirodalomból az tűnt ki, hogy ezek NO-SCR aktivitást növelő hatása igen jelentős [27, 37, 38, 84].

További célunk volt tisztázni, hogy az NO-COX reakció, amelyet a feltételezések szerint a fenti promótorok gyorsítanak, milyen eddig nem tisztázott módon járul hozzá az In,H-zeolitokon az SCR reakció sebességének megfigyelt növekedéséhez. Ezzel a két, feltehetően más-más aktív centrumon végbemenő reakció közötti összefüggést kívántuk feltárni.

4. ANYAG ÉS MÓDSZER

4.1. ALKALMAZOTT ANYAGOK

Na-M	Na-mordenit, Süd-Chemie AG., München
H-ZSM-5	MTA Kémiai Kutatóközpont Nanokémiai és Katalízis Intézetében a Mikro- és Mezopórusos Anyagok Osztályán szintetizált termék
NH ₄ Cl	Reanal, 99,5%
In ₂ O ₃	Aldrich, 99.99%
In ⁰	Aldrich, 99.99%
Pd(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂	Strem Chemicals, Inc. Newburyport. MA, USA
Co(II)(CH ₃ COO) ₂	Aldrich, 99,995%
Co(NO ₃) ₂ •6H ₂ O	Sigma-Aldrich, 99,0 %
CuO	Reanal, a.l.t.

Gázok, gázelegyek:

He	Messer, 99,996%
N ₂	Messer, 99,995 %
O ₂	Messer, 99,995 %
H ₂	Messer, 99,999 %
9,7% H ₂ /N ₂	Oxigén és Dissouszgázgyár Vállalat, Budapest
10,2% O ₂ /He	Messer, He 99.996%, O ₂ 99.995%
3,0% NO/He	Messer, He 99.996%, NO 99.8%
3,2 % CH ₄ /He	Messer, He 99.996%, CH ₄ 99.995%

4.2. A KATALIZÁTOROK ELŐÁLLÍTÁSA

4.2.1. H-zeolit minták

A két kiindulási zeolit minta jellemző adatait az 1. táblázatban mutatjuk be. A Na-M mintából NH₄⁺-ioncserével, majd az ioncserélt minta termikus dezammonizálásával állítottuk elő a H-M mintát a következő módon:

Szobahőmérsékleten 120 g Na-M zeolitot háromszor 1500 cm³ 2 mol dm⁻³ NH₄Cl oldattal háromszor 5 órán keresztül ioncseréltünk. Ezután üvegszűrőn szűrtük, majd desztillált vízzel

klorid-mentesre mostuk az anyagot. A szűrlet klorid-mentességéről salétromsavval savanyított 0,1 mol dm⁻³ AgNO₃ oldat reagenssel győződünk meg. A kapott NH₄-M mintát 100 °C-on szárítószekrényben szárítottuk. H-M formává N₂ áramban 10 °C min⁻¹ sebességgel 500 °C-ig fűtve, majd 5 órán át 500 °C-on tartva alakítottuk az NH₄⁺ ionok elbontásával.

1. táblázat A kiindulási zeolit minták jellemző adatai

	A zeolit- szerkezet kódja ^a	Si/Al_F ^b	Al-tartalom ^c (mmol/g_{izzított})	Na-tartalom ^c (mmol/g_{izzított})	Ioncsere kapacitás ^d (mmol/g_{izzított})
Na-M	MOR	6,7	2,02	2,01	2,17
H-ZSM-5	MFI	33,0	0,544	0,034	0,491

^a A Nemzetközi Zeolit Társaság nevezéktana szerint megadott kód [88]

^b Az Al_F a zeolitvázba beépült alumíniumatomokat jelenti.

^c A minta feltárása után atomabszorpciós spektroszkópiával meghatározva.

^d Oldatfázisú NH₄-ioncserét követő NH₃-deszorpció méréssel meghatározva.

4.2.2. In, H-zeolit minták előállítása redukatív szilárdfázisú ioncserével (RSSIE)

A zeolit H-formáját vagy NH₄-formáját számított mennyiségű In₂O₃-mal kevertük össze alaposan achátmozsárban, majd a keveréket 250-500 μm közötti szemcseméretűvé formáztuk. (Néhány esetben a keveréket az NH₄-formával készítettük, s akkor először N₂-áramban 500 °C-on 5 órán keresztül kezeltük a termikus dezammónizálás céljából.) A H-zeolit/In₂O₃ keveréket H₂-áramban 10 °C min⁻¹ sebességgel 500 °C-ig fűtöttük és ezen a hőmérsékleten 2 órán keresztül redukáltuk, majd N₂-áramban szobahőmérsékletre hűtöttük. Végül O₂-áramban 10 °C min⁻¹ sebességgel 400 °C-ig melegítettük, majd 1 órán keresztül ezen a hőmérsékleten tartottuk, s végül szobahőmérsékletre hűtöttük.

4.2.3. In⁰/H-M keverék előállítása

H-M zeolithoz annyi 150 μm átlagos szemcseméretű In⁰ fémport adtunk, hogy a keverékben az Al_F/In⁰ atomarány 3 legyen, majd achátmozsárban alapos keveréssel homogenizáltuk a mintát. Az alábbiakban ismertetett röntgendiffrakciós mérésekkel (5.1.4. fejezet) kimutattuk, hogy a bevitt In⁰ ~50% arányban az intenzív keverés hatására átalakult valamilyen röntgenamorf fázissá. A későbbi H₂-TPR vizsgálatból kiderült, hogy a

röntgenamorf fázis olyan InO_x volt, amelyben az In/O atomarány ~ 2 . A keverék tehát az $\text{Al}_F/\text{In}^0 \approx 6$ atomaránynak megfelelő mennyiségben tartalmaz fém indiumot, míg az $\text{Al}_F/\text{In}^{n+} \approx 6$ atomaránynak megfelelő mennyiségű InO_x fázist.

4.2.4. Palládiummal módosított H-M illetve In,H-M előállítása

A palládiumot impregnálással vittük be a H-M, vagy az RSSIE módszerrel előállított In,H-M mintába. Az impregnáláskor 20 g zeolithoz 400 cm^3 $0,70 \text{ g dm}^{-3}$ töménységű $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ oldatot adtunk, majd az impregnált mintát 4 órán át keverés közben 80°C -on tartottuk, és végül szárítószekrényben 100°C -on teljesen bepároltuk és szárítottuk. A keveréket $250\text{-}500 \mu\text{m}$ közötti szemcseméretűvé formáztuk, majd a Pd-prekuzort O_2 -áramban 1°C min^{-1} sebességgel 350°C -ig fűtve és ezen a hőmérsékleten 3 órán keresztül tartva bontottuk el.

4.2.5. Kobalttal módosított H-ZSM-5 és In,H-ZSM-5 minták előállítása

Kobaltot kétféle módon, nevezetesen oldatfázisú ioncserével (IE) vagy szilárdfázisú reakció (SSR) segítségével vittünk be H-ZSM, illetve RSSIE módszerrel előállított In,H-ZSM-5 mintába.

Az oldatfázisú ioncsere során (Co^{IE} jelzésű minták) 10 g H-ZSM-5 zeolithoz 500 cm^3 $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ oldatot adtunk. A szuszpenziót keverés közben visszafolyó hűtő alatt 6 órán át 70°C -on tartottuk. A lehűlt mintát üvegszűrőn szűrtük, 2 dm^3 desztillált vízzel mostuk, végül 105°C -on szárítószekrényben megszáritottuk. A kétfémes, indiumot is tartalmazó minta ($\text{In},\text{Co}^{\text{IE}},\text{H-ZSM-5}$) előállításához a kapott minta egy részét felhasználva további indium ioncserét hajtottunk végre RSSIE módszerrel.

Amennyiben a kobaltot szilárd fázisú reakcióval vittük be (Co^{SSR} jelzésű minták), a H-ZSM-5 vagy In,H-ZSM-5 zeolitot és számított mennyiségű Co(II)acetát sőt achátmozsárban alaposan összekevertünk, majd a keveréket $250\text{-}500 \mu\text{m}$ közötti szemcseméretűvé formázva $10^\circ\text{C min}^{-1}$ sebességgel He-áramban 550°C -ig fűtöttük, 2 órán keresztül ezen a hőmérsékleten tartottuk, végül He-áramban szobahőfokra hűtöttük. A kétfémes mintát a beviteli sorrend felcserélésével is előállítottunk. Ekkor először a kobaltot vittük be szilárdfázisú reakcióval, majd az indiumot RSSIE módszerrel.

A 4.2.2. – 4.2.5. pontban ismertetett módon előállított katalizátor minták legfontosabb jellemzőit az alábbi 2. táblázatban foglaljuk össze.

2. táblázat A vizsgált katalizátorok előállítási módja és összetétele

Minta	Előállítási mód	In/Al _F	Co/Al _F	Pd/Al _F	In (m/m%) ^d	Co (m/m%) ^d	Pd (m/m%) ^d
In,H-M	RSSIE ^a	0,167	-	-	3,46	-	-
Pd,H-M	impregnálás	-	-	0,020	-	-	0,40
Pd,In,H-M	1. In:RSSIE 2. Pd: impregn.	0,167	-	0,025	3,46	-	0,50
In,H-ZSM-5	RSSIE	0,33	-	-	1,72	-	-
Co ^{IE} ,H-ZSM-5	IE ^b	-	0,125	-		0,34	-
Co ^{SSR} ,H-ZSM-5	SSR ^c	-	0,125	-		0,34	-
In,Co ^{IE} ,H-ZSM-5	1. Co ioncsere 2. In: RSSIE	0,33	0,125	-	1,72	0,34	-
In,Co ^{SSR} ,H-ZSM-5	1. Co: SSR 2. In: RSSIE	0,33	0,125	-	1,72	0,34	-
Co ^{SSR} ,In,H-ZSM-5	1. In: RSSIE 2. Co:SSR	0,33	0,125	-	1,72	0,34	-

^a Reduktív szilárd fázisú ioncsere; ^b oldat fázisú ioncsere;

^c szilárd fázisú reakció, ^d légszáraz katalizátor tömegére vonatkoztatva

4.3. KÍSÉRLETI MÓDSZEREK

4.3.1. Hőmérséklet-programozott redukciós (TPR), oxidációs (TPO) és hidrogén-fejlődési (TPHE) kísérletek

H₂-TPR

A méréseket átáramlásos mikroreaktorba helyezett 70-150 mg mintával végeztük. A mintán áthaladó hidrogén tartalmú gázelegy analízisét bizonyos méréseknél (2-7. ábra) tömegspektrométerrel (MS), míg más méréseknél (20. ábra) hővezetőképességi detektorral (TCD) végeztük. Az előbbi méréseknél (MS) a mintát 30 cm³ min⁻¹ 2% H₂/N₂ gázeleggyel érintkeztettük szobahőmérsékleten, majd a hőmérsékletet 10 °C min⁻¹ sebességgel 700 °C-ig emeltük, miközben a H₂ és a keletkező H₂O koncentrációját tömegspektrométerrel (VG

ProLab, Thermo Fisher) folyamatosan detektáltuk. A tömegspektrométer kvantitatív analízis szoftvere (GasWorks) az $m/z = 2$, 18 és 28 tömegszámok intenzitásából számolta a H_2 , H_2O és N_2 koncentrációt. A TCD-vel végzett kísérletekben a mintákat először $30\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ sebességű 10% O_2/He áramban kezeltük elő, amely során a mintát $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ sebességgel $500\text{ }^\circ\text{C}$ hőmérsékletre fűtöttük, majd 1 órán keresztül $500\text{ }^\circ\text{C}$ -on tartottuk, s végül nitrogén áramban szobahőmérsékletre hűtöttük. A H_2 -TPR mérés végrehajtásához a mintát $30\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ 10% H_2/N_2 árammal érintkeztettük, majd a hőmérsékletet $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ sebességgel $800\text{ }^\circ\text{C}$ –ig emeltük, miközben a reaktorból távozó gázelegyet acetonszárazjég hűtésű csapdán átvezetve a hővezetőképességi detektorra (TCD) vezettük. A detektorjelet számítógép gyűjtötte és dolgozta fel. Mindkét detektálási módszernél ismert mennyiségű CuO referencia anyag segítségével kalibráltuk az egységnyi hidrogénfogyáshoz, illetve az MS-detektálásnál a vízkezelkezéshez tartozó csúcsterület értéket.

O_2 -TPO és NO-TPO

Az O_2 -TPO és NO-TPO kísérletekben alkalmazott körülmények azonosak az MS-detektálással végzett H_2 -TPR mérések körülményeivel, kivéve, hogy a kísérletekben 10% O_2/He elegyet, illetve 3,0% NO/He elegyet használtunk. Az O_2 -TPO mérésnél az O_2 koncentrációjának változását követtük nyomon, míg az NO-TPO kísérletekben az NO, illetve a reakcióban keletkező N_2O és N_2 koncentrációját mértük.

Hőmérséklet-programozott H_2 -fejlődés (TPHE)

Az $In^0/H-M$ keveréket előkezelés nélkül $30\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ N_2 gázáramban fűtöttük fel $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ sebességgel változó, $400\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$ hőmérsékletig átáramlásos mikroreaktorban, miközben a képződő H_2 koncentrációját tömegspektrométerrel mértük a reaktorból távozó gázelegyen. A kísérletet 0,6 % H_2O/N_2 gázáramban is elvégeztük. A gázelegyet úgy kaptuk, hogy az N_2 gázt $0\text{ }^\circ\text{C}$ hőmérsékletű desztillált vizes telítőn vezettük át. Mivel ezekben a kísérletekben a H_2 -fejlődés az indium oxidációjával jár együtt, a TPHE a TPO reakciók egy fajtájának tekinthető.

4.3.2. Katalitikus mérések

Átáramlásos mikroreaktorba 100 mg $250\text{--}500\text{ }\mu\text{m}$ szemcseméretű katalizátort helyeztünk. A katalitikus kísérletek előtt a mintát $30\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ sebességű 10,2% O_2/He áramban kezeltük

elő oly módon, hogy $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sebességgel $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ hőmérsékletre fűtöttük, és 1 órán keresztül ezen a hőmérsékleten tartottuk. Ezt követően $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on héliummal öblítettük, majd ugyancsak hélium áramban $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ra hűtöttük a katalizátort. A katalitikus méréseket $300\text{--}600\text{ }^{\circ}\text{C}$ hőmérséklettartományban, háromféle reakcióeleggyel hajtottuk végre:

- a) 4000 ppm NO , 4000 ppm CH_4 , $2,0\text{ \% O}_2$ héliumban (NO-SCR reakció),
- b) 4000 ppm CH_4 , $2,0\text{ \% O}_2$ héliumban (metán égése, az NO-SCR reakció lehetséges mellékreakciója),
- c) 4000 ppm NO , $2,0\text{ \% O}_2$ héliumban (NO-COX reakció).

A fenti gázelegyeket a továbbiakban röviden NO/CH₄/O₂ (a), CH₄/O₂ (b), illetve NO/O₂ (c) gázelegyként jelöljük. A kísérleteket minden esetben $100\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ áramlási sebességgel végeztük, ami a bemért minta tömegéből (100 mg) és térfogati sűrűségéből ($\sim 0,5\text{ g cm}^{-3}$) adódóan $\text{GHSV} \approx 30000\text{ h}^{-1}$ térsebességet jelent.

A reakcióelegy NO és O₂ koncentrációját és a térsebességet úgy választottuk, hogy a gyakorlati erőműi füstgázkibocsátás értékeihez közeli legyen. A kiindulási elegybe a 4. egyenlet szerinti sztöchiometriához képest kétszeres mennyiségű metánt kevertünk azért, hogy a metán és oxigén között esetlegesen lejátszódó mellékreakció miatt csökkenő metánkoncentráció ne szabjon korai korlátot a főreakciónak.

A reaktorból távozó gázelegyet folyamatosan „on line” tömegspektrométerrel (VG ProLab, Fisher Scientific) elemeztük. A gázelegy összetevőinek egyidejű elemzését GasWorks kvantitatív elemző programmal végeztük. A készülék kalibrálásához az összetevőket ismert koncentrációban tartalmazó gázelegyeket használtunk.

Jelentős mennyiségű szén-monoxid termék keletkezése a viszonylag nagy O₂ koncentráció miatt nem várható, azonban a kis koncentrációban esetleg keletkező CO miatt, amely legnagyobb intenzitással az $m/z = 28$ tömegszámánál ad MS jelet, és ezzel az analízismátrix alapján a számított N₂ koncentrációt torzíja leginkább, a teljes NO konverziót és az N₂-vé alakult NO arányt a következő képletekkel számoltuk:

$$X_{\text{NO}} = \frac{[\text{NO}]^0 - [\text{NO}]}{[\text{NO}]^0} \cdot 100\% ; \quad (23)$$

$$X_{\text{NO} \rightarrow \text{N}_2} = \frac{[\text{NO}]^0 - [\text{NO}] - [\text{NO}_2] - 2[\text{N}_2\text{O}]}{[\text{NO}]^0} \cdot 100\% . \quad (24)$$

A fenti 23-24. egyenlet alapján az N₂-szelektivitás:

$$S_{N_2} = X_{NO \rightarrow N_2} / X_{NO} \quad (25)$$

A metán konverziót az alábbi képlettel számítottuk:

$$X_{CH_4} = \frac{[CH_4]^0 - [CH_4]}{[CH_4]^0} \cdot 100\% ; \quad (26)$$

A 4. egyenlet alapján a főreakcióban fogyott metánra a konverzió az alábbi egyenlettel számítható:

$$X_{CH_4/SCR} = X_{NO \rightarrow N_2} / 2 \quad (27)$$

A CH₄-szelektivitás a fenti egyenletek alapján pedig:

$$S_{CH_4/SCR} = X_{CH_4/SCR} / X_{CH_4} \quad (28)$$

Az NO oxidációjával NO₂-vé alakult NO arányát az alábbi képlet szerint számoltuk:

$$X_{NO \rightarrow NO_2} = \frac{[NO_2]}{[NO]^0} \cdot 100\% . \quad (29)$$

Analízis módszerünkben CO keletkezésére utaló jel, ha az analízismátrixszal számolt N₂ koncentráció nagyobb, mint az $[N_2] = ([NO]^0 - [NO] - [NO_2] - 2[N_2O]) / 2$ képlettel számolt érték. Jelentős mennyiségű CO keletkezésére utaló jelet egyik kísérletünkönél sem tapasztaltunk.

Az 5.2.3.2. fejezetben és a 23. ábrán bemutatott katalitikus kísérletben 100-100 mg Co^{SSR}, H-ZSM-5 és In, H-ZSM-5 mintát használtunk vagy egymásföle rétegezve és a két réteget egymástól kevés kvarcgyapottal elválasztva, vagy a 250-500 µm méretű szemcsék keverékéből egy katalizátorágyat alkotva. Ezekben a kísérletekben a 200 mg tömegű teljes katalizátorágy azonos mennyiségben tartalmazta a fémkomponenseket, mint 100 mg kétfémes

In,Co^{SSR},H-ZSM-5 vagy Co^{SSR},In,H-ZSM-5 minta. Amikor a Co^{SSR},H-ZSM-5 és In,H-ZSM-5 mintákat elkülönítve és egymás fölé rétegezve vizsgáltuk, a reakcióelegy először a Co^{SSR},H-ZSM-5, majd az In,H-ZSM-5 mintán haladt keresztül.

4.3.3. In situ, operando DRIFT vizsgálatok

A katalizátor felületén kialakult képződményeket az NO-COX és NO-SCR reakcióban diffúz reflexiós Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópiával (DRIFTS) vizsgáltuk. A kísérletekhez COLLECTORTM II diffúz reflexiós tükörrendszerrel és magas hőmérsékleten, nagy nyomáson is alkalmazható DRIFT spektroszkópiai reaktorcellával (Spectra-Tech, Inc.) felszerelt Nicolet 5PC spektrométert használtunk. A reaktánsok és reakciótermékek koncentrációját folyamatosan elemeztük „on line” tömegspektrométerrel. Az MS analízismódszer a katalitikus méréseknél (4.3.2. fejezet) leírttal megegyezik. A cella mintatartójába közelítőleg 20 mg por alakú mintát töltöttünk. A kísérletek előtt a mintát 30 cm³ min⁻¹ 10,2% O₂/He gázáramban 10 °C min⁻¹ sebességgel 500 °C-ig fűtöttük, majd 1 órán keresztül ezen a hőmérsékleten tartottuk, ezután héliummal öblítettük, s végül ugyancsak héliumban 300 °C-ra hűtöttük. Lehűtés közben minden hőmérsékleten, amelyen később a katalizátort vizsgálni kívántuk, hélium áramban ún. háttérspektrumot vettünk fel a mintáról. Ezt a spektrumot vontuk ki a reakcióeleggyel érintkeztetett katalizátoron azonos hőmérsékleten felvett spektrumból, és az így kapott különbségspektrumokat elemeztük. A különbségspektrumon látható pozitív sávok a reakcióelegy és a katalizátor érintkezésekor újonnan kialakult, míg a negatív sávok az elreagált felületi képződményekhez tartoznak. Az aktivált katalizátort NO/O₂, NO/CH₄/O₂ (koncentrációk a 4.3.2. fejezetben leírtak szerint), illetve adott esetben 4000 ppm NO/He vagy 2,0% O₂/He eleggyel érintkeztettük 300-500 °C közötti hőmérsékleten. Amikor a gázelegy egyik összetevője kivételének vagy egy új összetevő hozzáadásának hatását vizsgáltuk a katalizátoron, a hélium koncentrációját úgy változtattuk, hogy a többi összetevő koncentrációja változatlan maradjon. A kísérleti berendezés lehetővé tette a hirtelen váltást a különböző gázelegyek között. Az újonnan beállított gázelegynek megfelelő koncentrációviszonyok közelítőleg 5-8 perc alatt alakultak ki a rendszerben, és az új gázelegyhez tartozó állandósult állapot a katalizátoron 5-30 perc alatt alakult ki.

Operando H₂-TPR/DRIFT vizsgálat

A DRIFT cellába ~12 mg por alakú mintát helyeztünk, 15 cm³ min⁻¹ 2% H₂/N₂ gázeleggyel érintkeztettük szobahőmérsékleten, majd 10 °C min⁻¹ sebességgel emeltük a hőmérsékletet 600 °C-ig. Fűtés közben 2,5 percenként spektrumot vettünk fel a mintáról, miközben a cellán áthaladt gáz H₂ és H₂O koncentrációját tömegspektrométerrel elemeztük.

4.3.4. Röntgen diffrakció (XRD) vizsgálatok

Az XRD vizsgálatokat Philips PW 1810/1870 diffraktométerrel végeztük, amely Anton Parr kamrával, Ni szűrővel, és Cu K_α röntgen-sugárforrással volt felszerelve. A vizsgált mintákat szabályozott gázatmoszférában, a kívánt hőmérsékleten *in situ* kezeltük elő. A minták XRD spektrumát lehűtést követően szobahőmérsékleten vettük föl.

4.3.5. Atomabszorpció (AAS) vizsgálatok

A kobalt tartalmú mintákat 95 °C-on tömény HF és HCl hozzáadásával tártuk fel. A kapott oldat kobalt koncentrációját atomabszorpció spektroszkópiával határoztuk meg Varian SpectrAA – 20 típusú spektrofotométerrel.

5. EREDMÉNYEK

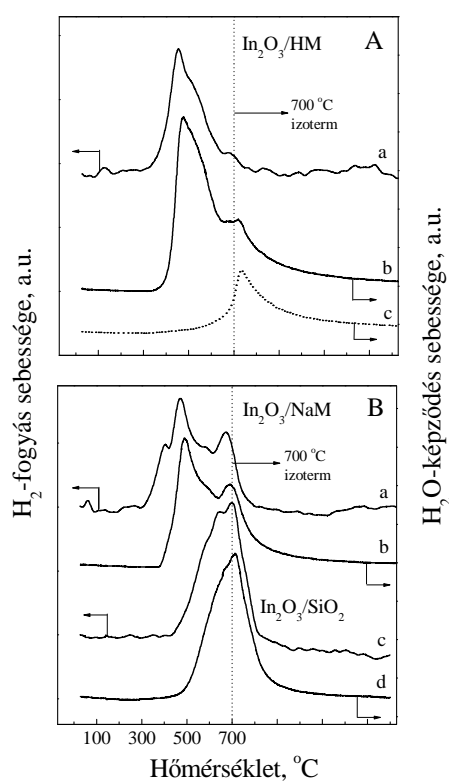
5.1. INDIUM TARTALMÚ ZEOLITOK ELŐÁLLÍTÁSA ÉS JELLEMZÉSE

5.1.1. $\text{In}_2\text{O}_3/\text{H-M}$, $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Na-M}$ és $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ keverék hőmérséklet-programozott redukciója

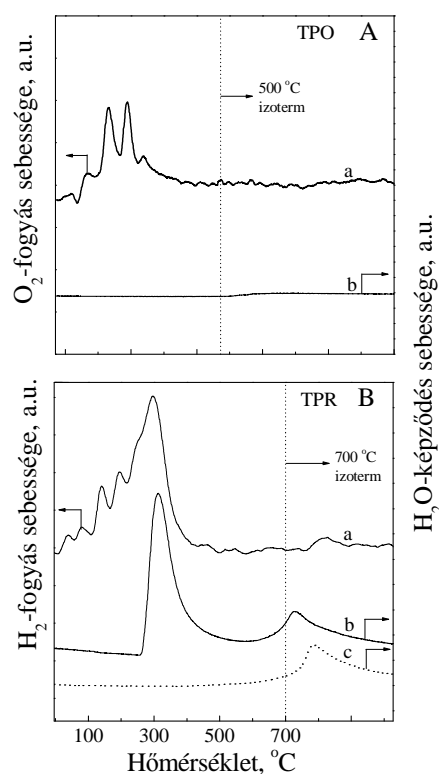
Az $\text{In}_2\text{O}_3/\text{H-M}$, $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Na-M}$ és $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ keverékek H_2 -TPR görbái a 2. ábrán láthatók. A görbék a H_2 -fogyás sebességét, illetve a reakcióban keletkező víz képződési sebességét mutatják. Az $\text{In}_2\text{O}_3/\text{H-M}$ és $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Na-M}$ mintáknál a vízképződés körülbelül 50 °C-kal magasabb hőmérsékleten kezdődik a H_2 -fogyás kezdeti hőmérsékleténél. Ez azzal magyarázható, hogy a víz a zeolit pórusaiban erősen adszorbeálódik, emiatt kissé magasabb hőmérsékleten, a deszorpció hőmérsékletén kezd megjelenni a kilépő gázáramban. Az összetartozó H_2 -fogyási és H_2O -képződési görbék alakja nagyon hasonló. Az egyetlen jelentős különbség a 700 °C felett megjelenő, vízképződésre utaló csúcs az $\text{In}_2\text{O}_3/\text{H-M}$ mintánál, amelyet azonban egyidejű H_2 -fogyás nem kísér (2.A ábra a, b). Hasonló vízképződést azonos kísérleti körülmények között a H-M mintán is megfigyeltünk (2.A ábra, c görbe), amiből arra lehet következtetni, hogy magas hőmérsékleten a víz megjelenése a H-zeolit dehidroxileződéséhez köthető. Fontos megjegyezni, hogy az $\text{In}_2\text{O}_3/\text{mordenit}$ keverékek redukálódása 350 °C körül kezdődik, függetlenül a mordenit váz töltést kompenzáló kationjainak minőségétől (2.A a és 2.B a görbe). A redukció kezdeti hőmérséklete körülbelül 80 °C-kal magasabb, ha a hordozó egy kis fajlagos felületű SiO_2 (2.B ábra, c). Említésre érdemes, hogy a redukció során a H-M-et tartalmazó keverék fehér maradt, míg az Na-M-t vagy SiO_2 -t tartalmazó keverékek enyhén szürke színűek lettek, amiből fém indium keletkezésére következtethetünk.

Az egyes görbék alatti területekből a korábban meghatározott kalibrációs értékekkel kiszámítottuk a redukció során fogyott összes H_2 és keletkezett összes H_2O mennyiségét, amelyeket a minták In tartalmára vonatkoztattunk (3. táblázat). Az $\text{In}_2\text{O}_3/\text{H-M}$ mintánál kapott víz mennyiségét korrigáltuk azzal a vízmennyiséggel, ami valószínűleg a termikus dehidroxileződés miatt keletkezett. Korrekcióként a H-M mintából azonos körülmények között felszabaduló vízmennyiség kétharmad részével számoltunk, mivel a 8. egyenlet alapján az indiummal ioncserélt mintában csak kétharmad annyi hidroxilcsoport van. Az $\text{In}_2\text{O}_3/\text{H-M}$ mintánál kapott H/In és $\text{H}_2\text{O}/\text{In}$ értékek jó egyezést mutatnak a 8. egyenlet szerinti

sztoichiometriának megfelelő 2,0 és 1,5 értékekkel. Az $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Na-M}$ mintára a 11. egyenlethől következő $\text{H}/\text{In}=3,0$, ill. $\text{H}_2\text{O}/\text{In}=1,5$ értékekhez közeli értékeket mértünk. Ugyancsak a számítottal jól egyező értékeket mértünk az $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ keverékre is, bár a H_2 -TPR csúcs helye és alakja valamelyest más, mint amelyet a zeolit mintákra kaptunk (2.B ábra, c,d).



2. ábra (A): $\text{In}_2\text{O}_3/\text{H-M}$, (B): $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Na-M}$ és $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ H_2 -TPR görbái. Folytonos görbék (a) és (c): a H_2 -fogyás sebessége, (b) és (d): H_2O -keletkezés sebessége a hőmérséklet függvényében. Pontozott görbe (c): azonos körülmények között a H-M mintán végzett mérés. A mintákat átáramlós mikroreaktorban 10% O_2/He áramban 450 °C-on 1 órán át kezeltük elő, majd He áramban szobahőmérsékletre hűtöttük. A TPR kísérletekben 30 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ 2 % H_2/N_2 áramot és 10 °C min^{-1} fűtési sebességet alkalmaztunk. A függőleges pontozott vonal a 700 °C-os izoterm szakasz kezdetét jelöli.



3. ábra RSSIE reakcióban előállított In,H-M minta (A): O_2 -TPO, majd az ezt követően mért (B): H_2 -TPR görbéje. Az (a) görbék az O_2 -fogyás (A) illetve H_2 -fogyás (B), a (b,c) görbék a H_2O -keletkezés sebességét mutatják. A TPO mérést 30 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ 10 % O_2/He áramban és 10 °C min^{-1} felfűtési sebességgel végeztük 500 °C-ig. A TPR mérést 30 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ 2 % H_2/N_2 áramban és 10 °C min^{-1} felfűtési sebességgel hajtottuk végre 700 °C-ig. A függőleges pontozott vonal az 500, ill. 700 °C-os izoterm szakasz kezdetét jelöli.

3. táblázat. A H₂-TPR mérésekből meghatározott H/In és H₂O/In molarányok.

Minta	H/In ^a	H ₂ O/In ^a
In ₂ O ₃ /H-M	1.97	1.53 ^b
In ₂ O ₃ /Na-M	2.95	1.70
In ₂ O ₃ /SiO ₂	3.0	1.50
In,H-M ^c	1.88	0.91

^a A 2. illetve a 3.B ábrán bemutatott mérésekből számított molarányok. ^b A magas hőmérsékletű dehidroxileződés miatti vízvesztéssel korrigált érték. ^c RSSIE-vel előállított, majd 500 °C-on oxidált (O₂-TPO mérés) minta hidrogénes redukálásának eredményei.

Az eredmények arra engednek következtetni, hogy a zeolit Brønsted savas centrumai nem játszanak szerepet az RSSIE folyamat H₂-fogyással járó első lépésében. A Brønsted savas centrumoknak a második lépésben lehet szerepe, amikor az első lépésben keletkezett indium tartalmú képződmény kationként stabilizálódik. Ugyanakkor Brønsted savas centrumok nélkül a második, stabilizáló lépés nem tud végbemenni, és a H₂-t fogyasztó redukációs folyamat fém indium (In⁰) keletkezéséig folytatódik.

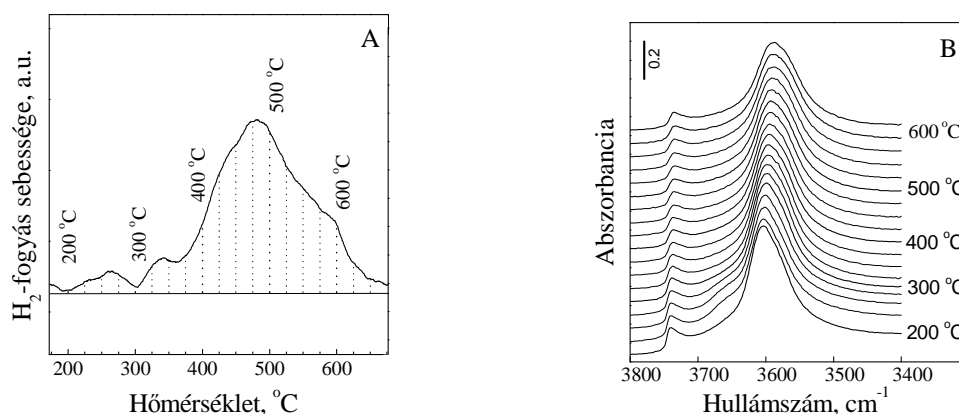
A 3.A ábrán bemutatott O₂-TPO görbén látszik, hogy az RSSIE módszerrel előállított In,H-mordenitben az ioncsere során kialakított In centrumok (In⁺) oxidációja O₂-vel már 100 °C alatt elkezdődik. Az ezt követő H₂-TPR kísérletben a redukció szintén 100 °C alatti hőmérsékleten indul (3.B ábra), és maximális sebességét 300 °C körül éri el. Ez a jellemző hőmérséklet több mint 100 °C-kal alacsonyabb, mint az In₂O₃/H-M rendszer redukációjánál megfigyelt hőmérséklet (2.A ábra). Ugyanakkor a H/In és H₂O/In értékekből látható, hogy az indium atomok számával megegyező számú oxigén atom vesz részt a reakcióban (3.táblázat, 4.sor).

5.1.2. Az In₂O₃/H-mordenit keverékben lejátszódó redukatív (RSSIE) és autoreduktív (ARSSIE) szilárd fázisú ioncsere

A szilárd fázisú redukatív ioncsere során a H-zeolit Brønsted savas centrumai In⁺ ionokra cserélődnek (8. egyenlet). A rácsoxigénekhez kötődő hidrogénionok az infravörös spektrumban a zeolit szerkezetétől függően 3600 cm⁻¹ hullámszám körül jellemző ν_{OH} vegyértékrezgés-sávot adnak, és így az ioncsere folyamatban bekövetkező

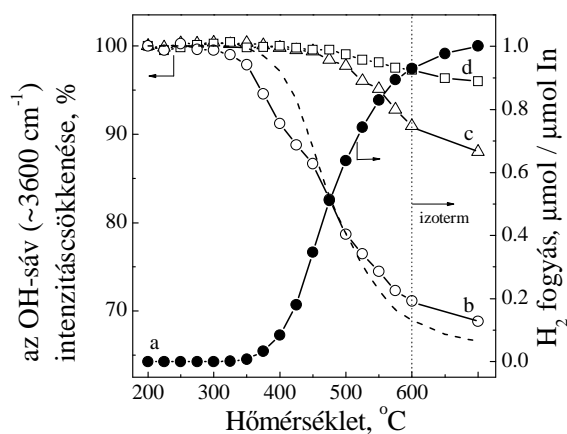
koncentrációcsökkenésüket infravörös spektroszkópiai módszerrel jól nyomon tudjuk követni.

A H_2 -TPR/MS és az operando DRIFTS módszerek összekapcsolásával (3. ábra) az RSSIE reakció során fogyott H_2 mennyiségét és a zeolitban a Brønsted savas centrumok koncentrációjának csökkenését az ioncsere folyamán egyidejűleg tudtuk nyomon követni.

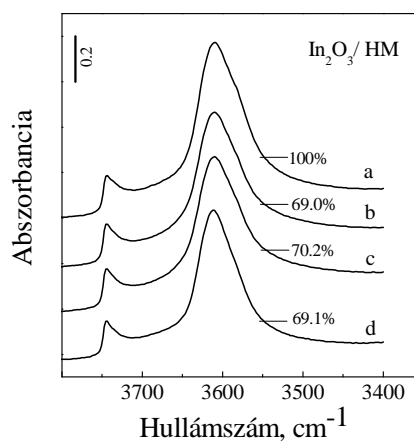


4. ábra Operando H_2 -TPR/DRIFTS/MS kísérlet. (A) $In_2O_3/H-M$ keverék H_2 -TPR görbéje. (B) A ν_{OH} vegyértékrezgés-tartomány különböző hőmérsékleten fölvelt DRIFT spektruma. A kísérlet körülményei azonosak a 2. ábránál leírtakkal, kivéve, hogy átáramlásos mikroreaktorként a fűthető DRIFT cella szolgált.

Az $In_2O_3/H-M$ minta redukálódása 350 °C körül kezdődik (4.A ábra), és a H-mordenit 3610 cm^{-1} hullámszámnál megjelenő ν_{OH} sáv intenzitásának egyidejű csökkenését eredményezi (4.B ábra). Az 5. ábra ugyanebben a kísérletben a H_2/In értékkel kifejezett H_2 -fogyást (a) , illetve a ν_{OH} sáv integrált abszorbancia értékét (b-d) mutatja a kezdeti értékre normálva és százalékban kifejezve a hőmérséklet függvényében. Az eredményekből egyértelműen látszik, hogy a zeolit Brønsted-savas centrumai a 8. egyenletnek megfelelően részt vesznek a folyamatban. Ha a gázáramban nincs jelen H_2 , dehidroxileződés, és így ν_{OH} sávintenzitás csökkenés csak 500 °C fölött játszódik le (5. ábra, c). Tehát a zeolitban a Brønsted-savas centrumok fogyásáért 500 °C alatt csak az RSSIE folyamat lehet felelős. A redukációs kísérlet végén az OH-sáv intenzitás csökkenése 31,2 % volt (5. ábra, b), ami közel megfelel a minta 33%-os In/Al_F arányának és a 8. egyenlet szerinti sztöchiometriának.



5. ábra Az RSSIE és az ARSSIE folyamat jellemzése operando H_2 -TPR/DRIFTS/MS technikával. Az In_2O_3 /H-M keverék H_2 -fogyasztása (a) és a H-M dehidroxileződésének mértéke (b) a 3. ábrán bemutatott kísérlet során. A szaggatott vonal a dehidroxileződés számított mértéke az (a) görbe és a 8. egyenlet alapján. Az In_2O_3 /H-M (c) és H-M (d) dehidroxileződése N_2 áramban. A különböző hőmérsékleten kapott dehidroxileződés mértékeként a Brønsted savas centrumok ν_{OH} -sávjának integrált abszorbancia értékét a sáv 200 °C-on kapott integrált abszorbancia értékéhez viszonyítva adtuk meg. A kísérlet körülményei a 2. és 4. ábránál leírtakkal megegyeznek.



6. ábra Az In_2O_3 /NH₄-M keverék alábbi előkezelési lépések után felvett DRIFT spektrumának ν_{OH} -tartománya: (a) 10 % O_2 /He áram, 450 °C, 1 h, (b) H_2 áram, 500 °C, 1 h, (c) 10 % O_2 /He áram, 400 °C, 1 h, (d) 2 % H_2 / N_2 áram, 500 °C, 1 h. A spektrumok felvétele előtt a mintát minden egyes kezelés után He áramban szobahőmérsékletre hűtöttük. A kezelés eredményeként kapott minta: (a) In_2O_3 /H-M, (b) In,H-M, az RSSIE terméke, (c) az In,H-M minta 2e-os oxidáció után, (d) a c minta 2e-os redukció után. Az ábrán a sávok integrált abszorbancia értékeit az (a) spektrumnál kapott érték százalékában adjuk meg.

Az 5. ábra szaggatott görbéje mutatja azt a számított OH-sáv intenzitást, ami a mért H_2 -fogyásnak a 8. egyenlet sztöchiometriája szerint megfelel. A számított és a mért görbe jól egyezik egymással a körülbelül 400 °C feletti hőmérsékleteken. Ennél alacsonyabb hőmérsékleten a mért OH-sáv intenzitás alacsonyabb, mint ami a mért H_2 -fogyás alapján várható lenne. Ennek valószínű oka, hogy az In_2O_3 redukciójakor a H^+/In^+ ioncserén kívül az OH-sáv intenzitását a redukcióban keletkező és az alacsonyabb hőmérsékleteknél a savas hidroxilcsoportok egy részéhez H-kötéssel kötődő víz is csökkenti. Ekkor a vízmolekulával H-hidas kölcsönhatásban lévő hidroxilcsoport sávja az eredeti hullámszámtól (3610 cm^{-1}) jelentős mértékben eltolódva ún. ABC triádként jelenik meg 2900 , 2400 és 1700 cm^{-1} hullámszám körüli széles sávok formájában [89]. Ezek a sávok körülbelül 400 °C felett

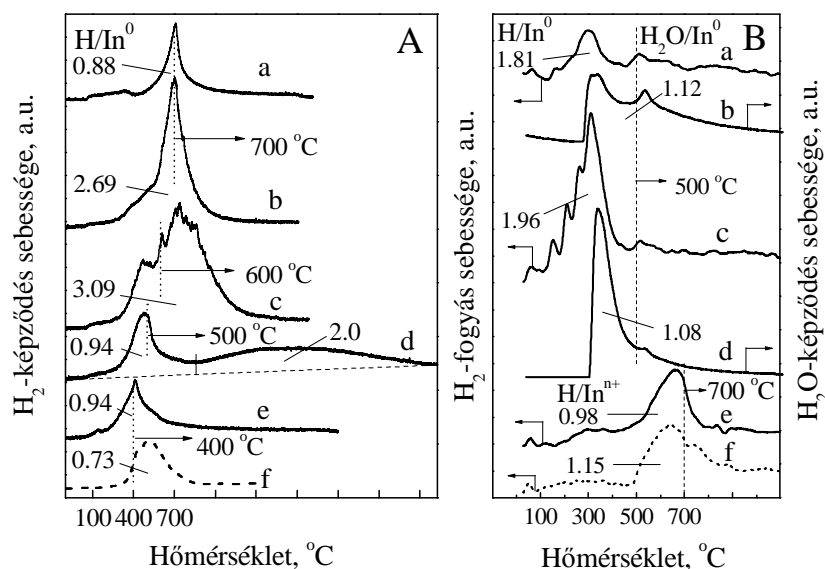
gyakorlatilag eltűntek, ahol már a zeolithoz kötődő víz mennyisége elhanyagolhatóvá válik (ez a tartomány az ábrán nem látható). Inert gázáramban a zeolit protonok kicserélődése indium kationra 500 °C felett is csak viszonylag kis mértékben megy végbe (5. ábra, c). Az ekkor lejátszódó ioncsere tényleges mértékét jó közelítéssel alulról becsülhetjük az inert gázban In_2O_3 jelenlétében és In_2O_3 nélkül tapasztalható OH-sáv intenzitás csökkenés különbségével. (5. ábra, c-d). A H-M minta 3610 cm^{-1} hullámszámnál megjelenő sávjának integrált abszorbancia értéke inert gázáramos felfűtéskor kevesebb, mint 5%-kal csökkent, míg ez a csökkenés az $\text{In}_2\text{O}_3/\text{H-M}$ mintán körülbelül 12%. Tehát az utóbbi mintában az OH-csoportok legkevesebb 7%-a vesz részt az ioncsere folyamatban. Az ioncsere során tömegspektrométerrel O_2 és H_2O terméket mutattunk ki, ami jelzi, hogy ekkor az In_2O_3 autoredukciójának jelentős szerepe kell, hogy legyen a zeolit belsejébe jutó indium tartalmú képződmény kialakításában. Ezt a folyamatot a szakirodalom autoreduktív szilárd fázisú ioncserének (ARSSIE) nevezi, amely az alábbi (30) egyenlettel írható le [90]:



Amint azt a fentiekben bemutattuk, az RSSIE folyamat eredményeképpen kapott In,H-M minta O_2 -vel oxidálható és H_2 -vel redukálható (3. ábra). A 6. ábra mutatja, hogy az indium oxidációs állapotának változása nem befolyásolja a zeolit OH-sávjának intenzitását, vagyis az oxidáláskor kapott kompenzáló kation bruttó töltése is +1 marad (8. egyenlet).

5.1.3. Az $\text{In}^0/\text{H-M}$ keverékben lejátszódó oxidatív szilárd fázisú ioncsere (OSSIE)

Az RSSIE mechanizmusának jobb megértését nagyban segítette, hogy megvizsgáltuk az $\text{In}^0/\text{H-M}$ keverékben lejátszódó folyamatokat is. A fém indium és H-zeolit között végbemenő szilárd fázisú reakciót hőmérséklet-programozott hidrogénfejlődési (TPHE) kísérletekkel vizsgáltuk. A kísérleteket száraz vagy nedves gázáramban hajtottuk végre (7.A ábra).



7. ábra (A) Az In⁰/H-M keverék (Al/In=3) hőmérséklet-programozott H₂-fejlődés görbéi. A keveréket 30 cm³ min⁻¹ (a) N₂, vagy (b)-(f) 0,6% H₂O/N₂ áramban fűtöttük fel a függőleges pontozott vonallal jelölt hőmérsékletig, majd a kísérletet izoterm körülmények között folytattuk, amíg a görbe visszatért az alapvonalra. Az (f) görbe In⁰/SiO₂ keverékre vonatkozik. (B) Az (a, b) görbék az A(d), az (e) görbe az A(e) kísérletben kapott minta H₂-TPR görbéi. A (c, d) görbe a B (a,b) H₂-TPR kísérlet után 500 °C-on 10 % O₂/He áramban visszaoxidált minta H₂-TPR görbéi. Az (f) görbe a kiindulási, In⁰-t és InO_x-et is tartalmazó In⁰/H-M keverék előkezelés nélküli H₂-TPR görbéje. A H₂-TPR kísérletek körülményei azonosak a 2. ábránál leírtakkal. Az ábrán feltüntetett értékek (H₂-fejlődés vagy fogyás) a kiindulási keverékben lévő In⁰-ra illetve Inⁿ⁺ mennyiségére vonatkoztattak.

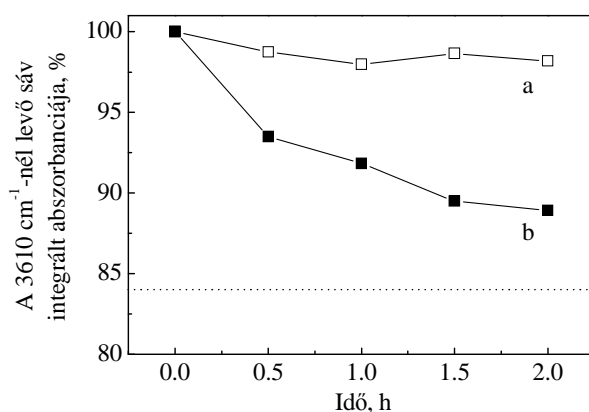
Ismert, hogy bizonyos fémek, például Ag, Zn, Cd OSSIE reakcióban reagálnak a H-zeolitok Brønsted savas centrumaival, oxidálódnak és ioncsere pozícióba kerülnek, miközben hidrogén fejlődik [48, 91] (7. egyenlet). Az In⁰/H-M keverék inert gázban végzett programozott felfűtésekor azonban hidrogénfejlődés csak abban a két hőmérséklet-tartományban tapasztalható (7.A ábra, a), ahol a zeolit az ioncsere folyamatoktól függetlenül vizet veszít. Kis sebességű hidrogénfejlődés (AH, alacsony hőmérsékletű csúcs) látható 100 és 400 °C között, ahol az adszorbeált vizet veszti el a zeolit. Ezen kívül 600 °C felett fejlődik nagy sebességgel hidrogén (MH, magas hőmérsékletű csúcs), ahol a zeolit dehidroxileződés következtében veszít vizet (2.A ábra, c). A víz a fém indiumot magas hőmérsékleten erősen savas hordozó jelenléte nélkül is képes oxidálni. Ezt bizonyítja az In⁰/SiO₂ keverék nedves N₂ áramban fölvetett TPHE görbéje (7.A ábra, f). Az In⁰/H-M keveréket száraz N₂ áramban felfűtve a két fent említett okból keletkező víz hasonlóan indukálhat H₂ fejlődést.

Nedves inert gázáramban fűtve az $\text{In}^0/\text{H-M}$ keveréket a H_2 -fejlődés alacsonyabb hőmérsékleten kezdődött és nagyobb mértékű volt, mint száraz gázáramban (7.A ábra, b). A b-e görbék felvételekor a programozott fűtést eltérő hőmérsékleteken állítottuk meg. Az izoterm szakasz előtt addig tartott, amíg a TPHE görbe vissza nem tért az alapvonalra. A 7.A ábra c görbéje sejteti, hogy két folyamatot lehet megkülönböztetni. Az első folyamat $300\text{ }^\circ\text{C}$ körüli hőmérsékleten indul el, a második folyamat pedig főként a $600\text{ }^\circ\text{C}$ -os izoterm szakasz alatt játszódik le. Ha a TPHE kísérlet izoterm szakasza $500\text{ }^\circ\text{C}$ -tól kezdődött, akkor tökéletesen szétváló alacsony hőmérsékletű (AH) és magas hőmérsékletű (MH) csúcsot kaptunk (7.A ábra d). Az MH H_2 -fejlődés lassabb folyamat, ezt jelzi az elnyúló, széles sáv. Ha a hőmérsékletet $400\text{ }^\circ\text{C}$ fölé nem emeltük, akkor az MH H_2 -fejlődési folyamat nem játszódott le (7.A ábra, e). Az MH folyamatban fejlődött H_2 mennyisége körülbelül kétszerese volt az AH folyamatban keletkezett mennyiségnek (7.A ábra, d). A 7. A ábrán feltüntetett H/In^0 értékek a fejlődött H_2 és a kísérlet elején a mintában található In^0 anyagmennyiségének az arányai. Röntgendiffrakciós (XRD) méréssel kimutattuk, hogy az $\text{In}^0/\text{H-M}$ keverék összeörlésekor az In^0 egy része mechanokémiai oxidációval InO_x képződménnyé alakult (lásd alább). Ez a kiinduláskor InO_x formában lévő indium nem szerepel a H/In^0 arány számításakor a nevezőben. A nedves inert gázáramban keletkező H_2 mennyisége közelítőleg egy 1 elektronos és egy 2 elektronos oxidációs folyamatot jelez az alacsony, illetve a magas hőmérsékletű tartományban, azaz az AH H_2 -fejlődés során $\text{In}^0 \rightarrow \text{In(I)}$, míg az MH H_2 -fejlődés során $\text{In(I)} \rightarrow \text{In(III)}$ átmenet feltételezhető.

Az $\text{In}^0/\text{H-M}$ keveréken végzett H_2 -TPR kísérlet során a 7.B ábra f görbét kaptuk. Ez a görbe is bizonyítja, hogy már az $\text{In}^0/\text{H-M}$ keverék összeörlésekor az In^0 egy része mechanokémiai oxidációval InO_x képződménnyé alakult. Minden, a kiindulási $\text{In}^0/\text{H-M}$ keverékben oxidos formában (InO_x) jelen lévő indium átlagosan egy 1 elektronos redukciós folyamaton megy át az $500\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$ tartományban, de $500\text{ }^\circ\text{C}$ alatti hőmérsékleten nem redukálódik.

A 7.B ábrán az a-b jelű H_2 -TPR görbéket az $\text{In}^0/\text{H-M}$ mintán nedves inert gázban $500\text{ }^\circ\text{C}$ -ig végzett TPHE mérés után kapott mintán mértük (7.A ábra, d). A mintát e redukciós kísérlet után $500\text{ }^\circ\text{C}$ -on O_2 áramban oxidáltuk, majd újabb H_2 -TPR mérésnek vetettük alá (7.B ábra, c-d). A H_2 -fogyást és H_2O -képződést H/In^0 illetve $\text{H}_2\text{O}/\text{In}^0$ aránnyal fejeztük ki, azaz csak a kiindulási $\text{In}^0/\text{H-M}$ keverékben fémként jelen lévő indiumra vonatkoztattuk őket. A nehezen redukálható InO_x képződményeket úgy tekintjük, mint ami a kísérletben alkalmazott hőmérséklettartományban $500\text{ }^\circ\text{C}$ alatt nem redukálódik. Mindkét redukciós kísérletben (7.B ábra a,c) az az indium-mennyiség, ami az $\text{In}^0/\text{H-M}$ keverékben a vízgőzös

kezelés előtt fémként volt jelen, egy indium atomra számítva közelítően 2 elektronnal redukálódott. A 7.B ábra a-b görbéinél valamivel több H_2O keletkezett, mint ami a felhasznált hidrogénnel ekvivalens lenne. Ennek valószínű oka a magas hőmérsékletű dehidroxileződés (2. ábra és 3. táblázat) keletkező víz. A H_2 fogyás, ($\text{H}/\text{In}^0=1.81$, 7.B ábra, a) közel megegyezik az 500 °C-on nedves N_2 áramban kapott hidrogénfejlődéssel ($\text{H}/\text{In}^0=1.9$, 7.A ábra, d).



8. ábra A H-M (a) és az $\text{In}^0/\text{H-M}$ minta Brønsted savas centrumaihoz tartozó ν_{OH} sáv integrált abszorbanája értékének változása az idő függvényében 500 °C-on $30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ 0,6% $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ áramban végzett kezeléskor. A pontozott vonal jelzi a minta In^0 tartalma alapján elérhető csökkenést.

Az ioncsere lejárásának igazolására a H-M mintát és az $\text{In}^0/\text{H-M}$ keveréket nedves N_2 áramban 2 órán át 500 °C-on tartottuk, miközben a ν_{OH} sáv intenzitásának változását *in situ* DRIFT spektroszkópiával mértük. A H-M mintában a dehidroxileződés elhanyagolható mértékű (8. ábra, a), míg azonos körülmények között az $\text{In}^0/\text{H-M}$ keverékben a Brønsted savas centrumok koncentrációja körülbelül 12%-kal csökkent (8. ábra, b). A 12% csökkenés azt jelzi, hogy az In^0 közelítőleg 75%-a részt vett az OSSIE folyamatban. A 8. ábrán látható pontozott vonal jelzi, hogy 16% dehidroxileződést lehetett volna elérni, ha minden In^0 egy Brønsted savas centrumot helyettesít az ioncsere folyamatban. Miután a kísérletet a nedves N_2 árammal 2 órán keresztül folytattuk, tiszta H_2 áramra váltottuk át. Ekkor ugyan H_2 -fogyást figyeltünk meg, de a ν_{OH} sáv intenzitása már nem változott tovább.

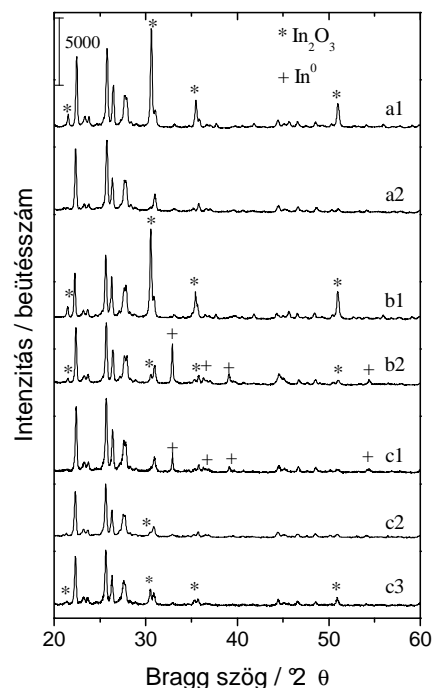
A fenti eredmények azt támasztják alá, hogy a hidrogénes redukálás visszafordította azt az oxidációs állapotbeli változást a mintában, amit a vízgőzös TPHE kísérlet MH csúcsa jelzett. A 7.A ábra d görbéjére vezető kísérletben keletkezett In(III) kationok valószínűleg

zeolitivázon kívüli oxigént hordoznak, amit el lehet távolítani, ha a mintát H_2 -vel redukáljuk. A redukció során nem változhatott az indium tartalmú kation nettó töltése, mivel a hidroxil csoportok koncentrációja változatlan maradt. Az O_2/He áramban visszaoxidált minta H_2 -TPR görbéje hasonló a visszaoxidált RSSIE minta H_2 -TPR görbéjéhez (7.B ábra c,d és 3.B ábra a,b görbéi).

Az előkezelés nélküli és a nedves N_2 áramban $400\text{ }^\circ C$ -ig fűtött $In^0/H-M$ keverékek $500\text{ }^\circ C$ alatti hőmérsékleten nem reagáltak H_2 -vel, $500\text{ }^\circ C$ felett pedig közel azonos mennyiségű H_2 -t fogyasztottak (7.B ábra, e, f). Mint korábban láttuk, az $500\text{ }^\circ C$ feletti H_2 -fogyás a kiindulástól kezdve InO_x formában levő indium redukációjából származik. Ez az eredmény azt valószínűsíti, hogy az $In^0/H-M$ keverék $400\text{ }^\circ C$ -os vízgőzös kezelése során keletkezett In^+ nem redukálódott fém indiummá, hanem a zeolitivázhoz kötődve stabilizálódott. A 7.B ábrán bemutatott H_2 -TPR kísérletekben tehát a nedves inert gázban végzett TPHE reakcióban $400\text{ }^\circ C$ feletti hőmérsékleten kialakult +3-as oxidációs állapotú indium ionok $500\text{ }^\circ C$ alatti hőmérsékleten redukálódhattak In^+ ionokká. Ugyanakkor a TPHE kísérletben kialakult In^+ ionok nem redukálódtak fém indiummá $700\text{ }^\circ C$ -on sem. Az $In^0/H-M$ keverékben az összeörléskor keletkezett InO_x alakulatok $1\text{ e}/In^{n+}$ átmenettel redukálódtak $500\text{--}700\text{ }^\circ C$ között.

5.1.4. A redukatív és oxidatív szilárd fázisú ioncserével előállított minták vizsgálata XRD módszerrel

Az In_2O_3 és a H-mordenit között H_2 áramban végbemenő reakció $500\text{ }^\circ C$ -on az In_2O_3 reflexió teljes eltűnését eredményezi a diffraktogramból (vö. 9. ábra, a1, a2). Eközben a mordenit reflexiók relatív intenzitása csak csekély mértékben változott. Új kristályos fázis képződését nem lehetett észlelni. Az eredmények összhangban vannak azzal, ami az RSSIE reakcióban várható. In^0 fázis megjelenése nem tapasztalható, ami azt támasztja alá, hogy a zeolit az indiumot kation formában stabilizálja.



9. ábra $\text{In}_2\text{O}_3/\text{H-M}$ (a1), $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Na-M}$ (b1), $\text{In}^0/\text{H-M}$ (c1) (Al/In=3) keverékek röntgen diffraktogramjai. Az (a2) és a (b2) diffraktogramokat az (a1) ill. az (a2) keverék redukív kezelése (H_2 áram, $500\text{ }^\circ\text{C}$, 1h) után vettük föl. A (c2) és (c3) diffraktogramokat a 7.A ábrán látható „e” kísérletben ($0,6\% \text{ H}_2\text{O}/\text{N}_2$, $400\text{ }^\circ\text{C}$) ill. a 7.A ábrán látható „d” kísérletben ($0,6\% \text{ H}_2\text{O}/\text{N}_2$, $500\text{ }^\circ\text{C}$) kapott mintán vettük föl. A méréseket szobahőmérsékleten végeztük.

Az $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Na-M}$ keverék diffraktogramja a H_2 -vel végzett redukció előtt és után a 9. ábrán látható (b1, b2). A redukált minta szürkés színéből fém indium keletkezésére következtettünk, amit az XRD mérések igazoltak is. A magas hőmérsékletű redukciókor keletkezett fém indium az alacsony olvadáspontja révén ($157\text{ }^\circ\text{C}$) olvadék, azonban a szobahőmérsékleten, ahol az XRD méréseket végeztük szilárd kristályos fázist tud alkotni. Az In_2O_3 Debay-Scherrer módszer alapján meghatározott átlagos szemcsemérete a kiindulási mechanikai keverékben $\sim 0,2\text{ }\mu\text{m}$. Az $550\text{ }^\circ\text{C}$ -os redukálás során keletkezett fém indium átlagos szemcsemérete $\sim 1\text{ }\mu\text{m}$. Az XRD vizsgálatok a H_2 -TPR mérések eredményeivel összhangban arra utalnak, hogy az $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Na-M}$ keverék redukációjakor In^0 keletkezik a 11. egyenletnek megfelelően. Tehát a Na-M nem tudja kationként stabilizálni az indiumot, és így a redukció fém indium keletkezéséig folytatódik.

Az $\text{In}^0/\text{H-M}$ keverék diffraktogramját fölveztük előkezelés nélküli keveréken (9. ábra, c1) és a nedves inert gázban $400\text{ }^\circ\text{C}$ -ig (7.A ábra, e), illetve $500\text{ }^\circ\text{C}$ -ig (7.A ábra, d) végzett TPHE kísérletek után is (9. ábra c2, c3). A kiindulási keverékben az In^0 reflexiók vonalainak

intenzitása közelítően fele akkora, mint amit az $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Na-M}$ keverék redukciója után kaptunk (9. ábra b2 és c1). Ez meglepő, mert a két minta azonos mennyiségű indiumot tartalmaz. Az összeőrölt $\text{In}^0/\text{H-M}$ keverék diffraktogramján In^0 és H-M fázison kívül más fázist nem lehetett detektálni. A H_2 -TPR vizsgálatok eredményei röntgenamorf InO_x keletkezését valószínűsítették (7.B ábra, f). A fém indium oxidációja minden bizonnyal a keverék intenzív összeörlésekor ment végbe. Az indium mechanokémiai oxidációja az irodalomban alaposan tárgyalt mechanokémiai átalakulások egy példája [92]. Mivel az $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Na-M}$ keverék redukójakor fém indiumon kívül más nem keletkezik, az $\text{In}^0/\text{H-M}$ keverék diffraktogramján megjelenő fém indium diffrakciós vonalainak relatív intenzitásából meg tudtuk becsülni, hogy az $\text{In}^0/\text{H-M}$ keverék előállításakor a bevitt fém kb. 50%-a szenvedett mechanokémiai oxidációt (9. ábra, c1, b2).

A röntgendiffraktogram alapján megállapítottuk, hogy a 400 °C-on nedves N_2 áramban kezelt $\text{In}^0/\text{H-M}$ mintában minden In^0 oxidálódott (9. ábra, c2). A mordenit reflexiós vonalainak relatív intenzitása kissé megváltozott, aminek valószínű oka, hogy indium kation foglalta el az ioncsere helyek egy részét. Amikor az $\text{In}^0/\text{H-M}$ mintában található minden fém indium közel 3 elektronos oxidációt szenvedett nedves N_2 áramban 500 °C-on végzett előkezeléskor (7.A ábra, d), akkor detektálható In_2O_3 fázis keletkezett (9. ábra, c3).

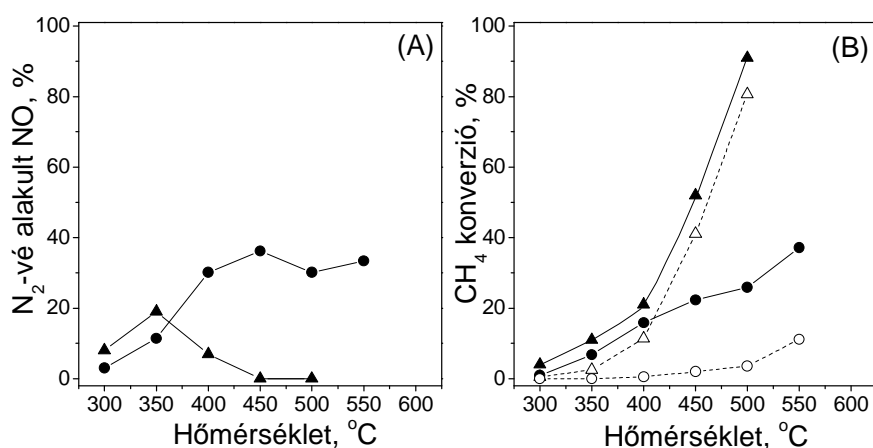
A fenti eredmények alátámasztják, hogy a vízgőz a fém indiumot oxidálja és elősegíti az ioncsere reakciót az oxidált indium és a H-mordenit között.

5.2. In,H- ÉS PALLÁDIUMMAL VAGY KOBALTTAL PROMÓVEÁLT In,H-ZEOLITOK FIZIKAI-KÉMIAI ÉS KATALITIKUS TULAJDONSÁGAI A CH₄/NO-SCR REAKCIÓBAN

5.2.1. In,H-zeolitok

5.2.1.1. In,H-zeolitok katalitikus tulajdonságai a CH₄/NO-SCR reakcióban

A H-ZSM-5 és H-M minták inaktívnak bizonyultak a nitrogén-oxidok szelektív katalitikus redukciójában metánnal (CH₄/NO-SCR), míg az indium bevitelével nyilvánvalóan aktív helyeket hoztunk létre a reakcióhoz (10. ábra). A reakcióban az NO szelektíven N₂-vé alakult. Bár az In₂O₃ és H-zeolit közötti RSSIE reakció In⁺ kation beépülését eredményezi a zeolit szerkezetétől függetlenül, a különböző In,H-zeolitok katalitikus viselkedése jelentősen eltér egymástól. Az In,H-ZSM-5 350 °C és a legmagasabb alkalmazott reakcióhőmérséklet, 600 °C között viszonylag nagy aktivitást, míg az In,H-M minta az NO-SCR reakcióban 350 °C fölött már nagymértékű aktivitáscsökkenést mutatott (10.A ábra).



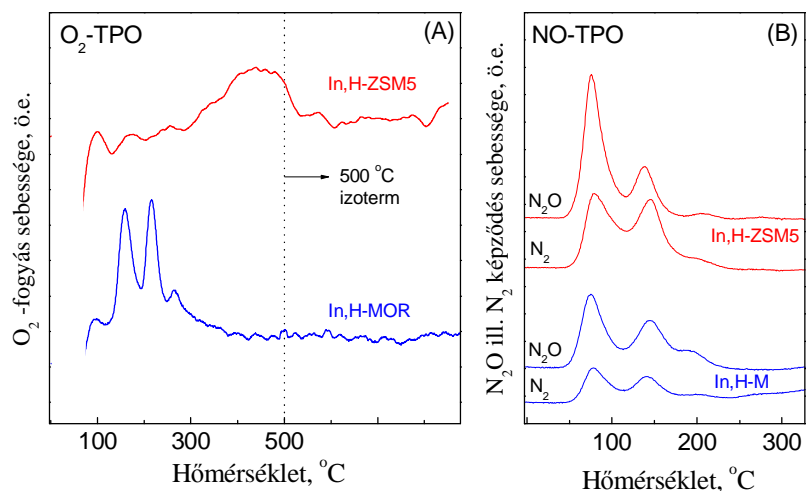
10. ábra (A) N₂-vé alakult NO, (B) metán konverzió a hőmérséklet függvényében In,H-ZSM-5 (●) és In,H-M (▲) katalizátoron. A reakcióelegy összetétele az SCR reakcióban (●, ▲) 0,4 % NO, 0,4% CH₄, és 2,0% O₂ He-ban, míg a metán oxidációs kísérletekben (○,△) 0,4% CH₄ és 2,0% O₂ He-ban. A térssebesség minden esetben GHSV= 30000 h⁻¹.

A 10.B ábrán a CH₄ konverziót mutatjuk be ugyanezekben a kísérletekben (tele szimbólumokkal jelölt görbék). A metánból csak CO₂ keletkezett, CO képződést nem

tapasztaltunk. A metán egyrészt a katalizálni kívánt SCR reakcióban, másrészt a metán égésekor ($\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$) fogy, amely utóbbi nem kívánt mellékreakció. A hőmérséklet emelésével a metán konverzió nagyobb mértékben nő, mint az NO konverzió. Ez jelzi, hogy az In,H-M-en 400 °C felett, az In,H-ZSM-5-ön közelítőleg 500 °C felett a metán égési reakció erősebben gyorsul, mint az NO és a metán reakciója. Az In,H-ZSM-5 katalizátor széles hőmérséklettartományban, 300 - 500 °C között a metánra nézve is közelítőleg szelektíven működik, azaz az NO és CH_4 konverzió aránya az 4. egyenlet sztöchiometriájától ($n(\text{átalakult NO}) / n(\text{átalakult CH}_4) = 2$) nem sokkal tér el. Az In,H-M mintán 400 °C fölött a metán konverzió meredeken emelkedik, miközben az NO redukció jelentős mértékben csökken, vagyis a metán növekvő hányada fogy a CH_4 és O_2 közötti reakcióban. Ez azt jelzi, hogy az In,H-M hatékonyabban katalizálja a metán égését, mint az In,H-ZSM-5 mintá. Ezt igazolják az NO nélkül végzett kísérletek is. A 10.B ábrán a szaggatott vonallal jelölt görbék a CH_4 konverziót mutatják egy olyan kísérletben, amikor a reaktáns elegy csak CH_4 -t és O_2 -t tartalmazott. Amint látható, a metán égését az In,H-ZSM-5 500 °C alatt alig, míg az In,H-M már 400 °C-on jelentős mértékben katalizálja. A két katalizátor különbözőségének oka valószínűleg abban rejlik, hogy a molekuláris oxigén aktiválódása a metán égési reakciójához az In,H-M mintán könnyebben megy végbe. Ennek igazolására megvizsgáltuk az RSSIE után mindkét zeolitban jelen lévő In^+ aktív centrumok oxidációs viselkedését oxigénnel és a reaktáns NO-val is.

5.2.1.2. O_2 -TPO és NO-TPO kísérletek In,H-zeolitokon

Hőmérséklet-programozott oxidációs (TPO) görbéket vettünk fel O_2 illetve NO oxidálószer alkalmazva (O_2 -TPO és NO-TPO) az In,H-M és az In,H-ZSM-5 katalizátoron (11. ábra). Ismert, hogy az RSSIE reakció In^+ kationokat juttat ioncsere pozícióba, amelyeket az O_2 [$\text{In}^{3+}\text{O}^{2-}$] $^+$ alakulattá oxidál [55]. Amint az O_2 -TPO görbe mutatja, az In,H-MOR katalizátorban az In^+ molekuláris oxigénnel már 150-200 °C-on [InO] $^+$ kationná oxidálódik, míg ez a folyamat az In,H-ZSM-5 katalizátorban csak körülbelül 200 °C-kal magasabb hőmérsékleten, 400°C felett megy végbe (11.A ábra). Az O_2 -TPO kísérletet követő H_2 -TPR mérés során, mint a fentiekben már rámutattunk, a 2 elektronos oxidációval kapott [InO] $^+$ képződmény In^+ kationná visszaalakul (3.B ábra, 3. táblázat).



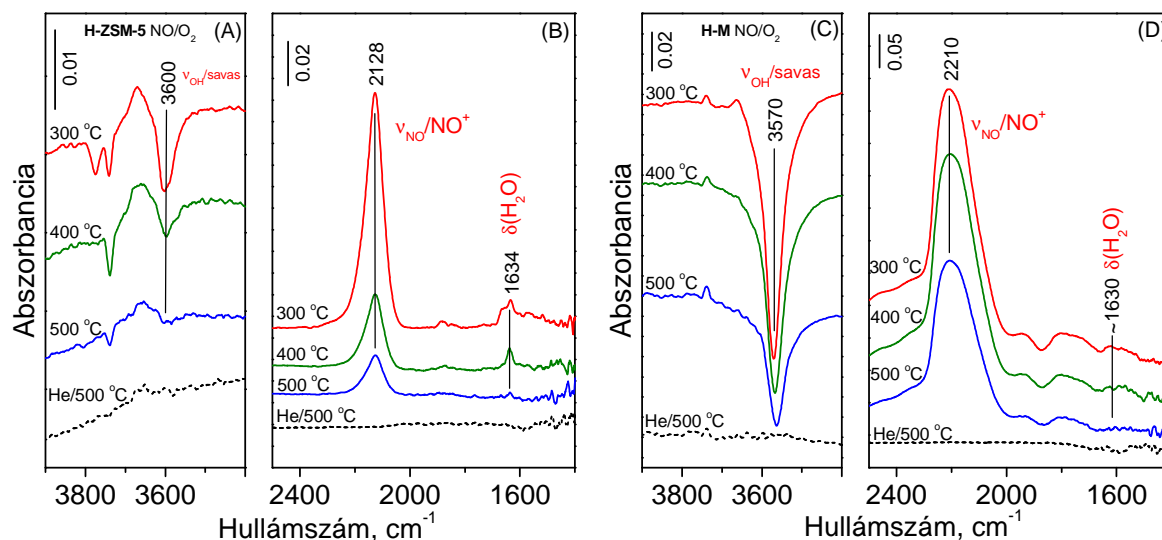
11. ábra Hőmérséklet-programozott oxidáció In,H-ZSM-5 és In,H-M katalizátoron (A) O₂-vel, (B) NO-val. A TPO mérések előtt a mintákat RSSIE módszerrel, azaz In₂O₃/H-zeolit keverék redukálásával (500 °C/H₂) *in situ* állítottuk elő a TPO mérésekhez használt reaktorban.

Az NO-TPO kísérletben az NO koncentrációja az NO átalakulásán kívül a hőmérsékletfüggő adszorpció/deszorpció miatt is változik. Ezért az In⁺ oxidációját az NO redukciós termékei, az N₂ és az N₂O, koncentrációját mérve követtük. Megállapítottuk, hogy az NO molekuláris nitrogén és dinitrogén-oxid egyidejű fejlődése közben, mindkét katalizátorban 100 °C alatt képes az In⁺ kationokat [InO]⁺ kationokká oxidálni (11.B ábra).

Az eredmények arra utalnak, hogy a metán katalitikus oxidációjához az NO és O₂ aktiválása In⁺/[InO]⁺ redoxi pár részvételével történik a zeolitban. Az In,H-M mintán az O₂ jelentősen könnyebben aktiválódik, mint az In,H-ZSM-5-ön, míg az NO aktiválása mindkét katalizátoron egyformán már alacsony hőmérsékleten lejártszódik.

5.2.1.3. In,H-zeolitokon NO/O₂ elegyben kialakuló felületi képződmények

A szénhidrogénes, közte a metános NO-SCR reakcióra vonatkozó megállapítások szerint is a reakcióciklusban fontos szerepe van az NO/O₂ reaktánsokból kialakuló NO_x felületi képződményeknek, mivel ezek lehetnek képesek a szénhidrogén redukálószeret aktiválni. Megvizsgáltuk, hogy a katalizátorok felületén milyen képződmények alakulnak ki, amikor a katalizátort reakciókörülmények között NO/O₂ eleggyel érintkeztetjük.



12. ábra H-ZSM-5 (A,B) és H-M (C,D) DRIFT spektruma 0,4% NO/ 2% O₂ / He összetételű folyamatos gázáramban GHSV= 30000 h⁻¹ térsébségnél a jelölt hőmérsékleteken. Az egyes mintákon a spektrumokat azonos kísérletben vettük föl a hőmérséklet fokozatos emelésével, majd végül 500°C-on héliumos öblítés után (szaggatott vonalak). A spektrumokat az NO/O₂/He elegyben és a tiszta He gázban azonos körülmények között felvett spektrumok különbségeként kaptuk (különbségspektrum). A pozitív sávok növekvő, a negatív sávok csökkenő mennyiségű képződményre mutatnak.

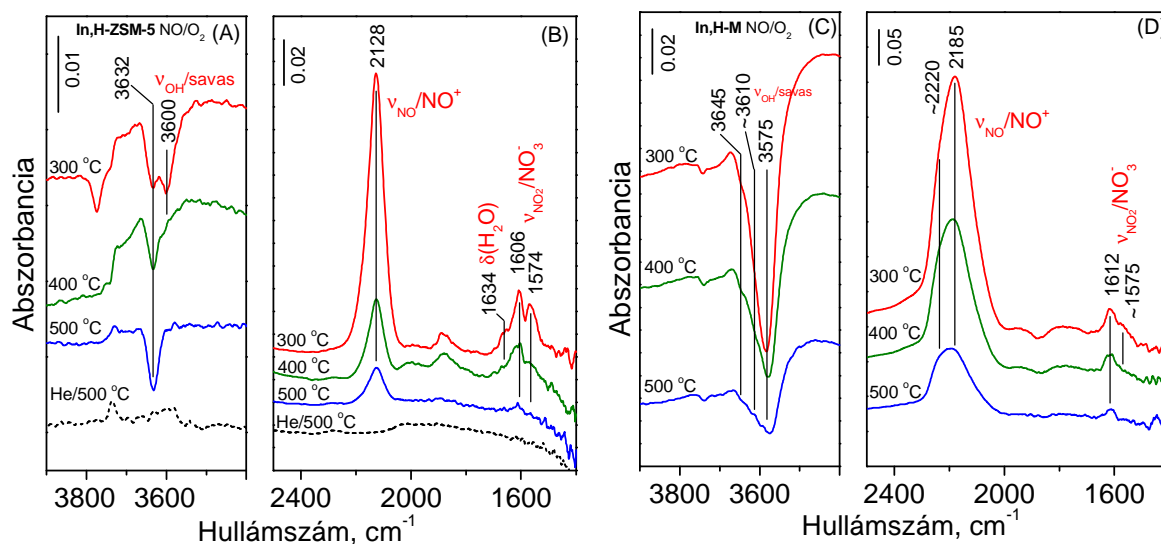
Mivel az In,H-zeolitokban a részleges ioncsere miatt Brønsted savas helyek is vannak, ezért a jobb megértéshez először a H-zeolitokat vizsgáltuk. A 12. ábra az NO/O₂ eleggyel érintkeztetett H-ZSM-5 és H-M minta DRIFT spektrumát mutatja különböző hőmérsékleteken. A H-ZSM-5 minta spektrumán 2128 cm⁻¹ hullámszámnál megjelenő sáv a zeolithoz kötött nitrozónium ion (NO⁺) ν_{NO} vegyértékrezgési sávja. 1634 cm⁻¹-nél az adszorbeált vízre jellemző δ(H₂O) sáv figyelhető meg [93]. Az adszorbeált alakulatok képződése közben a Brønsted savas centrumok száma csökken, ahogyan ezt a különbségspektrumon 3600 cm⁻¹-nél megjelenő negatív ν_{OH} sáv jelzi (12.A ábra). Korábbi munkák [93-96] ezt a spektrális jelenséget a következő egyenlettel leírt folyamattal magyarázták:



Érdemes megjegyezni, hogy a savas hidroxilcsoportok vegyértékrezgésének intenzitása két okból csökken: részben, mert a hidrogénionok nitrozónium kationra cserélődnek, részben pedig mert víz koordinálódik hozzájuk. A sávok intenzitása a hőmérséklet emelésével csökkent (12. ábra), a hőmérséklet csökkentésével ismét nőtt (nincs ábrázolva). A reaktort

500 °C-on héliummal öblítve minden felületi képződmény deszorbeálódott. Ez jelzi, hogy az adszorpció viszonylag gyenge és reverzibilis.

A H-M minta NO/O₂ adszorpciós tulajdonsága hasonló a H-ZSM-5 mintáéhoz. A folyamatban egyidejűleg ugyancsak NO⁺ és víz keletkezett (12.D ábra). Amint a fentiekben tárgyaltuk, az adszorbeált víz hatására az eltolódott ν_{OH} sáv az ún. ABC triád formájában jelenik meg a spektrumon 2860, 2380 és 1700 cm⁻¹ hullámszám körül [89, 97]. A 12.D ábrán bemutatott frekvenciatartományban a H-M mintán a három széles sávból az utóbbi kettő jól kivehető, és egy gyenge $\delta(H_2O)$ sáv is látható 1630 cm⁻¹ körül. A nitrozónium ion 2210 cm⁻¹-nél ad sávot. A felületi NO⁺ ionok koncentrációja a H-M mintán is csökkent a hőmérséklet emelésével, de a csökkenés sokkal kisebb, mint a H-ZSM-5 mintán (12.B és D ábra), ami azt jelzi, hogy az NO⁺ ion a H-mordenitben jobban stabilizálódik, mint a H-ZSM-5-ben. A mordenit két különböző helyzetű Brønsted savas helyet s így hidroxil csoportot tartalmaz, amelyek eltérő hullámszámnál adnak vegyértékrezgési sávot aszerint, hogy a főcsatornában (3610 cm⁻¹) vagy az oldalzsebben (~3570 cm⁻¹) helyezkednek-e el [97]. A különbségspektrumban a negatív OH-sáv helyzetéből megállapíthatjuk, hogy az NO/O₂ keverék adszorpciójakor csak az oldalzsebben elhelyezkedő OH-csoportok koncentrációja csökkent, vagyis ezek a protonos helyek cserélődnek részben NO⁺ ionokra (12.C).



13. ábra In,H-ZSM-5 (A, B) és In,H-M (C, D) DRIFT spektruma (különbség spektrumok) 0,4% NO/ 2% O₂ / He összetételű folyamatos gázáramban GHSV= 30000 h⁻¹ tésebességnél a jelölt hőmérsékleteken. Az egyes mintákon a spektrumokat azonos kísérletben vettük föl a hőmérséklet fokozatos emelésével, majd végül 500°C-on héliumos öblítés után (szaggatott vonalak).

Az NO/O₂ eleggyel érintkeztetett In,H-zeolitok spektrumai hasonlóak a H-zeolitokon kapott spektrumokhoz, de néhány újabb sáv is megjelenik rajtuk. Az In,H-ZSM-5 mintán (13.A és B ábra) 3632 cm⁻¹-nél negatív sáv, 1606 és 1574 cm⁻¹-nél pozitív sávok, míg az In,H-M mintán (13.C és D ábra) ~3645 cm⁻¹-nél jelenik meg egy további váll az előbbi negatív sávon, valamint 1612 és 1575 cm⁻¹-nél két, az In,H-ZSM-5 spektrumokon észlelthez hasonló, pozitív sáv. Az 1630-1550 cm⁻¹ tartományban megjelenő sávok adszorbeált NO_x képződmények kialakulásának tulajdonítható sávok, amelyeket In-zeolitokon rendszerint felületi nitrát vagy nitrát csoportokhoz rendelnek [27, 28, 33, 34, 94]. A hullámhossz-tartományon belül különböző képződmények adnak sávot a következő hullámszámoknál: sávot: 1650-1600 cm⁻¹ – hidas szerkezetű kétfogú nitrát vagy nitrát, 1585-1500 cm⁻¹ – kelát szerkezetű kétfogú nitrát vagy nitrát csoport, és 1530-1480 cm⁻¹ – egyfogú nitrát vagy nitrát csoport [98, 99]. Ez alapján az 1612-1606 cm⁻¹-nél megjelenő sávot hidas szerkezetű kétfogú, az 1575 cm⁻¹ körüli sávot pedig kelát szerkezetű kétfogú nitrát vagy nitrát csoportnak tulajdoníthatjuk (13. B és D ábra). Felületi nitrát-csoportok kialakulása valószínűbb. Erre utal, hogy az [InO]⁺ kationos helyre elvégzett DFT (density functional theory) számítások inkább a kétfogú nitrát kialakulását támasztják alá [100, 101], továbbá hasonló sávokat figyeltek meg NO/O₂ keverék adszorpciójakor Cu,H-ZSM-5 [102], Co,H-ZSM-5 [103] és Fe,H-ZSM-5 mintákon is [98], amelyeket szintén felületi nitrátként azonosítottak. Azonban meg kell jegyezni, hogy ezeknek a sávoknak az azonosítása teljes pontossággal nehéz, mert az 1300 cm⁻¹ alatti hullámszám tartományt, ahol a különféle felületi nitrátok azonosítását segítő további rezgései jelennek meg, a zeolit mátrix nagy abszorbanciája elfedi.

Az In,H-ZSM-5 mintán a 3632 cm⁻¹-nél (13. A ábra), míg az In,H-M mintán a 3645 cm⁻¹-nél megjelenő negatív sáv (13. C ábra) közvetetten bizonyítja, hogy az [InO]⁺ helyek részt vesznek a nitrát alakulatok képződésében. A 3630-3690 cm⁻¹ tartományban az erős Lewis-savas centrumok, mint például a Co²⁺ [96, 104], Fe²⁺ [105, 106] vagy Cu²⁺ [107] elektrosztatikus terében polarizált vagy heterolitikusan disszociált vízből keletkezett OH-csoportok ν_{OH} vegyértékrezgés sávjai jelennek meg. Ebben a tartományban negatív OH-sáv a H-zeolit mintákon nem jelent meg, míg az indium tartalmú mintákon megfigyelt sávok valószínűleg az [InO]⁺ kationhoz kötődő OH-csoport vegyértékrezgéséhez rendelhetők. A Co-zeolitokon tapasztalt hasonló OH-csoport jelenléte azzal magyarázható, hogy a Co²⁺ ionon a víz heterolitikus disszociációjával [Co-OH]⁺ keletkezik [96, 108]. Az [InO]⁺ kation szintén erős Lewis savas centrum [56, 57], ezért ugyanez a folyamat ezen a kationon is végbe

mehet. Egy közelmúltban megjelent közleményben azonban arra a következtetésre jutottak, hogy az Y zeolit ($\text{Si}/\text{Al}_\text{F}=1.7$) szodalit üregeiben az $[\text{InO}]^+$ kationos forma kialakításakor $[\text{In}_4(\text{OH})_4]^{8+}$ egységek képződtek és stabilizálódtak [109]. Az In,H-ZSM-5 mintánkban sokkal kisebb az alumínium koncentrációja a vázban ($\text{Si}/\text{Al}_\text{F}=33$), ami hasonló tetramer képződésének nem kedvez, ezért $[\text{InOH}]^{2+}$ monomer kialakulása sokkal valószínűbb. Ilyen egységek kialakulása semmiképpen sem írható le olyan folyamattal, amelyben a víz heterolitikusan disszociálna az $[\text{InO}]^+$ Lewis savas centrumokon. Ezért feltevésünk szerint az ilyen $[\text{InOH}]^{2+}$ monomer kialakulásához a szomszédos $[\text{InO}]^+$ és H^+ ionok egyensúlyi reakciója vezet (32. egyenlet):



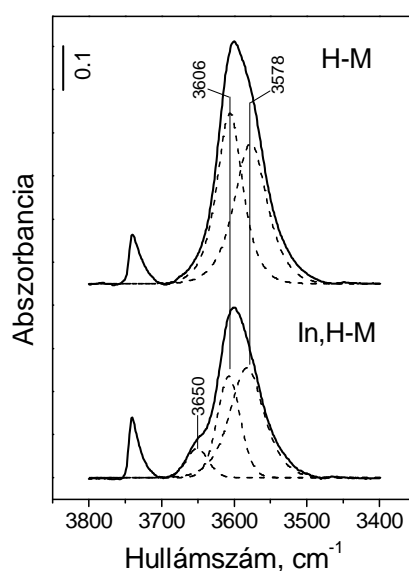
Megjegyezzük, hogy az $[\text{InO}]^+$ és az $[\text{InOH}]^{2+}$ ionok redukciója In^+ ionná ugyanakkora hidrogénfogyással ($\text{H}/\text{In}=2$) jár a H_2 -TPR során (3. táblázat, 4.sor). A fentiek alapján In,H-ZSM-5 és In,H-M mintán a 3632 cm^{-1} -nél, illetve 3645 cm^{-1} -nél mutatkozó negatív ν_{OH} sávot az adszorpciós kölcsönhatásban megszűnő $[\text{InOH}]^+$ alakulatoknak tulajdonítjuk. A megjelenő negatív ν_{OH} sáv az adszorpció során közvetetten igazolja, hogy az $[\text{InO}]^+ / [\text{InOH}]^{2+}$ helyek a felületi NO_3^- képződésében mindkét mintában részt vesznek.

Figyelemre méltó, hogy az In,H-ZSM-5 mintán 400°C feletti hőmérsékleten alig látható a Brönsted-savas helyekre jellemző negatív sáv és az adszorbeált víz $\delta(\text{H}_2\text{O})$ sávja (13. A, B ábra). Ez arra utal, hogy e hőmérséklet fölött már nem keletkezett NO^+ ion a 31. egyenlet szerint a mintán, vagy ha keletkezett is, ezen a hőmérsékleten nem marad a felülethez kötve. Ezért a 400°C felett is látható felületi NO^+ ion sávja arra utal, hogy az NO^+ ionok ekkor már a 31. egyenlettől eltérő folyamatban kellett, hogy képződjenek, azaz egy olyan folyamatban, ami nem jár a Brönsted-savas helyek fogyásával.

Az In,H-M mintán két, átlapoló, NO^+ kationokhoz rendelhető sáv figyelhető meg ~ 2220 és 2185 cm^{-1} hullámszámnál (13. D). Ismert, hogy a mordenit főcsatornáiban és oldalzsebeiben elhelyezkedő NO^+ ν_{NO} sávjai eltérő hullámszámnál, 2220 illetve 2185 cm^{-1} körül jelennek meg [97]. Az In,H-M mintán megkülönböztethető két felületi NO^+ alakulat ez alapján azonosítható. Láttuk, hogy a H-M mintán a mordenit oldalzsebeiben a protonok NO^+ ionokra cserélődése 2220 cm^{-1} körül eredményezett ν_{NO} sávot, míg 3575 cm^{-1} -nél negatív ν_{OH} sávot (12. C, D ábra). Ugyanez a felületi jelenség megfigyelhető az In,H-M mintán is, ami arra utal, hogy a kétféle felületi NO^+ egyike ugyanúgy az oldalzsebekben helyezkedik el (13.

C, D ábra). Ugyanakkor a 2185 cm^{-1} -nél megjelenő domináns sáv arra utal, hogy az NO^+ ionok jelentősebb része nagy valószínűséggel a főcsatornában van. Meglepő módon azonban, annak ellenére, hogy az NO^+ ionok többsége a főcsatornában alakult ki, a 3610 cm^{-1} -es negatív ν_{OH} sáv, ami a főcsatornában lévő hidroxilcsoportok fogyására utalna, nem jelenik meg jelentős intenzitással a spektrumon (13. C). Emellett a vízképződés is sokkal mérsékeltebben megy végbe, mint a H-M mintán, amit a ~ 2380 és 1700 cm^{-1} -nél megjelenő sávok (B és C sávok az ABC triádból [89]) lényegesen kisebb intenzitása jelez (vö. a 12. D és 13. D ábrát). A fentiekből arra a következtetésre jutunk, hogy - ugyanúgy, mint ahogy az In,H-ZSM-5 mintánál láthattuk - a felületi NO^+ egy jelentős hányada az In,H-M mintán sem a 31. egyenlettel leírt úton képződött, azaz nem Brønsted savas helyek helyettesítésével. A mordenitben kialakuló kétféle NO^+ képződmény termikus stabilitásában ugyanakkor nincs jelentős különbség. (13.D ábra).

A fentiekből valószínűsíthető, hogy mindkét In,H-zeolit mintán az $[\text{InO}]^+ / [\text{InOH}]^{2+}$ centrumok szerepet játszanak a felületi nitrát kialakulásában, miközben az NO^+ ionok egy része a felületi nitrát képződésével egy folyamatban keletkezik. Az In,H-M mintán az is kimutatható, hogy az utóbbi NO^+ ionok mellett az $[\text{InO}]^+ / [\text{InOH}]^{2+}$ centrumok is a mordenit főcsatornáiban helyezkednek el. Erre a 14. ábrán bemutatott eredmények szolgálnak bizonyítékkal.

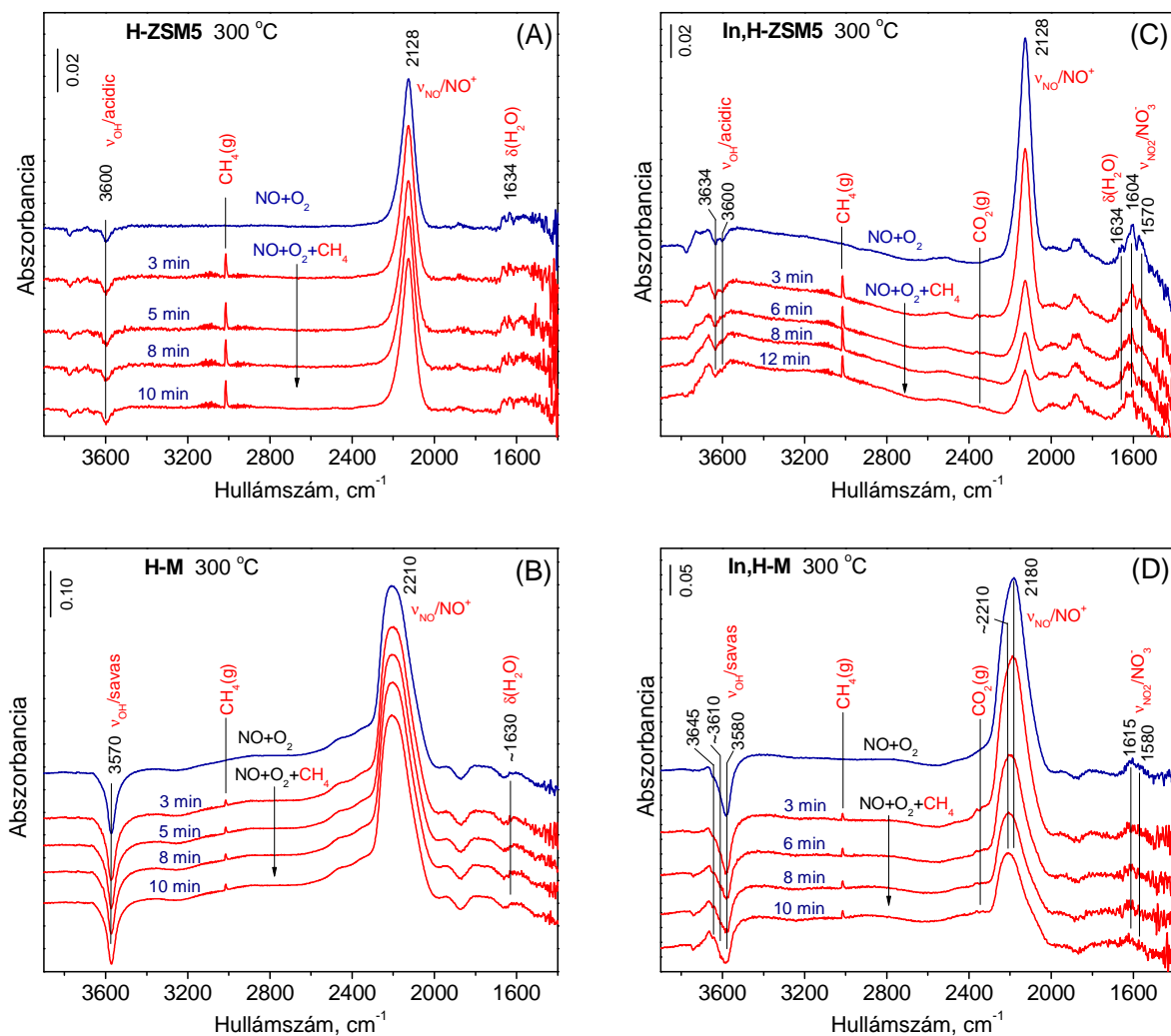


14. ábra H-M és In,H-M DRIFT spektruma a ν_{OH} tartományban (folytonos vonalak) He áramban $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on. A pontozott vonalak a sáv számítógépes felbontással kapott összetevőit mutatják.

A sávfelbontás után kapott komponens sávok intenzitását összevetve látható, hogy a 3606 cm^{-1} -nél lévő komponens sáv (savas OH a főcsatornában) és a 3578 cm^{-1} -nél lévő komponens sáv (savas OH az oldalszebben) relatív intenzitása kisebb az In,H-M mintában, mint a H-M mintában. Ebből következik, hogy az $[\text{InO}]^+$ ionok főként a mordenit főcsatornáiban foglalnak el ioncsere helyet, ahol az NO^+ ionok azon része is helyet foglal, amely a nitrát ionokkal együtt képződött.

5.2.1.4. In,H-zeolitokon NO/O₂ elegyben kialakult felületi képződmények reaktivitása metánnal

A következőkben megvizsgáltuk az In,H-zeolitokon NO/O₂ elegyben kialakult felületi képződmények reaktivitását metánnal. A kísérleteket oly módon hajtottuk végre, hogy miután az In,H-zeolit – NO/O₂ rendszerben $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on beállt az állandósult állapotot, azaz a különböző felületi képződményekhez rendelhető sávok intenzitása időben már nem változott, hirtelen metánt kevertünk a gázáramba. A metán hozzáadása után a katalizátor felületén lejátszódó folyamatokat az idő előrehaladásával követtük nyomon. A spektrumon a 3014 cm^{-1} -nél megjelenő éles sáv valamint a sáv két oldalán mutatkozó rotációs sávok egyértelműen jelzik, hogy a metán megjelent a katalizátorra lépő gázfázisban. A kísérleti berendezésben 6-8 percet vett igénybe, amíg a metán koncentráció nulláról az állandósult értékig nőtt. Az NO és O₂ koncentrációját a metán hozzáadásakor is állandó értéken tartottuk (lásd 4.3.3. fejezet). A tranziens időszak alatt a DRIFT spektrumokat percenként vettük fel a vizsgált katalizátorról (15. ábra), miközben tömegspektrométerrel folyamatosan elemeztük a DRIFT reaktoron áthaladt gázelegy összetételét is. A felületi reakció lejátszódásakor a metánt is tartalmazó gázelegyben kialakult állandósult állapotban a reakcióban aktív felületi alakulatok koncentrációja kisebb lesz, mint a CH₄ nélküli gázelegyben. A koncentrációváltozás mértéke és sebessége a tranziens szakaszban a katalizátor aktivitását kell, hogy tükrözze.



15. ábra A H-ZSM-5 (A), H-M (B), In,H-ZSM-5 (C) és In,H-M (D) katalizátor/reaktáns elegy rendszerek tranziens válaszáának operando DRIFT vizsgálata a reaktáns elegy összetételének megváltoztatásakor. A zeolitot 0,4% NO / 2 % O₂ / He eleggyel érintkeztettük GHSV= 30000 h⁻¹ térsebességnél 300 °C-on az állandósult állapot kialakulásáig (legfölső spektrum), majd a gázelegyet 0,4% NO / 0,4% CH₄ / 2 % O₂ / He összetételűre váltottuk. A spektrumokat a változtatást követően a jelzett idő elteltével vettük föl.

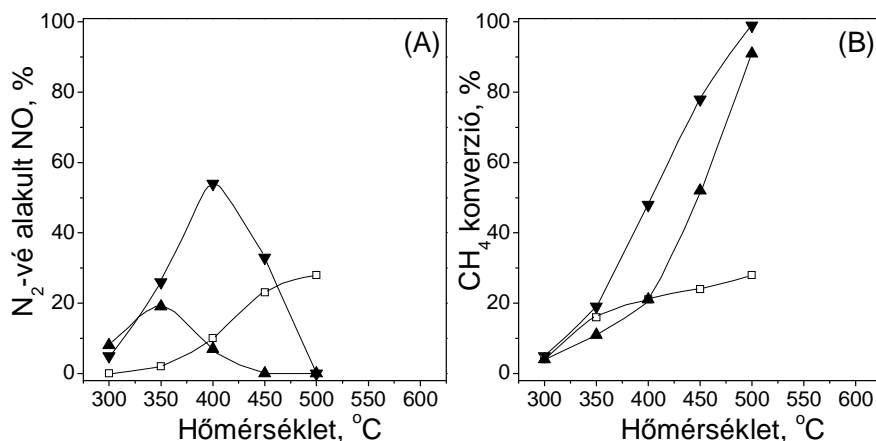
A H-ZSM-5 és H-M mintákon kialakult NO⁺ koncentrációja a metán hozzáadására nem változott (15. A, B ábra). Ez arra utal, hogy felületi reakció az NO⁺ ionok és a metán között nem játszódott le, s ekkor az SCR reakció termékeit (N₂, CO₂) sem lehetett detektálni a gázfázisban. Mindez összhangban van a korábban leírt tapasztalattal, hogy a zeolitok H-formája inaktív a CH₄/NO-SCR reakcióban. Ugyanakkor mindkét In,H-zeoliton a metán hozzáadásának hatására a felületi NO⁺ koncentrációja csökkenésnek indult (15. C, D ábra). Az NO⁺ koncentrációjának csökkenése gyorsabb az In,H-ZSM-5-ön, mint az In,H-M mintán. Jól látszik az is, hogy az NO⁺ és NO₃⁻ felületi alakulatok sávjának intenzitása párhuzamosan

csökken, amiből arra lehet következtetni, hogy az $\text{NO} + \text{O}_2$ elegyben együtt képződő NO^+ és NO_3^- alakulatok egyszerre is reagálnak el. Fontos, hogy ezeknek a képződményeknek a fogyása az SCR reakció termékeinek, azaz a CO_2 (IR sáv 2362 és 2332 cm^{-1} -nél és MS-sel detektálva) és N_2 (MS-sel detektálva) képződésével járt együtt. Említésre érdemes, hogy a CO_2 és N_2 koncentrációja egy kezdeti növekedés után csökkenni kezdett a reaktorból távozó gázelegyben a reaktív felületi alakulatok koncentrációjának csökkenésével együtt, amíg el nem ért egy új állandósult állapothoz tartozó értéket (15. C,D ábra). Az In,H-M katalizátoron az is jól látszik (15. D ábra), hogy a metán hatására elsősorban a 2180 cm^{-1} körüli NO^+ sáv intenzitása csökken egyidejűleg az 1615 és 1580 cm^{-1} -nél lévő nitrát sávok intenzitásával, vagyis azok az NO^+ ionok fogynak, amelyek a mordenit főcsatornáiban helyezkednek el és a nitráttal együtt képződtek. Ezzel szemben azok az NO^+ ionok, amelyek Brönsted savas helyeket helyettesítve az oldalzsebekben stabilizálódtak (2210 cm^{-1} körüli sáv), nem vesznek részt a reakcióban.

5.2.2. Pd,In,H-mordenit

5.2.2.1. Pd,In,H-mordenit katalitikus tulajdonságai a CH_4/NO -SCR reakcióban

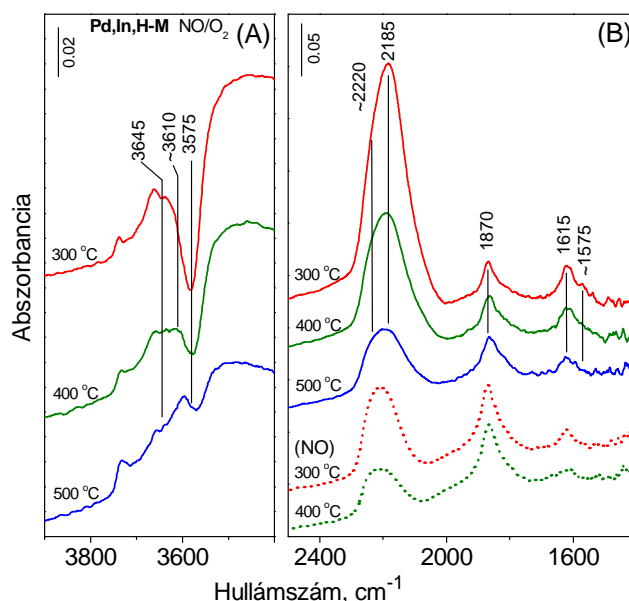
A kis mennyiségű palládiummal ($0,5\text{ m/m}\%$) módosított In,H-M katalizátoron a $350\text{--}450^\circ\text{C}$ tartományban meglepően magas NO-SCR aktivitást kaptunk a csak indiumot vagy csak palládiumot tartalmazó katalizátorokhoz viszonyítva (16. A ábra). Ugyanakkor Pd jelenlétében nemcsak az NO, de valószínűleg az O_2 is nagyobb sebességgel oxidálja a metánt (16. B ábra). A káros metán égési mellékreakció további gyorsulása miatt 450°C fölött a kétfémes Pd,In,H-M minta SCR aktivitása is erősen csökkent, mivel ez a reakció elfogyasztja a metán redukálószeret.



16. ábra (A) N₂-vé alakult NO, (B) metán konverzió a hőmérséklet függvényében In,H-M (▲), Pd,H-M (□) és Pd,In,H-M (▼) katalizátoron. A reakcióelegy összetétele 0.4 % NO, 0,4% CH₄, 2,0% O₂ / He, a térbesség minden esetben GHSV= 30000 h⁻¹.

5.2.2.2. Pd,In,H-mordeniten NO/O₂ elegyben kialakuló felületi képződmények

A Pd,In,H-M katalizátort NO/O₂ eleggyel 300 °C-on érintkeztetve az állandósult állapotban megjelennek az In,H-M mintán azonos körülmények között kialakult felületi képződmények, és ezen kívül 1870 cm⁻¹-nél egy új, Pd²⁺-NO komplexre jellemző sáv (vö. 15. D és 17.B ábra) [66, 110, 111]. Ez a nitrozil sáv egy szélesebb sávra ül rá, ami a hőmérséklet emelésével erősödik. A szélesebb sáv eredete jelenleg nem ismert. A 17. ábrán jól látszik, hogy a Pd²⁺-NO képződmény nagy termikus stabilitású. Az 1615 és 1575 cm⁻¹-nél lévő NO₃⁻ sávok NO⁺ sávhoz viszonyított relatív intenzitása kissé nő a hőmérséklet emelésével. Ha az O₂ betáplálást megállítjuk, vagyis a mintát NO/He árammal öblítjük, a Pd²⁺-NO koncentrációja nő a nitrozónium és nitrát ionok koncentrációjának rovására (17. B ábra folytonos és pontozott vonalai). Több kutatócsoport tapasztalt hasonló jelenséget [93, 94, 96]. Az eredmények arra utalnak, hogy a Pd²⁺-NO az O₂-vel képes NO₂-vé [95] és végül nitráttá alakulni, azaz Pd jelenlétében növekszik a felületi nitrát koncentrációja.

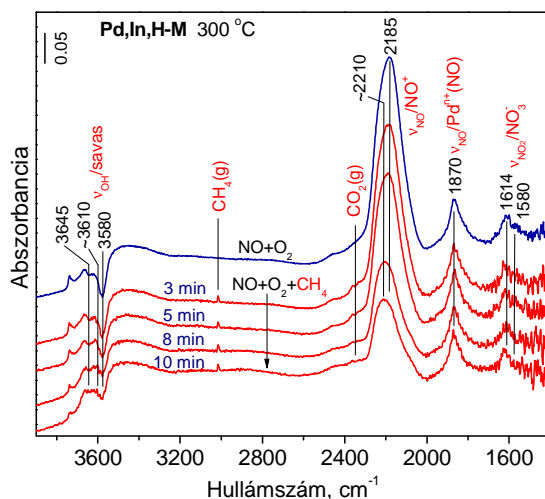


17. ábra Pd,In,H-M DRIFT spektruma 0,4 % NO / 2% O₂ / He összetételű folyamatos gázáramban GHSV= 30000 h⁻¹ tésebességnél a jelölt hőmérsékleteken. A spektrumokat azonos kísérletben vettük föl a hőmérséklet fokozatos emelésével majd csökkentésével. A pontozott vonallal jelölt spektrumokat a megfelelő, folytonos vonallal jelölt spektrumok után, az O₂ betáplálás megszüntetésével és az NO parciális nyomás állandó értéken tartásával vettük föl.

5.2.2.3. Pd,In,H-mordeniten NO/O₂ elegyben kialakult felületi képződmények reaktivitása metánnal

Az felületi NO₃⁻ ionok koncentrációja valamivel magasabb a Pd,In,H-M katalizátoron, mint az In,H-M mintán (vö. 18. és 15. D ábrát), miután a katalizátorokat NO/O₂ eleggyel 300 °C-on érintkeztetve az állandósult állapotot kialakítjuk. A metán jelenlétében 300 °C-on a Pd,In,H-M minta felületén kialakult minden képződmény koncentrációja lassú fogyásnak indul, és bizonyos hányaduk eltávozik, beleértve a Pd²⁺ ionhoz kötött nitrozil csoportot is (ν_{NO} sáv 1870 cm⁻¹-nél, 18. ábra). A hőmérséklet 400 °C-ra emelésével NO/O₂ elegyben a katalizátor borítottsága a felületi képződményekkel alacsonyabb, mint 300 °C-on (19. A ábra), ugyanakkor ezeknek a felületi képződményeknek nagyobb hányadát és gyorsabban távolítja el a metán az új állandósult állapot kialakulásáig a metánt is tartalmazó gázelegyben. A 16. A ábrával összhangban a konverzió magasabb hőmérsékleten magasabb volt. Érdeemes megjegyezni, hogy a metán hozzáadása után az oldalzsebekben lévő NO⁺ ionok koncentrációja is csökkent (ν_{NO} sáv ~2220 cm⁻¹-nél). Ez jelentheti azt, hogy bár 300 °C-on

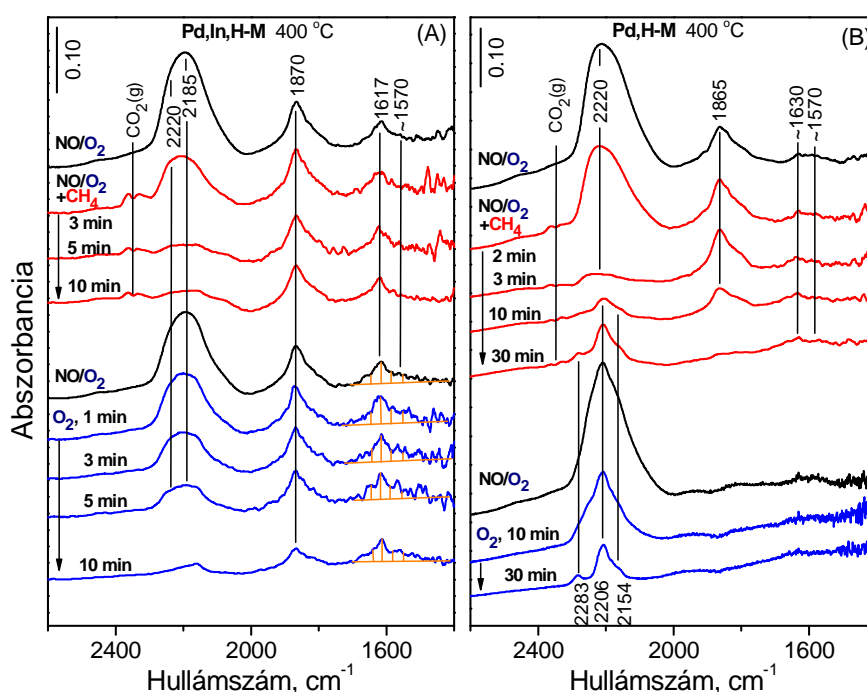
ezek a felületi képződmények metánnal nem reagálnak, 400 °C-on már igen. Valószínűbbnek tűnik azonban, hogy magasabb hőmérsékleten az SCR reakcióban a nagyobb CH₄ konverzió miatt több víz keletkezik, amely a 31. egyenlettel felírt egyensúlyi reakciót balra eltolja, ezáltal csökkentve az NO⁺ ionok koncentrációját. Ha a metánt kivettük a gázelegyből, az első spektrummal teljesen megegyező spektrumot kaptunk. Ha az NO-t is eltávolítjuk a gázelegyből, a nitrozil sávok is veszítenek valamelyest az intenzitásukból. Érdekes, hogy a palládiumhoz kötött nitrozil sávja (1870 cm⁻¹) és az 1617 és 1570 cm⁻¹-nél megjelenő nitrát sávok intenzitása később kezd csökkenni, mint az NO⁺ ν_{NO} sáv intenzitása 2200 és 2185 cm⁻¹-nél (19.A ábra). Ennek valószínű magyarázata az, hogy NO hiányában a 31. egyensúly balra tolódik, és ez a folyamat egy ideig NO forrásként szolgál ahhoz, hogy Pd²⁺-NO keletkezzen, ami oxigénnel reagálva NO₂-vé, majd végül nitráttá alakul. Miután ez az NO forrás kezd kimerülni (az NO⁺ elfogy a felületről) a palládium centrumok borítottsága kissé késleltetve szintén csökkenni kezd.



18. ábra A Pd,In,H-M / reaktáns elegy rendszer transziens válaszáának operando DRIFT vizsgálata a reaktáns elegy összetételének megváltoztatásakor. A zeolitot 0,4% NO / 2 % O₂ / He eleggyel érintkeztettük GHSV= 30000 h⁻¹ térssebességnél 300 °C-on az állandósult állapot kialakulásáig (legfölső spektrum), majd a gázelegyet 0,4% NO / 0,4% CH₄ / 2 % O₂ / He összetételűre váltottuk. A spektrumokat a változtatást követően a jelzett idő elteltével vettük föl.

Korábban láttuk, hogy a H-M mintában az NO⁺ nagyrészt az oldalzsebekben helyezkedik el és vele együtt felületi nitrát nem keletkezik (12. ábra C, D). Ebből a szempontból a Pd,H-M minta nagyon hasonlít a H-M mintához, annyi különbséggel, hogy az NO/O₂ elegyben 1865 cm⁻¹-nél megjelenik rajta a Pd²⁺(NO)-hoz tartozó ν_{NO} sáv (19. B ábra,

legfelső spektrum). Metán hozzáadásakor fokozatosan csökken a $\text{Pd}^{2+}(\text{NO})$ sáv intenzitása, miközben a katalizátor felületén izocianát (NCO^-) és nitril (CN^-) képződmények alakulnak ki, amelyekre a 2283, 2206 és 2154 cm^{-1} -nél megjelenő sávok utalnak, és amelyek közül az izocianát tűnik a domináns képződménynek [94, 99, 112]. Ha a metánt kivesszük a reaktáns elegyből, az NO^+ sáv (2220 cm^{-1}) intenzitása visszatér, de a $\text{Pd}^{2+}(\text{NO})$ sáv nem jelenik meg újra a spektrumban (19. B ábra). Ez a viselkedés jelentősen eltér az Pd,In,H-M katalizátoron tapasztalttól (19. A és B ábra). Az NO^+ koncentráció ismét csökkent, amikor a gázelegyből az NO-t is kivettük, vagyis csak O_2/He gázáramot vezettünk át a katalizátoron. Végül az NO^+ sávjának az eltűnésével a felületi izocianát és nitril sávjai (2283, 2206, 2154 cm^{-1}) ismét láthatókká váltak (19. B ábra).



19. ábra A Pd,In,H-M / reaktáns elegy (A) és a Pd,H-M / reaktáns elegy (B) rendszer tranziens válaszáának operando DRIFT vizsgálata a reaktáns elegy összetételének megváltoztatásakor. A zeolitokat 0,4% NO / 2 % O_2 / He eleggyel érintkeztettük $\text{GHSV} = 30000 \text{ h}^{-1}$ térsébségnél 400 °C-on az állandósult állapot kialakulásáig (legfölső spektrum), majd a gázelegyet 0,4% NO / 0,4% CH_4 / 2 % O_2 / He összetételűre váltottuk. A spektrumokat a változtatást követően a jelzett idő elteltével vettük föl. Ezután ismét az NO / O_2 gázelegyre, majd az új állandósult állapot elérése után 2 % O_2 / He áramra váltottunk, és a változtatás után a jelzett időpontokban vettünk fel spektrumot.

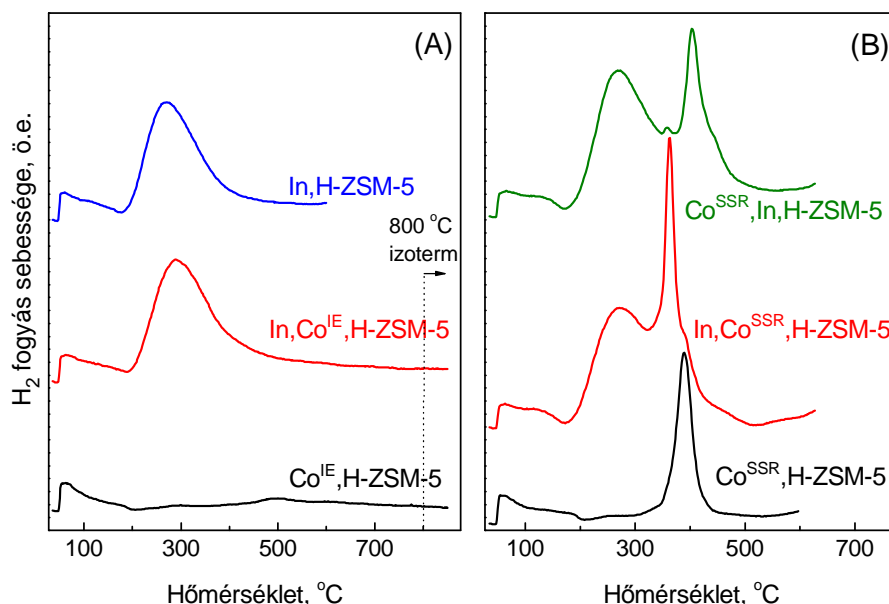
5.2.3. Co,H- és In,Co,H-ZSM-5 katalizátorok

5.2.3.1. A kobalt és indium oxidációs állapota

A 20. ábrán az egyfémű (Co,H- és In,H-ZSM-5) és kétfémű (Co,In,H-ZSM-5) katalizátorok H₂-TPR görbéit mutatjuk be. A folyadékfázisú ioncserével előállított Co^{IE},H-ZSM-5 mintán nem jelenik meg redukciós csúcs 800 °C-os hőmérsékleten sem (20.A ábra). Korábbi tanulmányokban kimutatták, hogy a negatív töltésű zeolitrács erős stabilizáló hatása miatt az ioncsere helyen lévő kobalt ionok, mint például Co²⁺, jellemzően nagyon nehezen, csak 700-900 °C közötti hőmérsékleten redukálódnak, és ekkor rendszerint a zeolitszerkezet is összeomlik [67, 73, 79-81]. Ebből arra következtethetünk, hogy a Co^{IE},H-ZSM-5 mintában a kobalt kompenzáló kationként ioncsere pozícióban helyezkedik el. Az In,H-ZSM-5 és az In,Co^{IE},H-ZSM-5 TPR görbéjén egyetlen csúcs jelenik meg 300 °C körül (20.A ábra). Ahogyan az 5.2.1.2. fejezetben tárgyaltuk, az RSSIE reakció In⁺ helyeket alakít ki a zeolitban, amelyek O₂-vel [InO]⁺ kationokká oxidálhatók [99, 100]. A TPR kísérlet alapján 2 elektronos redukció ment végbe (4. táblázat, H/In=1.97), ami arra utal, hogy az indiumhoz kötődő oxigén ligandum távozott, és az In⁺ állapot alakult vissza. Ez az eredmény is alátámasztja, hogy az általunk vizsgált In,H-ZSM-5 minta [InO]⁺ vagy [InOH]²⁺ kationokat tartalmaz, ami In-zeolitokon egyben a leggyakrabban javasolt aktív hely az NO-SCR reakcióban [27-29, 33, 34, 36]. Ugyanez a redukciós csúcs megjelenik a Co^{IE},In,H-ZSM-5 minta TPR görbéjén is, jelezve, hogy a második fémion (Co²⁺) nem befolyásolta az indium centrum redukcióját (20.A ábra).

A Co^{SSR},H-ZSM-5 mintán 390 °C-nál figyeltünk meg redukciós csúcsot. Ehhez közeli hőmérsékleten kaptunk redukciós csúcsot azokon a kétfémű mintákon is, amelyekbe a kobaltot szilárd fázisú reakcióval vittük be. A Co-zeolitokon végzett korábbi TPR vizsgálatok szerint ebben a viszonylag alacsony hőmérséklettartományban (350-400 °C) megjelenő redukciós csúcs olyan CoO és/vagy Co₃O₄ klaszterekhez tartozik, amelyek valószínűleg a zeolit krisztallitok külső felületén helyezkednek el [67, 73, 79-81]. Teljes redukciónál az elméleti H/Co atom arány CoO-ra 2.0, Co₃O₄-re 2.67. A Co^{SSR},H-ZSM-5 mintánál kapott 2.34 és a Co^{SSR},In,H-ZSM-5 mintánál kapott 2.64 jelzi, hogy a katalizátorokban a kobalt oxid főként Co₃O₄ formában van jelen (4. táblázat). Ugyanakkor az In,Co^{SSR},H-ZSM-5 mintán meghatározott, 2-höz közeli H/Co arány arra utal, hogy ebben a mintában a Co-oxid klaszterekben a CoO dominál. Ennek feltehetően az az oka, hogy a minta előállításakor az

indiumot vittük be másodikként, s eközben a minta redukzív előkezelést kapott. Az $[\text{InO}]^+$ alakulatra jellemző redukciós csúcs azonos intenzitással és azonos hőmérsékleten ($\sim 300^\circ\text{C}$) jelenik meg ezekben a kétfémes mintákban is, jelezve, hogy a kobalt-oxid alakulatok jelenléte nem befolyásolja az In alakulatok redukcióját (20.B ábra).



20. ábra Egyfémes és kétfémes Co- és/vagy In-tartalmú minták H_2 -TPR görbéi. A mintákat a H_2 -TPR mérés előtt O_2 áramban 500°C -on 1 órán át kezeltük elő, majd N_2 áramban szobahőmérsékletre hűtöttük. A TPR görbék felvételéhez a mintákat $30\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ 10 % H_2/N_2 áramban $10^\circ\text{C min}^{-1}$ felfűtési sebességgel 800°C -ra fűtöttük. Az izoterm szakasz kezdetét a függőleges pontozott vonal jelöli.

4. táblázat. Az indium és kobalt tartalmú katalizátorokon végzett H_2 -TPR mérések eredményei.

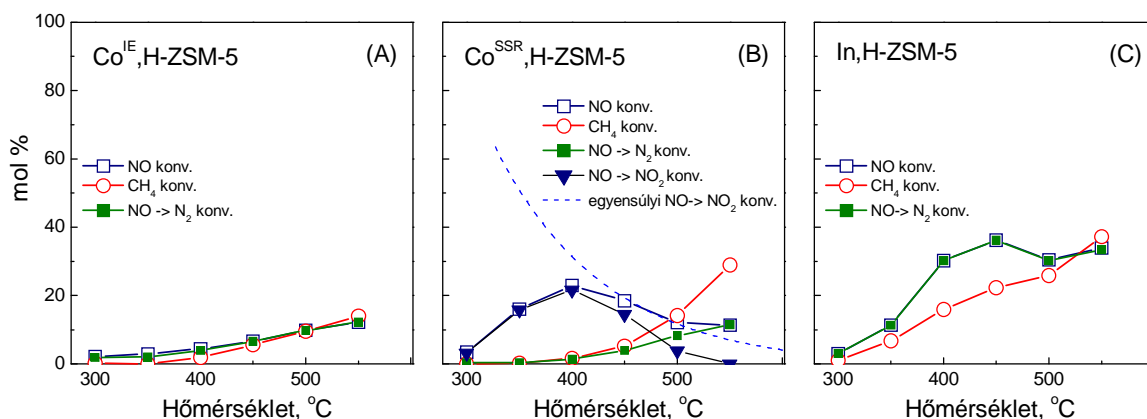
Minta	H_2 -fogyás	
	H/In	H/Co
In,H-ZSM-5	1.97	-
In, Co^{IE} ,H-ZSM-5	2.02	- ^b
Co^{IE} ,H-ZSM-5	-	- ^b
Co^{SSR} ,H-ZSM-5	-	2.34
In, Co^{SSR} ,H-ZSM-5	2.00 ^a	2.12
Co^{SSR} ,In,H-ZSM-5	2.00 ^a	2.64

^a A H/Co atomarányt az In alakulatok 2 elektronos redukcióját feltételezve számoltuk.

^b 800°C -ig nem volt redukció megfigyelhető.

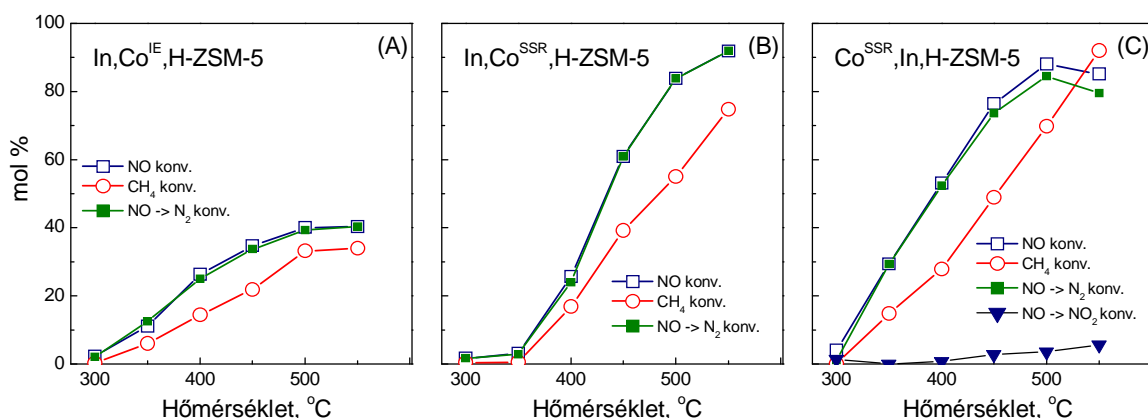
5.2.3.2. Co,H- és In,Co,H-ZSM5 katalizátorok tulajdonságai a CH₄/NO-SCR reakcióban

Az egyfémű katalizátorokon végzett NO-SCR katalitikus kísérletek eredményeit a 21. ábrán mutatjuk be.



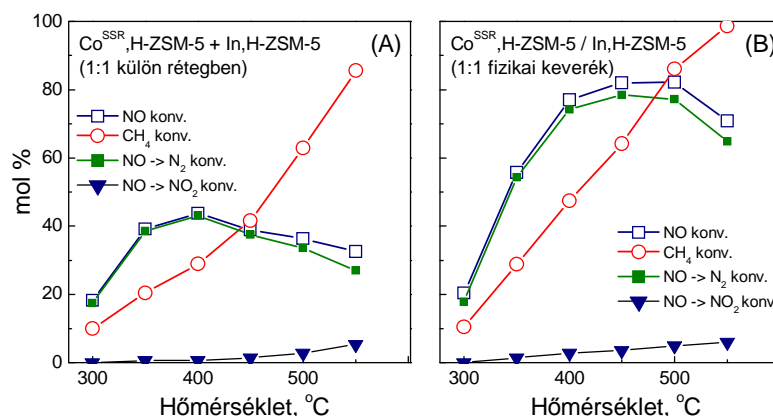
21. ábra A teljes NO konverzió (□), N₂-vé alakult NO (■), NO₂-vé alakult NO (▼) és teljes CH₄ konverzió (○) a hőmérséklet függvényében Co^{IE},H-ZSM-5 (A), Co^{SSR},H-ZSM-5 (B) és In,H-ZSM-5 (C) katalizátoron. A reakcióelegy összetétele 0,4 % NO, 0,4% CH₄, 2,0% O₂ / He, a térssebesség GHSV= 30000 h⁻¹. A szaggatott vonallal jelölt görbe (B) ábrán a termodinamikai egyensúlynak megfelelő NO₂ konverzió egy 0,4% NO-t és 2,0% O₂-t tartalmazó gázelegyenben.

A kétféle, kobalt tartalmú minta katalitikus viselkedése jelentősen eltér egymástól: az oldatfázisú ioncserével készült mintán az NO kizárólag N₂-vé alakult (21. A ábra), míg a szilárd fázisú reakcióval készült mintán főként NO₂-vé, és N₂ termék csak 400 °C fölötti hőmérsékleten keletkezett (21. B ábra). A H₂-TPR mérések megerősítették, hogy az azonos kobalttartalom ellenére a különböző előállítási eljárások különböző aktív helyeket hoztak létre a Co^{IE},H-ZSM-5 és a Co^{SSR},H-ZSM-5 mintákban. A Co^{IE},H-ZSM-5 minta ioncsere pozíciót elfoglaló kobalt ionokat tartalmaz, melyek katalizálják az NO-SCR reakciót (21. A ábra). Ezzel szemben a Co^{SSR},H-ZSM-5 mintában Co-oxid klaszterek keletkeztek, amelyek nyilvánvalóan a nitrogén-monoxid oxidációját katalizálják oxigénnel NO₂-vé (NO-COX reakció) metán redukálószer jelenlétében is (21. B ábra). A kobalt-oxidokról ismert, hogy az NO-COX reakciót katalizálják [73, 113-115]. Az In,H-ZSM-5 katalizátoron, ami bizonyítottan [InO]⁺ aktív alakulatokat tartalmaz ioncsere helyen, az NO szintén szelektíven N₂-vé alakult (21. C ábra).



22. ábra A teljes NO konverzió (□), N₂-vé alakult NO (■), NO₂-vé alakult NO (▼) és teljes CH₄ konverzió (○) a hőmérséklet függvényében In,Co^{IE},H-ZSM-5 (A), In,Co^{SSR},H-ZSM-5 (B) és Co^{SSR},In,H-ZSM-5 (C) katalizátoron. A reakcióelegy összetétele 0,4 % NO, 0,4% CH₄, 2,0% O₂ / He, a térsebesség GHSV= 30000 h⁻¹.

A 22. ábra a kétfémes mintákon mért konverziós görbéket mutatja. Az In,Co^{IE},H-ZSM-5 minta katalitikus viselkedése közel azonos az In,H-ZSM-5 mintáéval (vö. 22.A és 21.C ábra), ami arra utal, hogy a kétféle aktív hely, azaz az [InO]⁺ és Co²⁺ között elhanyagolható mértékű az együttműködés. Ezzel szemben az In,Co^{SSR},H-ZSM-5 minta, amelybe a kobaltot szilárd fázisú reakcióval vittük be, alacsonyabb hőmérsékleteken, körülbelül 400 °C-ig azonos, de 400 °C felett jelentősen magasabb aktivitást mutatott, mint az egyfémes, In,H-ZSM-5 minta (vö. 22.B és 21.C ábra). Fontos megjegyezni, hogy a Co^{SSR},H-ZSM-5 mintán tapasztalttal ellentétben az In,Co^{SSR},H-ZSM-5 mintán az NO szelektíven N₂-vé alakult, NO₂-t nem tudtunk kimutatni (vö. 21.B és 22.B ábra). Érdekes módon a kétfémes minta aktivitása az alacsonyabb hőmérséklettartományban is magasabb volt, ha először az indiumot vittük be a zeolitba, és másodikként a kobaltot szilárd fázisú reakcióval (Co^{SSR},In,H-ZSM-5 minta, 22.B és C ábra). Ezen a mintán magas hőmérsékleten kis mennyiségben NO₂ is megjelent a termékelegyen, de a nitrogén-monoxid ekkor is nagy szelektivitással több, mint 95%-ban N₂-vé alakult. Az eredményekből világosan látszik, hogy jelentős együttműködés van a kétféle aktív hely között azokban a mintákban, amelyek [InO]⁺ aktív hely mellett Co-oxid klasztereket is tartalmaznak.

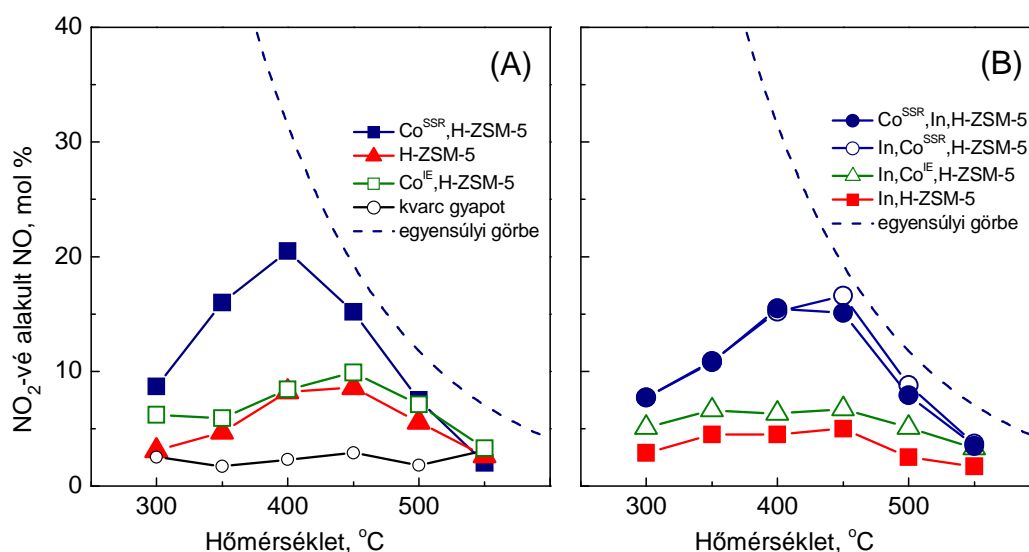


23. ábra A teljes NO konverzió (□), N₂-vé alakult NO (■), NO₂-vé alakult NO (▼) és teljes CH₄ konverzió (○) a hőmérséklet függvényében. A katalizátorágy felépítése: (A): Co^{SSR},H-ZSM-5 és In,H-ZSM-5 1:1 tömegarányban, két külön rétegben egymásra helyezve; (B): Co^{SSR},H-ZSM-5 és In,H-ZSM-5 szemcséi 1:1 tömegarányban összekeverve. A reakcióelegy összetétele 0,4 % NO, 0,4% CH₄, 2,0% O₂ / He, a térssebesség GHSV= 30000 h⁻¹.

A H₂-TPR mérésekkel kimutattuk, hogy a szilárd fázisú reakcióval keletkezett kobalt-oxid klaszterek a zeolit krisztallitok külső felületén helyezkednek el, míg az [InO]⁺ aktív centrumok ioncsere helyet foglalnak el a zeolitcsatornáknakban. Annak érdekében, hogy megtudjuk, mi az a távolság, amely még lehetővé teszi az együttműködést a kétféle aktív hely között, olyan katalitikus kísérleteket végeztünk, amelyben fizikailag elkülönítettük egymástól a kétféle aktív helyet (23. ábra). Először két külön rétegben egymásra helyezve alkalmaztuk a Co-oxidot tartalmazó Co^{SSR},H-ZSM-5 és az [InO]⁺ helyeket tartalmazó In,H-ZSM-5 katalizátort. Az NO/CH₄/O₂ reaktáns elegy először a Co^{SSR},H-ZSM-5, majd az In,H-ZSM-5 szemcsékből képezett katalizátorágyon haladt keresztül (23.A ábra). Ennek a rétegzett rendszernek hasonló a katalitikus viselkedése, mint az In,H-ZSM-5-nek, kivéve, hogy kb. 400 °C alatti hőmérsékleteken jóval magasabb NO konverzió értékeket kaptunk (23.A és 21.C ábra). A következő kísérletben a kétféle katalizátor szemcséinek fizikai keveréke képezte a katalizátorágyat (23.B ábra). Ennek a rendszernek a katalitikus viselkedése a Co^{SSR},In,H-ZSM-5 mintán tapasztalathoz hasonlít (22.C ábra), azaz a teljes hőmérséklettartományban viszonylag magas NO konverziót kaptunk (23.B ábra). Az NO nagy szelektivitással N₂-vé alakult mind a rétegzett, mind a katalizátorszemcsék összekeverésével készült rendszerben, bár magas hőmérsékleten mindkét esetben kevés NO₂ termék is kimutatható volt (23. ábra). Az eredményekből megállapíthatjuk, hogy a kétféle aktív hely és a hozzájuk kapcsolódó

kétféle katalitikus funkció jól szétválasztható, de köztük az együttműködés hatékonyabb, ha viszonylag közel vannak egymáshoz.

A 4. egyenlet szerint, ha a metán szelektíven az NO-SCR reakcióban fogy, akkor moláris konverziója az N_2 -vé alakult NO konverzió fele. Ha ezt az értéket a metán konverzió meghaladja, az annak a jele, hogy a metán közvetlenül az oxigénnel is reagál ($CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$). Ez a káros metánégési mellékreakció az egyfémű és a kétfémű katalizátorokon is általában 400 °C feletti hőmérsékleten gyorsul fel (21-23. ábra).



24. ábra NO₂-vé alakult NO a hőmérséklet függvényében (A) $Co^{SSR}, H-ZSM-5$ (■), $H-ZSM-5$ (▲), $Co^{IE}, H-ZSM-5$ (□) katalizátoron és kvarc gyapoton (○), valamint (B) $Co^{SSR}, In, H-ZSM-5$ (●), $In, Co^{SSR}, H-ZSM-5$ (○), $In, Co^{IE}, H-ZSM-5$ (Δ) és $In, H-ZSM-5$ (■) katalizátoron. A reakcióelegy összetétele 0,4 % NO, 2,0% O₂ / He, a térssebesség GHSV= 30000 h⁻¹. A szaggatott vonallal jelölt görbe a termodinamikai egyensúlynak megfelelő NO₂ konverzió egy 0,4% NO-t és 2,0% O₂-t tartalmazó gázelegyenben.

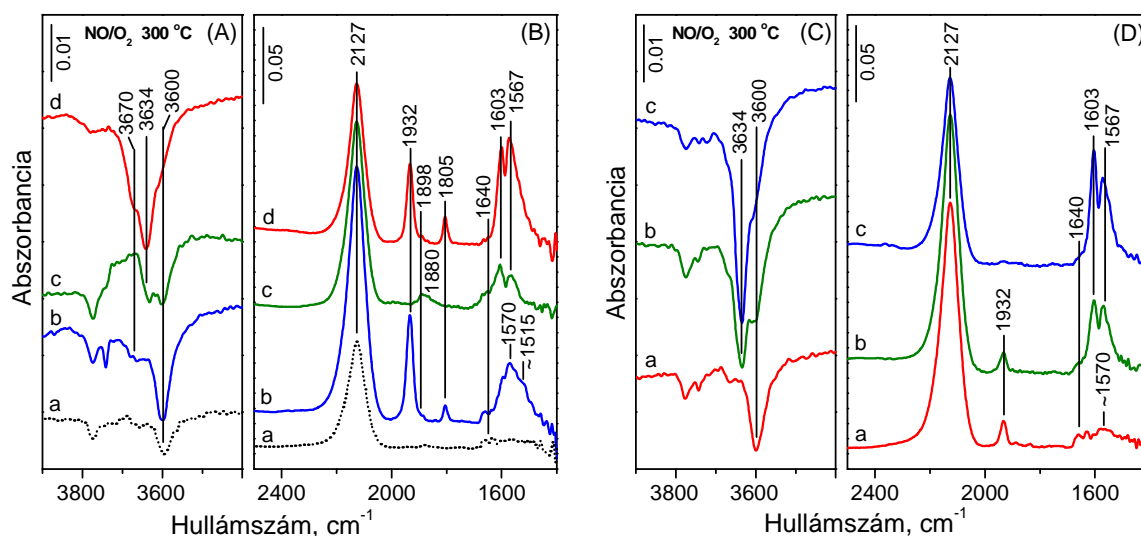
A fentiekben bemutatott katalitikus kísérletek eredményei azt sugallják, hogy a katalizátor NO-COX aktivitásának nagy jelentősége van az SCR reakcióban, és a keletkező NO₂ fontos közttermék. Ezért megvizsgáltuk a katalizátorok aktivitását az NO-COX reakcióban is oly módon, hogy a metánt kivettük a reaktáns elegyből. A hőmérséklet függvényében kapott konverziós görbéket a 24. ábra mutatja. A kísérletekkel az NO-COX aktivitásért felelős aktív helyeket kívántuk azonosítani. Alacsony hőmérsékleten a termodinamika megengedi, hogy az NO nagy százalékban NO₂-vé alakuljon. A szaggatott vonal jelzi az egyensúly beállásakor elérhető értéket. Azonban katalizátor nélkül, amikor inert kvarcgyapotot helyeztünk a reaktorba, nagyon alacsony, 1-2% volt az NO konverzió a

teljes hőmérséklettartományban (24.A ábra, alsó görbe). Ez jelzi, hogy a folyamat kinetikailag kontrollált, és a reakciósebesség növeléséhez katalizátorra van szükség [75]. Az előzetes várakozással összhangban [73, 113-115] a Co^{SSR} , H-ZSM-5 mintában található kobalt oxid klaszterek jól katalizálják az NO-COX reakciót (24.A ábra, felső görbe). A görbe alakja jól egyezik a korábban hasonló vizsgálatokban megfigyelhetővel, és arra utal, hogy ezen a katalizátoron körülbelül 400 °C alatti hőmérsékleten a reakció kinetikailag kontrollált, e fölötti hőmérsékleten pedig a termodinamikai egyensúly szab korlátot a reakciónak [73, 114, 115]. A zeolit tiszta H-formája (H-ZSM-5) a Co^{SSR} , H-ZSM-5 mintához képest alacsonyabb, de mégis jelentős aktivitást mutat (24.A ábra) azt jelezve, hogy – a korábbi tapasztalatokkal összhangban [21, 25, 75] – az NO-COX reakciót a Brönsted savas helyek is katalizálják. Gyakorlatilag azonos konverziós görbét kaptunk a Co^{IE} ,H-ZSM-5 mintán, mint a H-ZSM-5 katalizátoron. Ebből arra lehet következtetni, hogy az ioncsere helyen lévő Co^{2+} ionok nem járulnak hozzá az NO-COX aktivitáshoz. Hasonló eredményeket közöltek különböző Co-zeolit katalizátorokon, amelyek alátámasztották, hogy a kobalt ionok csak az NO-SCR reakcióban mutatnak aktivitást, míg a Brönsted-savas centrumok és a kobalt-oxid alakulatok az NO-COX reakcióban aktívak [116]. Az In ,H-ZSM-5 és az $\text{In},\text{Co}^{\text{IE}}$,H-ZSM-5 minta alacsonyabb NO-COX aktivitást mutatott, mint a H-ZSM-5 (24.B ábra). Ez közvetett módon mutatja, hogy az $[\text{InO}]^+$ alakulat sem aktív az NO-COX reakcióban. Ez a két katalizátor kevesebb Brönsted savas helyet tartalmaz, mint a H-forma, mert a protonok több mint 30%-át indium kationok helyettesítik. Ez magyarázhatja az alacsonyabb NO-COX aktivitást. Ez az eredmény összhangban van korábbi, indium-zeolitokon tett megfigyelésekkel, amik szintén azt sugallták, hogy az NO-COX reakciót a Brönsted savas helyek, az NO-SCR reakciót pedig a kationos indium centrumok katalizálják [21, 25]. A kétfémes $\text{In},\text{Co}^{\text{SSR}}$,H-ZSM-5 és Co^{SSR} , In ,H-ZSM-5 hasonló NO-COX aktivitást mutatott, mint a Co^{SSR} ,H-ZSM-5 katalizátor (24. A és B ábra), további bizonyítékot adva arra, hogy Co-oxid klaszterek jelenlétében az NO-COX reakció jelentősen gyorsul.

5.2.3.3. Co,H- és In,Co,H-ZSM-5 katalizátoron NO/O₂ elegyben kialakuló felületi képződmények

Az egy- és kétfémes mintákon NO/O₂ gázáramban 300 °C-on kapott operando DRIFT spektrumokat (különbség spektrumok) a 25. ábrán mutatjuk be. Minden sáv csökkent intenzitásában, ha a hőmérsékletet emeltük, és nőtt, ha a hőmérsékletet ismét csökkentettük

(ezt a reverzibilitásra utaló jelenséget az egyszerűség kedvéért az ábrán nem mutatjuk be). Ugyanakkor 500 °C-on hélium árammal öblítve a DRIFT reaktort minden adszorbeált felületi képződmény távozott a felületről. Ezekből az eredményekből megállapítható, hogy ugyanúgy, mint ahogyan az 5.2.1.3. fejezetben az In,H-zeolitok vizsgálatánál már megállapítottuk, az adszorpció viszonylag gyenge és reverzibilis.



25. ábra (A,B) a H-ZSM-5 (a), Co^{IE},H-ZSM-5 (b), In,H-ZSM-5 (c), és In,Co^{IE},H-ZSM-5 (d), valamint (C,D) a Co^{SSR},H-ZSM-5 (a), In,Co^{SSR},H-ZSM-5 (b) és Co^{SSR},In,H-ZSM-5 (c) mintán felvett DRIFT spektrumok 0,4 % NO/ 2,0 % O₂ / He összetételű folyamatos gázáramban 300 °C-on és GHSV= 30000 h⁻¹ térssebességnél.

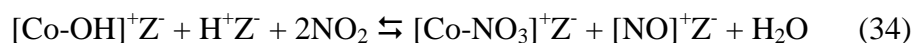
A tiszta H-formán kapott spektrumot összehasonlítás céljából a 25.A-B ábra pontozott vonala mutatja. A H-ZSM-5 mintán 2128 és 1640 cm⁻¹-nél megjelenő sávok a nitrozónium ion ν_{NO} és a zeoliton adszorbeált víz $\delta(H_2O)$ rezgéséből erednek [93]. Az adszorbeált alakulatok képződése közben Brönsted savas hidroxil csoportok reagáltak el, ezért látható negatív ν_{OH} sáv 3600 cm⁻¹-nél (25.A ábra). Ezt a spektrális jelenséget a 31. egyenlettel leírt bruttó folyamattal lehet értelmezni [93], ahogyan azt már az 5.2.1.3. fejezetben tárgyaltuk. Mivel a katalizátorainkban az ioncsere indiummal vagy kobalttal minden esetben csak részleges, és a kompenzáló kationok legnagyobb része proton maradt, ez a folyamat minden mintán végbemegy, és a fenti spektrális jelenségek alapján kimutatható a spektrumban.

A Co^{IE},H-ZSM-5 mintán a H-formához képest további felületi képződmények alakultak ki az NO/O₂ elegy adszorpciójakor. Új sávok jelentek meg 1570, 1515 (vállként), 1932, 1898 és 1805 cm⁻¹-nél (25.A ábra, b), valamint egy új negatív ν_{OH} sáv is kialakult 3670 cm⁻¹ körül,

amely a $[\text{Co-OH}]^+$ alakulathoz köthető. Ez az alakulat a víz heterolitikus disszociációjával keletkezik Co^{2+} ionokon (33. egyenlet) [79, 96, 108]:



A megjelenő új negatív sáv közvetett módon bizonyítja, hogy az új pozitív sávokhoz tartozó felületi képződmények közül valamelyik a Co^{2+} helyekhez kötődve alakul ki. Korábbi tanulmányok az $1500\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ tartományban Co-ZSM-5-ön megjelenő sávokat NO_x^- képződéséhez, főként különböző módon kötődő nitrát alakulatok képződéséhez rendelték [78, 103]. Azt is kimutatták, hogy az NO_3^- egyidejűleg keletkezik az NO^+ ionokkal az ioncsere helyen lévő Co centrumon, például $[\text{Co-OH}]^+$ aktív helyen az alábbi, 34. egyenlet szerint [96]:



Ezzel a folyamattal analóg folyamatot gyakran észleltek más NO-SCR katalizátorokon is [117, 118]. A $\text{Co}^{\text{IE}},\text{H-ZSM-5}$ mintán NO/O_2 elegy adszorpciójakor a 34. egyenlettel jelölt folyamat mellett a 31. egyenlet szerinti is végbemegy, amint ezt a $3600\text{ és }3670\text{ cm}^{-1}$ -nél megjelenő kétféle negatív ν_{OH} sáv mutatja. Co-zeolitokon az $1750\text{-}1950\text{ cm}^{-1}$ tartományban megjelenő sávok általában ionos kobalt helyeken képződő különböző nitrozil és dinitrozil alakulatokhoz köthetők [99]. Az $1805\text{ és }1898\text{ cm}^{-1}$ -nél megjelenő sávpár kétségtelenül a Co^{2+} ionon adszorbeált dinitrozil szimmetrikus és antiszimmetrikus ν_{NO} rezgésének frekvenciája [63, 78, 119, 120]. Az 1932 cm^{-1} -nél megjelenő sáv azonosítása kevésbé egyértelmű (25.B ábra, b): korábban $\text{Co}^{2+}\text{-NO}$ mononitrozil sávként azonosították [63, 119], később azonban Co-ZSM-5 mintán $\text{Co}^{3+}\text{-NO}$ mononitrozilhoz rendelték [78, 120]. Újabban megjelent munkák ez utóbbi hozzárendelést fogadták el, hangsúlyozva azonban, hogy a Co^{3+} ionhoz oxigén ligandumnak kell kötődnie ahhoz, hogy az ionos kobalt centrum nettó töltése csökkenjen [121, 122], mivel valószínűtlen, hogy egy háromértékű kation kompenzálhatna három egymástól viszonylag távol elhelyezkedő negatív töltést egy nagy Si/Al arányú (>15) zeolitvázon. A H_2 -TPR eredményeink (20.A ábra) azonban nem támasztják alá, hogy a $\text{Co}^{\text{IE}},\text{H-ZSM-5}$ mintában oxigén tartalmú kobalt alakulat lenne, mivel $800\text{ }^\circ\text{C}$ alatti hőmérsékleten nem kaptunk redukciós csúcsot [67, 73, 80, 81]. Ezért valószínűbb, hogy ez a minta főként Co^{2+} ionokat tartalmaz, és az 1932 cm^{-1} -nél látható sáv $\text{Co}^{2+}\text{-NO}$

mononitrozilként azonosítható. Mivel ez a mononitrozil sáv lényegesen nagyobb intenzitással jelenik meg a dinitrozil sávokhoz képest, valószínűsíthető, hogy a Co^{2+} főként $[\text{Co-OH}]^+$ formában van. Ekkor ugyanis a Co^{2+} ionnak a hozzá kötődő OH-ligandum miatt részlegesen telített a koordinációs szférája, s így csak egy nitrozil ligandumot tud megkötni, és mononitrozil alakulatot képez [123]. Érdekes megjegyezni, hogy a H_2 -TPR reakció során a Co^{2+} és $[\text{Co-OH}]^+$ alakulatok egyformán magas hőmérsékleten (700°C fölött) és azonos H_2 -fogyasztással ($2\text{H}/\text{Co}$) redukálódnának fém kobalttá [79].

Az In,H-ZSM-5 katalizátor operando DRIFT spektrumán az NO/O_2 elegy adszorpciójakor 300°C -on kialakuló képződményeket az 5.2.1.3. fejezetben már tárgyaltuk. Röviden összefoglalva, két új sáv jelenik meg 1603 és 1567 cm^{-1} -nél, amelyek különböző felületi NO_3^- alakulatokként azonosíthatóak [99, 100]. A felületi nitrátok képződését negatív ν_{OH} sáv megjelenése kíséri 3634 cm^{-1} -nél, ami az $[\text{InO}]^+ / [\text{InOH}]^{2+}$ centrumok részvételét jelzi a folyamatban, és ugyanakkor az NO^+ ionok egy része az NO_3^- ionokkal együtt keletkezik. Lényegében ezek a folyamatok fedezhetők fel a 25.A-B ábrán bemutatott (c) jelű spektrumon is. Ezzel párhuzamosan a Brönsted savas helyeken a 31. egyenlet szerinti folyamat is végbemegy, amint az a 3600 cm^{-1} hullámszámnál megjelenő másik negatív ν_{OH} sáv megjelenéséből látható (25.A ábra, c).

A kétfémes In, Co^{IE} ,H-ZSM-5 mintán a 31. és 34. egyenlettel leírt, valamint a fenti, $[\text{InO}]^+$ centrumokon végbe menő, NO^+ és NO_3^- keletkezésével járó folyamatok is végbemennek, ahogyan ezt a negatív ν_{OH} sávok (25.A ábra, d) és a pozitív NO^+ (2127 cm^{-1}), Co^{2+} -nitrozil (1932 , 1898 és 1805 cm^{-1}) és NO_3^- (1603 , 1567 cm^{-1}) (25.B ábra, d) sávok megjelenése mutatja. A kettős nitrát sáv azonban az In,H-ZSM-5-ön tapasztalható képest (25.B ábra, c és d) nagyobb intenzitással és az alacsonyabb hullámszámok felőli oldalon kiszélesedve jelenik meg, ami arra utal, hogy itt az indiumhoz kötődő nitrátok sávjai (c spektrum) és a kobalthoz kötődő nitrát alakulatok sávjai (b spektrum) egymást átfedve és összegződve jelennek meg.

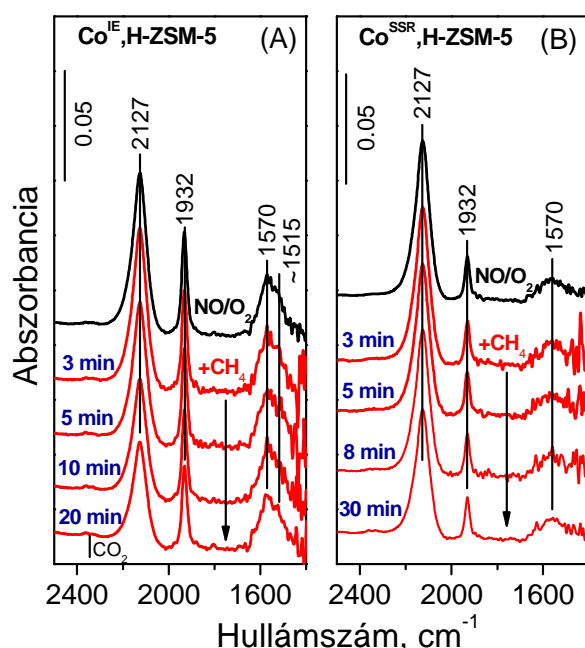
A Co^{SSR} ,H-ZSM-5 minta spektrumában, amely mintában a H_2 -TPR vizsgálatok eredménye szerint a kobalt túlnyomó részben Co-oxid klaszerek formájában van jelen, és a Co^{2+} ionok mennyisége elhanyagolható, a dinitrozil és mononitrozil, illetve a nitrát sávok alig láthatók (25.D ábra, a). Ez az eredmény összhangban van azokkal a korábbi megfigyelésekkel, amelyek szerint nitrozil és nitrát alakulatok csak ioncsere pozícióban lévő kobalt ionokon keletkeznek, kobalt-oxid klasztereken nem [79, 121]. Mivel sem NO adszorpció, sem a 34. egyenlet szerinti folyamat nem megy végbe kobalt-oxid klasztereken, a

Co^{SSR},H-ZSM-5 mintán az NO/O₂ elegy adszorpciójakor kapott spektrum nagyban hasonlít a H-ZSM-5 mintán kapott spektrumhoz (vö. 25.A-B ábra, a és 25. C-D ábra, a spektruma), jelezve, hogy az előbbi mintán is főképpen csak a 31. egyenlettel leírt folyamat megy végbe. Ehhez hasonlóan a kétfémes In,Co^{SSR},H-ZSM-5 és a Co^{SSR},In,H-ZSM-5 mintákon, ahol az [InO]⁺ helyek mellett lényegében csak kobalt-oxid klaszterek vannak jelen, az NO/O₂ elegy adszorpciójakor kapott spektrumok nagyon hasonlóak az In,H-ZSM-5 mintán kapott spektrumhoz (vö. 25.C-D ábra b,c és 25.A-B ábra c), jelezve, hogy ezeken a kétfémes mintákon döntően a 31. egyenlet szerinti és az [InO]⁺ centrumokon lejátszódó, NO⁺ és NO₃⁻ keletkezésével járó folyamatok mennek végbe. A kétfémes mintákon azonban az In,H-ZSM-5 mintán tapasztalható képest egy jelentős különbség felfedezhető: az 1603 és 1567 cm⁻¹-nél jelentkező nitrát sávok és az [InOH]²⁺ alakulatok fogyásához köthető, 3634 cm⁻¹-nél látható negatív ν_{OH} sáv intenzitása a kétfémes mintákon nagyobb, jelezve, hogy kobalt-oxid klaszterek jelenlétében nagyobb felületi nitrát koncentráció alakult ki. A kétfémes minták közül a felületi nitrát koncentráció növekedése a Co^{SSR},In,H-ZSM-5 mintán nagyobb, mint az In,Co^{SSR},H-ZSM-5 mintán (25.D ábra b,c). Az előbbi mintánál a kobaltot az indium után vittük be a zeolitba, és ekkor a mintában a kobalt-oxid klaszterek főként Co₃O₄ formában vannak (4. táblázat). Az eredmények azt sugallják, hogy az NO₃⁻ képződésével járó folyamat nagyobb sebessége a kobalt-oxid klaszterek korábban bemutatott (5.2.3.2 fejezet) nagy NO-COX aktivitásához köthető.

5.2.3.4. Co,H- és In,Co,H-ZSM-5 katalizátoron NO/O₂ elegyben kialakult felületi képződmények reaktivitása metánnal

A Co,H- és In,Co,H-ZSM-5 katalizátoron NO/O₂ elegyben kialakult felületi képződmények reaktivitását metánnal hasonló módon vizsgáltuk, mint az In,H-ZSM-5 és Pd,In,H-ZSM-5 mintákon (5.2.1.4. illetve 5.2.2.3. fejezet). Miután az NO/O₂/He áramban 350 °C-on beállt az állandósult állapot, metánt kevertünk a gázelegybe, miközben az NO és O₂ koncentrációt változatlan értéken tartottuk. A metán megjelenését a gázfázisban egyértelműen jelezte a 3014 cm⁻¹ hullámszámnál megjelenő éles ν_{CH} sáv és ennek két oldalán mutatkozó rotációs sávok (az ábrán ez a tartomány nem látható). A DRIFT reaktoron áthaladt gázelegyet tömegspektrométerrel elemeztük. Amikor a metán megjelent a gázfázisban, az aktív felületi képződmények koncentrációja csökkenni kezdett, amíg el nem érte az új

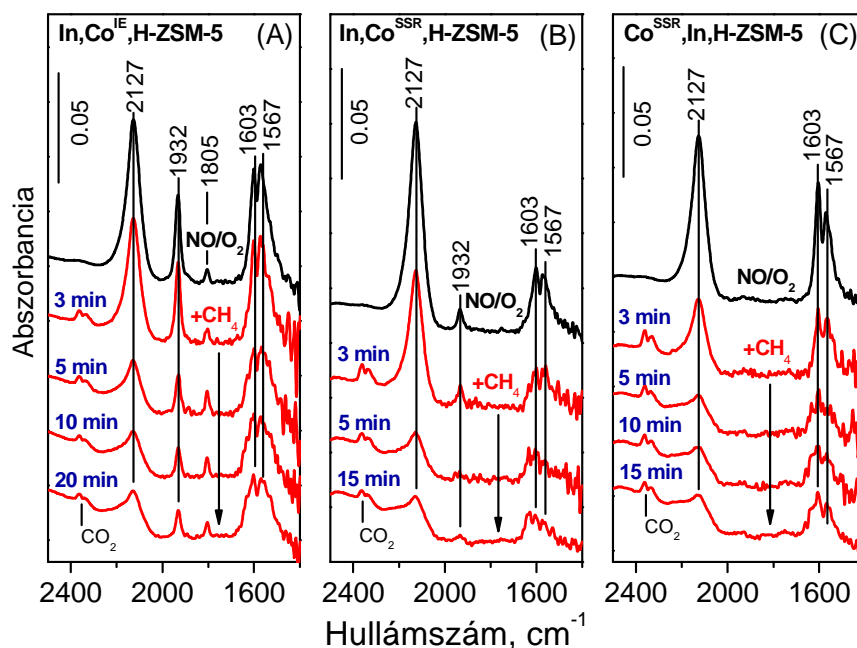
állandósult állapothoz tartozó alacsonyabb koncentrációt. A metán hozzáadása utáni változás mértéke és sebessége a katalizátor aktivitását tükrözi.



26. ábra A $\text{Co}^{\text{IE}}, \text{H-ZSM-5}$ (A) és a $\text{Co}^{\text{SSR}}, \text{H-ZSM-5}$ (B) katalizátoron a reaktáns elegy összetételének megváltoztatásakor kapott tranziens válasz operando DRIFT vizsgálata. A zeolitot 0,4 % NO / 2,0 % O_2 / He eleggyel érintkeztettük GHSV= 30000 h^{-1} térssebességnél 350 °C-on az állandósult állapot kialakulásáig (legfőbb spektrum), majd a gázelegyet 0,4 % NO / 0,4 % CH_4 / 2,0 % O_2 / He összetételűre változtattuk. A spektrumokat a változtatást követően a jelzett idő elteltével vettük föl.

Elsőként a különböző kobalt tartalmú mintákon az NO/O_2 elegy adszorpciójával kialakuló felületi képződmények reaktivitását vizsgáltuk metánnal. Az eredményeket a 26. ábrán mutatjuk be. A $\text{Co}^{\text{IE}}, \text{H-ZSM-5}$ és a $\text{Co}^{\text{SSR}}, \text{H-ZSM-5}$ minták viselkedése kissé eltér egymástól (26. A-B ábra). A $\text{Co}^{\text{IE}}, \text{H-ZSM-5}$ mintánál az NO^+ (2127 cm^{-1}), kobalt mononitrozil (1932 cm^{-1}) és NO_3^- (1570 és $\sim 1515 \text{ cm}^{-1}$) sávok intenzitása kissé csökkent, miután metánt kevertünk a gázelegybe, míg a $\text{Co}^{\text{SSR}}, \text{H-ZSM-5}$ mintánál a felületi képződmények sávjai gyakorlatilag változatlanok maradtak. Kis mennyiségű NO-SCR termék detektálható a $\text{Co}^{\text{IE}}, \text{H-ZSM-5}$ mintán áthaladt gázban: CO_2 (IR sávok 2362 és 2332 cm^{-1} -nél és MS-sel detektálva) és N_2 (MS-sel detektálva), ami összhangban van a minta viszonylag alacsony NO-SCR aktivitásával (21.A ábra). Korábbi tanulmányok igazolták, hogy a kobalt kationokon képződő nitrátok képesek reagálni metánnal, és ezáltal iniciálják az NO-SCR reakciót [78, 96, 103]. Azt is megállapították, hogy a különböző kobalt nitrozilok nem vesznek részt az NO-SCR reakcióban [78, 103]. Ugyanakkor ezek a felületi nitrozilok,

és különösen az 1932 cm^{-1} -nél sávot adó Co-mononitrozil vízre különösen érzékeny [78]. Ennek a sávnak az intenzitáscsökkenése (26.A ábra) tehát első sorban annak tulajdonítható, hogy a felületi nitrozil képződményeket az SCR reakcióban keletkező víz leszorítja a kobalt ionokról. Ezt az is alátámasztja, hogy a $\text{Co}^{\text{SSR}},\text{H-ZSM-5}$ minta spektrumán, amely mintán SCR reakció nem játszódik le, s így víz sem keletkezik, ennek a sávnak az intenzitása nem csökken (26.B ábra).



27. ábra Az $\text{In}, \text{Co}^{\text{IE}}, \text{H-ZSM-5}$ (A), az $\text{In}, \text{Co}^{\text{SSR}}, \text{H-ZSM-5}$ (B) és a $\text{Co}^{\text{SSR}}, \text{In}, \text{H-ZSM-5}$ (C) katalizátoron a reaktáns elegy összetételének megváltoztatásakor kapott tranziens válasz operando DRIFT vizsgálata. A zeolitot 0,4 % NO / 2 % O_2 / He eleggyel érintkeztettük $\text{GHSV} = 30000\text{ h}^{-1}$ térsebességnél $350\text{ }^\circ\text{C}$ -on az állandósult állapot kialakulásáig (legfőbb spektrum), majd a gázelegyet 0,4 % NO / 0,4 % CH_4 / 2,0 % O_2 / He összetételűre változtattuk. A spektrumokat a változtatást követően a jelzett idő elteltével vettük föl.

Az $[\text{InO}]^+$ centrumokon keletkező felületi nitrátok sokkal reaktívabbak metánnal, mint a Co^{2+} centrumokon keletkezők, ahogy ezt a spektrumban az 1603 és 1567 cm^{-1} -nél megjelenő sávok gyorsabb intenzitáscsökkenése, a gáz fázisú CO_2 nagyobb intenzitású sávja (26.A ábra és 27.A-C ábra), valamint az N_2 nagyobb intenzitású (itt be nem mutatott) MS jele is mutatja. Ezek a megfigyelések összhangban vannak az indium tartalmú minták nagyobb NO-SCR aktivitásával (21.A-C és 22. A-C ábra).

A felületi nitrát alakulatok gyors fogyását az NO-SCR reakcióban az indium tartalmú mintákon az NO^+ ionok fogyása kíséri, amint ezt a megfelelő abszorpciós sávok intenzitásának párhuzamos csökkenése mutatja (27.A-C ábra). Az 5.2.1.4. fejezetben már

láttuk, hogy a H-zeolitokon a Brönsted savas centrumok helyettesítésével keletkező nitrozónium ionok (31. egyenlet) önmagukban nem képesek metánnal reagálni, IR sávjuk intenzitása metán hozzáadásának hatására nem csökken (15.A-B. ábra). Ezzel szemben az In,H-zeolitokon azok az NO^+ ionok, amelyek NO_3^- ionokkal együtt keletkeztek, együtt reagáltak el az NO-SCR reakcióban (15.C-D ábra). Meg kell említeni, hogy az NO^+ ionok koncentrációja részben amiatt is csökkenhet, hogy a 31. egyenlettel leírt egyensúlyi folyamat balra tolódik, ha nagyobb konverzió értékeknél az NO-SCR reakcióban több víz keletkezik.

Az In,Co^{IE},H-ZSM-5 mintán az is megfigyelhető, hogy Co-nitrozil képződmények, különösen az 1932 cm⁻¹-nél ν_{NO} sávot adó kobalt mononitrozil koncentrációja csökken a metán megjelenésekor a reaktáns elegyben, és ez a csökkenés kifejezettebb, mint a Co^{IE},H-ZSM-5 mintán, amelyen azonos hőmérsékleten lényegesen kisebb a konverzió az NO-SCR reakcióban (vö. 26.A és 27. A ábra). A korábbi megfigyelésekkel összhangban [78, 103] azonban kizárhatjuk, hogy a mononitrozil alakulatok szerepet játszanának az SCR reakcióban, amit alátámaszt az a tény is, hogy jelenlétük és fogyásuk sebessége nincs összefüggésben a katalizátorok NO-SCR reakcióban mutatott aktivitásával. Ugyanis a mononitrozil képződmények jelen vannak és koncentrációjuk csökken is az NO-SCR reakció lejátszódásakor az In,Co^{IE},H-ZSM-5 mintán, azonban az In,H-ZSM-5 minta, amelyen egyáltalán nem jelennek meg nitrozil képződmények, gyakorlatilag azonos katalitikus viselkedést mutat az előbbi katalizátorral az NO-SCR reakcióban (vö. 21.C és 22.A ábra). Továbbá az NO-SCR reakcióban legnagyobb aktivitást mutató In,Co^{SSR},H-ZSM-5 és Co^{SSR},In,H-ZSM-5 mintákon (22.B és C ábra) kobalt nitrozil alig vagy egyáltalán nem keletkezik (27.B és C ábra). Ezért valószínűsíthető, hogy a kobalt nitrozil képződmények koncentrációja nem azért csökken, mert metánnal reagálnának és hozzájárulnának az NO-SCR konverzióhoz, hanem mert az SCR reakcióban keletkező víz leszorítja azokat a Co ionokról [78], ami nagyobb mértékben megy végbe, ha az NO-SCR reakció nagyobb sebessége miatt több víz van jelen a rendszerben. Az eredményeink megerősítik azt a korábbi megfigyelést is [78], hogy a mononitrozil képződmények (1932 cm⁻¹) érzékenyebbek vízre, mint az 1898 és 1805 cm⁻¹-nél sávot adó dinitrozil képződmények (27.A ábra).

6. ÉRTÉKELÉS

6.1. KATALITIKUSAN AKTÍV INDIUM CENTRUMOK KIALAKULÁSA REDUKTÍV SZILÁRD FÁZISÚ IONCSERE REAKCIÓBAN

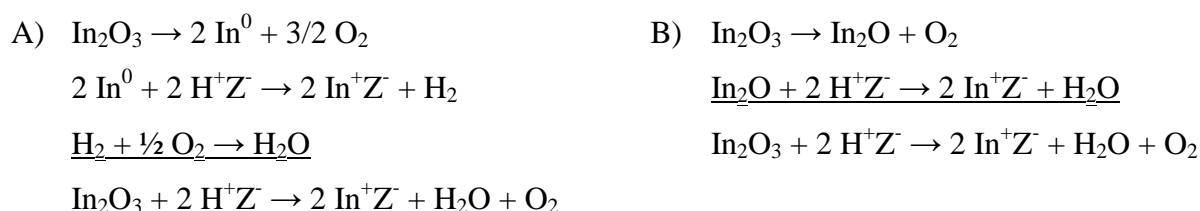
A jelen munka részben az NO metános szelektív katalitikus redukálásában aktív indium centrumok kialakulására vonatkozik H-mordenitben, redukatív szilárd fázisú ioncsere (RSSIE) folyamatban. Az RSSIE módszert sikerrel alkalmazták indium kationok bevitelére különböző zeolitokba, amely a zeolit szerkezetétől függetlenül minden esetben In^+ kationok ioncsere pozícióba kerülését eredményezte [53-55, 90, 124]. Úgy gondoljuk, hogy az RSSIE folyamat mechanizmusára vonatkozó megállapításaink a H-mordenittől eltérő szerkezetű zeolitokra is érvényesek.

Az RSSIE folyamat mechanizmusát érintő legérdekesebb feladat annak megállapítása, hogy a H-zeolithoz kevert szilárd In_2O_3 -ból hogyan és milyen képződmény keletkezik, amely képes a zeolit szűk csatornáiba, nehezen elérhető üregeibe bejutni, és ott a rácsöltést kompenzáló protonokat helyettesíteni.

Amint az eredményeinkből látható, az RSSIE folyamat a korábbi megfigyelésekkel összhangban [54-56] már 400 °C alatt megindul és 500 °C alatti hőmérsékleten is nagy sebességgel nagyfokú ioncserét eredményez (5. ábra, b). Ebben a hőmérséklettartományban redukálószer nélkül ioncsere folyamat az In_2O_3 és H-M között egyáltalán nem megy végbe (5. ábra, c). Ez a megfigyelés kizárja, hogy az RSSIE reakció a korábban javasolt [56] és a 10.a és 10.b egyenlettel leírt mechanizmus szerint menne végbe. A 10.a egyenlet ugyanis redukálószer nélküli ioncserét ír le a folyamat első lépéseként, ami láthatóan csak 500 °C feletti hőmérsékleten és csak kis mértékben megy végbe. Ugyanakkor azt tapasztaltuk, hogy az RSSIE reakció már 400-450 °C-on is nagy sebességgel halad. A korábbi megfigyelések szerint inert gázban vagy vákuumban 500-600 °C között csak kismértékű ioncsere ment végbe, és a folyamatot az O_2 kis koncentrációban is nagymértékben gátolta [90]. Az oxigén gátló hatása erős bizonyíték arra, hogy az In_2O_3 autoredukción megy keresztül O_2 fejlődés közben, majd ezt követően játszódik le az ioncsere reakció. Oxigén tartalmú gázban közel teljes ioncsere végbemehet ugyan, de csak igen magas, 750 °C-os hőmérsékleten [25]. Az autoredukció és a szilárd fázisú ioncsere, vagyis az ún. autoreduktív szilárd fázisú ioncsere (ARSSIE) folyamat a 30. egyenlettel írható le [90]. Hidrogén jelenlétében azonban az RSSIE folyamat megy végbe (8. egyenlet), amikor is az In_2O_3 redukciója hidrogénnel sokkal

gyorsabb, mint az autoredukciója, és így az RSSIE sokkal alacsonyabb hőmérsékleten is megy végbe, mint az ARSSIE folyamat.

A 9.a és 9.b egyenlettel leírt másik mechanizmusjavaslat szerint az RSSIE reakció első lépése redukció. Ezt valószínűsítik az 5. ábrán bemutatott eredmények is. A 9.a egyenlet szerint In(I)oxid köztitermék képződését valószínűsítették, ami a második lépésben (9.b egyenlet) reagál a zeolit savas hidroxil csoportjaival [53]. Alternatív mechanizmus lehet, ha az In_2O_3 redukciója In^0 -ig megy, majd a fém indiumot a zeolit protonjai oxidálják a 7. egyenletnek megfelelően. XRD technikával sem In_2O -t, sem In^0 -t nem tudtunk kimutatni az $\text{In}_2\text{O}_3/\text{H-M}$ keverék RSSIE és ARSSIE reakciója során. Az ARSSIE reakcióban H_2 fejlődést kellene tapasztalni, ha a reakció In^0 köztiterméken keresztül halad [lásd az alábbi (A) folyamatot], ha azonban az autoredukció csak In_2O -ig megy, hidrogén nem keletkezne [lásd az alábbi (B) folyamatot]. Tömegspektrometriás analízissel csak O_2 és H_2O terméket lehetett kimutatni az inert gázáramban. Az O_2 képződés az autoredukció tényét bizonyítja. Az alapján azonban, hogy H_2 nem mutatható ki a gázáramban, még nem zárható ki az In^0 köztitermék képződése, ugyanis az esetlegesen képződő H_2 oxigénnel vízképződés közben elreagálhat. Ebben az esetben [(A) folyamat] ugyanannyi víz keletkezik, mintha az ARSSIE reakció In_2O köztiterméken keresztül haladt volna [(B) folyamat]:



Rendkívül alacsony gőznyomásukat tekintve azonban sem az In_2O , sem In^0 nem tűnik valószínű köztiterméknek sem az RSSIE, sem az ARSSIE folyamat során. Az In_2O gőznyomása 650-700 °C hőmérsékleten is csak 10^{-2} - 10^{-3} Pa [125]. Vagyis, a sokkal alacsonyabb hőmérsékleten, ahol az RSSIE reakció végbemegy, az In_2O koncentrációja a gázfázisban elhanyagolhatóan kicsi lenne ahhoz, hogy a tapasztalt gyors ioncserét okozhatná (2. ábra). Fém kationok beépülését a zeolitvázba a fématom és a zeolit proton reakciójával kimutatták negatív standard redoxi potenciálú fémekkel, például cinkkel vagy kadmiummal viszonylag alacsony, 530 °C alatti hőmérsékleten [48]. Ezeknek a fémeknek a gőznyomása a reakció hőmérsékletén azonban 30-100 kPa körüli volt, míg a fém indium gőznyomása ezekhez képest több nagyságrenddel kisebb, 530 °C-on is csak $8 \cdot 10^{-6}$ Pa. A megfigyelhető gyors ioncsere az indiumot tartalmazó reaktív képződmény gyors transzportját feltételezi a

zeolit pórusaiba. A fém alacsony gőznyomása miatt azonban valószínűtlen, hogy ez a köztitermék In^0 lenne.

Az 5.1 fejezetben leírt eredményekből azt a lényeges következtetés vontuk le, hogy In^0 -t vagy In_2O_3 -t alkalmazva kiindulási anyagként az indium kation beépülése a zeolitba az oxidációs állapot növelésével illetve csökkentésével jár együtt, ami az OSSIE és az ARSSIE esetben – amikor nincs H_2 a gázáramban - csak vízgőz jelenlétében megy végbe. A 7. ábrán bemutatott eredmények nem támasztják alá, hogy az OSSIE reakció In^0 -ból kiindulva a 7. egyenlet szerint menne végbe, hiszen csak abban a két hőmérséklettartományban volt jelentős H_2 fejlődés, ahol vízgőz is volt jelen a zeolithoz kötött víz deszorpciója, illetve a zeolit magas hőmérsékleten bekövetkező dehidroxileződése miatt. Az ARSSIE hasonló módon a zeolit termikus dehidroxileződésének hőmérsékletén megy végbe. Eredetétől függetlenül tehát a víz beindítja az ioncsere folyamatot az OSSIE és ARSSIE reakcióban, amely során további vízképződés játszódik le. Ugyanakkor az RSSIE folyamatban is miközben a H_2 jelenléte egyrészt előidézi az indium oxidációs állapotának változását, a víz képződését is biztosíthatja az ioncsere folyamat elősegítéséhez.

A fenti eredmények azt sugallják, hogy az OSSIE és ARSSIE reakcióban a víz részt vesz annak az indium tartalmú képződménynek a kialakításában, ami könnyen be tud jutni a zeolit pórusokba. A legvalószínűbb köztitermék az InOH , ami valóban illékony vegyület [126, 127]. Az InOH reakciója a zeolit Brønsted savas centrumaival egy gyors sav-bázis reakciónak tekinthető, amely során vízképződés közben kialakul az In,H -zeolit.

Az itt javasolt köztitermék InOH keletkezését egyértelműen kimutatták In^0 és vízgőz, illetve H_2 és In_2O_3 reakciójában [126, 127]. Ezt figyelembe véve a 7. ábrán bemutatott eredmények alapján arra lehet következtetni, hogy az OSSIE reakcióban a víz a fém indiumot az első lépésben oxidálja, InOH keletkezik, ami aztán a zeolit Brønsted savas centrumaival elreagál. Az In^0 oxidációját, majd az In^+ becserélődését magába foglaló bruttó folyamat az alábbi egyenlettel adható meg:



A fenti fő folyamat mellett vízgőzzel további mellékreakciók játszódhatnak le, amelyekben az In^0 -ból $\text{In}(\text{OH})_3$ vagy $\text{InO}(\text{OH})$ keletkezhet. Valószínű, hogy ezek a reakciótermékek már nem reagálnak el teljesen a zeolit savas hidroxil csoportjaival, de hidrogénben redukálódnak. Erre utalhat, hogy amikor felvettük az OSSIE reakcióban előállított minta H_2 -TPR görbáját, az $[\text{InO}]^+$ redukcióját jelző fő csúcs után magasabb hőmérsékleten is megjelent redukációs

csúcs (7.B ábra, a). Ez utóbbi redukciós folyamat lejátszódása után már csak In^+ kationok maradtak vissza a mintában. Ezt igazolja, hogy ezt követően az oxigénnel oxidált mintán ismételt felvett H_2 -TPR görbén (7.B ábra, c) már csak az $[\text{InO}]^+$ redukcióját jelző csúcs jelenik meg. A kapott $\text{H}/\text{In} \approx 2$ molarányból pedig egyértelmű, hogy végül minden, In^0 -ként bevitt indium ioncsere pozícióba került.

Ha In_2O_3 -ból keletkezik InOH (ARSSIE és RSSIE folyamat), az In^{3+} kationnak először In^+ kationná vagy In^0 formává kell redukálódnia. Amennyiben In^0 a redukciós termék, akkor az ioncsere a 35. egyenlet szerint folytatódhat. Hidrogénképződést azonban az ARSSIE lejátszódásakor nem lehetett kimutatni. Ezért valószínűbb, hogy az InOH köztitermék az ARSSIE folyamatban az alábbi (36.) egyenlet szerinti reakcióban képződik:



Az RSSIE folyamatban a jelen levő H_2 elősegíti az In^{3+} redukcióját és InOH képződését.



Az InOH köztitermék az RSSIE folyamatban úgy is keletkezhetne, hogy az In_2O_3 először In^0 -vá redukálódna, majd a folyamatban keletkező vízzel az OSSIE folyamathoz hasonlóan (35. egyenlet) játszódna le az ioncsere. Ez azért valószínűtlen, mert a rendszerben jelenlévő H_2 az OSSIE folyamat lejátszódásához szükséges H_2 fejlődést visszاسzorítja. Ezért az RSSIE folyamatban az InOH köztitermék legvalószínűbb módon a 37. egyenlet szerint keletkezik.

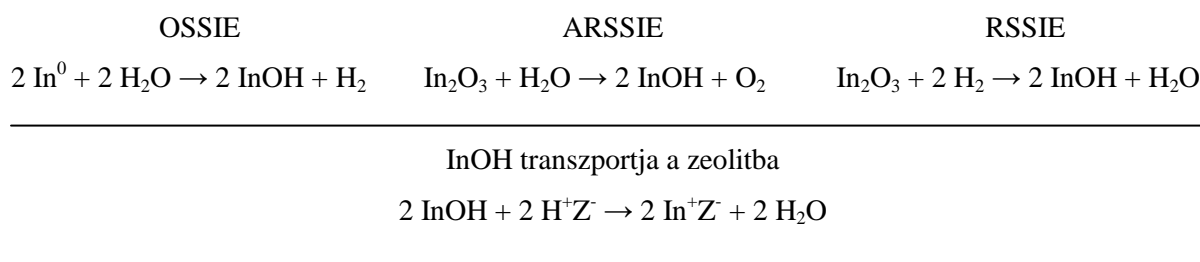
Az RSSIE folyamat elsődleges terméke In^+ ionokat tartalmazó In,H-zeolit [53-55]. Ezek a kationok O_2 -vel vagy vízzel könnyen oxidálhatók legvalószínűbb módon $[\text{InO}]^+$ kationokká, amelyekben az indium oxidációs állapota +3 [54, 55].



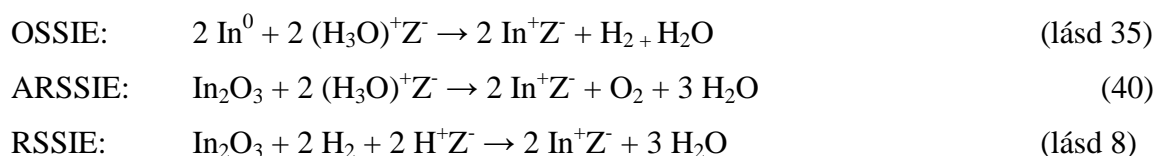
A 38. egyenlet szerinti oxidációs folyamat lejátszódását a mi méréseink is egyértelműen bizonyították (3.B ábra). A 38. és 39. egyenlettel leírt folyamatban a kationos indium centrum bruttó töltése nem változik. Ez összhangban van azzal a megfigyeléssel, hogy az In-mordenit

redukciója és oxidációja során a Brønsted savas centrumok koncentrációja nem változik a zeolitban (6. ábra).

A fentiekben tárgyaltak alapján valószínűsíthető, hogy az egyaránt indium-zeolit keletkezéséhez vezető OSSIE, ARSSIE, RSSIE folyamatok azonos, InOH köztterméken keresztül játszódnak le az alábbiak szerint:



Az egyes folyamatokat leíró bruttó egyenletek pedig:



Az itt javasolt mechanizmus szerint tehát mindhárom reakció, így az NO-SCR reakcióban aktív In-zeolit katalizátorok előállítására alkalmazott RSSIE is, azonos InOH köztterméken és záró lépésen keresztül megy végbe.

6.2. In,H- ÉS PALLÁDIUMMAL VAGY KOBALTTAL PROMÓVEÁLT In,H-ZEOLITOK FIZIKAI-KÉMIAI ÉS KATALITIKUS TULAJDONSÁGAI A CH₄/NO-SCR REAKCIÓBAN

6.2.1. In,H-zeolitok

6.2.1.1. Zeolitszerkezet és katalitikus tulajdonságok

Az NO redukció (4. egyenlet) mellett lejátszódó káros metán égési mellékreakció gyorsulása miatt a szelektivitás a CH₄ redukálószerre a hőmérséklet emelkedésével romlik. A metán égési reakció jelentős felgyorsulása elfogyasztja a redukálószer a rendszerből, ezért az NO konverziója az NO-SCR reakcióban a hőmérséklet növekedése ellenére maximumon áthaladva csökkenésnek indul (10. ábra). Az In,H-M és In,H-ZSM-5 katalizátoron az NO konverziós görbe hasonlóan indul, az előbbi katalizátoron azonban lényegesen alacsonyabb hőmérsékleten következik be a konverziócsökkenés. Ennek egyértelműen az az oka, hogy a metán égési reakciójának hőmérsékletfüggése a két katalizátoron jelentősen eltér (10. ábra), ami arra utal, hogy a katalitikus tulajdonságok a zeolit hordozótól is függenek. A zeolit hordozó fontos szerepére korábbi tanulmányok is rámutattak. Azonos In/Al_F arány mellett a nagy szilícium tartalmú zeolitok viszonylag alacsony aktivitásúnak, de nagy CH₄-szelektivitásúnak bizonyultak [28, 34, 41, 42], míg ezzel szemben az alacsony Si/Al arányú In-zeolitok alacsony CH₄-szelektivitást mutattak [31, 38].

Az O₂-TPO vizsgálatokból egyértelműen látszik, hogy az In⁺ ionok oxidációja az In,H-M katalizátoron lényegesen alacsonyabb hőmérsékleten megy végbe, mint az In,H-ZSM-5 katalizátoron (11.A ábra). Korábbi vizsgálatok bizonyították, hogy az O₂ az In⁺ kationt [InO]⁺ kationná oxidálja [55]. Az O₂-TPO kísérletben az oxidációs reakció lejátszódásához (41. egyenlet) egy O₂ molekulának kell aktiválódnia, ami 4e átmenetet igényel, s így nagy valószínűséggel két egymáshoz közel lévő In⁺ centrumon könnyebben megy végbe.



Számításaink szerint az In⁺ centrumok sűrűsége az In,H-M mintában lényegesen nagyobb (T-atom/In=46), mint az In,H-ZSM-5 mintában (T-atom/In= 102), és oxidációjuk az előbbi mintában valószínűleg ezért megy könnyebben, alacsonyabb hőmérsékleten végbe.

Az In^+ centrumok oxidációja NO-val a molekuláris oxigénnel végzett oxidációtól eltérően az In,H-M és In,H-ZSM-5 mintában is könnyen, egyformán alacsony hőmérsékleten ment végbe (11.B ábra). Az oxidációs reakcióban ekkor N_2O és N_2 terméket detektáltunk, ami jelzi, hogy az In^+ oxidációja többféle reakcióban is lejátszódhat (42. és 43. a, b egyenlet):



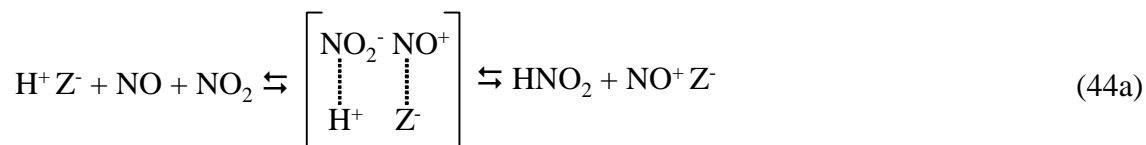
Mivel az oxidáció az In^+ centrumokat jelentősen eltérő sűrűségben tartalmazó mintákon egyformán alacsony hőmérsékleten játszódik le, a 43. a,b egyenletek szerinti oxidációs folyamat valószínűbb, mert ekkor nincs szükség egymáshoz közel elhelyezkedő In^+ centrumokra.

A metán égési reakcióban mutatott aktivitás és az In^+ centrumok molekuláris oxigénnel végbemenő oxidálhatósága között összefüggés mutatkozik, bár az összefüggés részleteit ez idáig nem sikerült teljes mértékben tisztáznunk. Ugyan úgy, mint az In^+ centrumok oxidációja, a metán oxidációja O_2 -vel is könnyebben megy végbe, ha az aktív centrumok nagyobb sűrűségben, azaz egymáshoz közel helyezkednek el a zeolitban. Hall és munkatársai szerint a metán égés konszekutív reakciómechanizmusában a kétatomos oxigénmolekula megkötődéséhez a katalizátor felületen 4 e átmenetet szükséges a katalizátorról az oxigén atomokra, míg egy oxigén atom hozzákötődése egy CH_4 molekulához kételektronos visszafelé irányuló átmenettel jár az aktív helyre [128]. Úgy érvelnek, hogy mivel egy CH_4 molekula teljes oxidációjához CO_2 és H_2O égéstermékekké két molekula O_2 szükséges, nem valószínű, hogy izolált fém kationok képesek a többelektronos átmenetet nagy sebességgel biztosítani. Ezért, mint ahogy mi is megfigyeltük, az aktív helyek nagyobb koncentrációja mellett a metán égése lényegesen nagyobb sebességgel ment végbe.

6.2.1.2. NO/O₂ elegyben képződött felületi alakulatok In,H-zeolitokon és az NO-SCR reakcióban játszott szerepük

Az NO és NO₂ töltésszétválással járó reakcióját a zeolit pórusainak elektrosztatikus terében a szakirodalom részletesen tárgyalja [93, 129, 130]. H-zeolitokban nitrozónium és nitrit ionpárt magába foglaló átmeneti állapot alakul ki, amely egy további lépésben a savas

hidroxil csoportokkal reagálva stabilizálódik. A folyamat eredményeként a Brønsted savas centrumok egy részét helyettesítve nitrozónium ionok kompenzálják a zeolitváz negatív töltését [93] (44.a és b egyenlet).



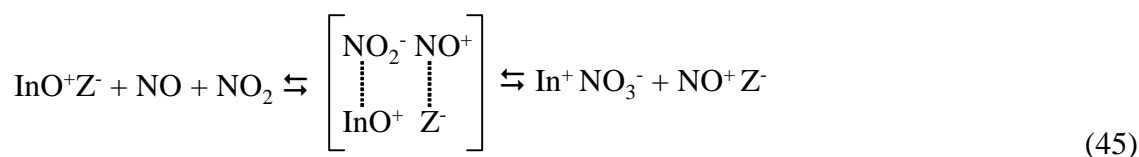
A fenti folyamat a zeolit szerkezetétől függetlenül lejátszódik. A H-M mintán kapott eredményeinkből azt is megállapíthattuk, hogy ebben a reakcióban elsősorban a mordenit oldalszebeiben lévő savas hidroxil csoportok vesznek részt. A 3570 cm⁻¹-nél lévő negatív OH-sáv (12. C ábra) jelzi, hogy az alkalmazott kísérleti körülmények között a keletkezett NO⁺ ionok főként az oldalszebekben lévő hidroxil csoportokat távolítottak el. Ebből következik, hogy a 2210 cm⁻¹-nél megjelenő sáv – Henriques és munkatársai által javasolt értelmezéssel összhangban [97] – az oldalszebekben lévő NO⁺ ionok rezgéséből ered.

A H-zeolitokkal ellentétben az átmeneti fémet tartalmazó zeolit katalizátorokat NO/O₂ eleggyel érintkezve felületi nitrát ionok is képződnek [70, 102, 119]. A nitrátképződés folyamata In-zeolitokon ez idáig nem tisztázott a szakirodalomban [27, 33, 94, 131]. Ugyanis a korábban felvázolt, nitrát képződést leíró mechanizmusok egyike sem magyarázza meg, hogyan marad meg a rendszer elektroneutralitása a NO₃⁻-képződési folyamatban. Egyik közelmúltban tett javaslat szerint először NO⁺ keletkezik a savas hidroxil csoportokon a 31. egyenlet szerint, ami ezután az oxokationokkal reagálva felületi nitrátot ad [94]. A szerzők az általuk elképzelt folyamat részleteit nem tárgyalják, de nehéz lenne olyan folyamatot felvázolni, amelyben NO⁺ kationok [InO]⁺ kationokkal reagálva negatív töltésű NO₃⁻ ionokat képeznek az elektroneutralitás megtartása mellett. Más munkák a gáz-szilárd kölcsönhatást egyszerű adszorpcióként írják le, ami [InO]⁺-NO₂ alakulatot eredményez [27, 28, 33, 41]. Azonban a spektroszkópiai bizonyítékok a nitrát képződést támasztják alá. DFT (density functional theory) számítások is azt valószínűsítik, hogy NO₃⁻ komplex könnyen képződhet NO₂ és a zeolit oxokationja, mint például [InO]⁺ reakciójában [100, 101]. Ebből következik, hogy a nitrátképződés előfeltétele az NO NO₂-vé oxidálódása.

Az O₂ az NO-hoz és a CH₄-hez képest a reakció elegyben nagy koncentrációban van jelen. Mivel az NO oxidációja O₂-vel NO₂-vé egyensúlyi reakció (NO + ½O₂ ⇌ NO₂) a NO

és NO₂ egyensúlyi koncentrációja a reakcióelegyben a hőmérséklettől (termodinamikai kontroll) és kinetikai tényezőktől (kinetikai kontroll) függ.

Akár hogyan is megy végbe a felületi nitrát képződése, annyi pozitív töltésű ionnak is jelen kell lenni, ami elegendő a zeolitváz és a nitrát ionok negatív töltéseinek a kompenzálásához. Az általunk vizsgált In-zeolitok [InO]⁺ és H⁺ kationokat is tartalmaznak. Lehetséges tehát, hogy a savas hidroxil csoportokon NO⁺ kation keletkezik a 44a, 44b egyenlet szerint. Vizsgálataink azonban azt is egyértelműen mutatják, hogy az NO⁺ egy másik úton is keletkezik NO₃⁻ ionnal egyszerre az NO/NO₂ és [InO]⁺ reakciójában (45. egyenlet).



Ha az [InO]⁺ kationok a H⁺ ionokkal való kölcsönhatásuk folytán [InOH]²⁺ formában vannak, akkor a folyamatot a következő, a fenti 45. egyenlettel analóg egyenlettel írhatjuk le:



Az In,H-ZSM-5 és In,H-M mintában a 3632 cm⁻¹ (13.A ábra) illetve 3645 cm⁻¹ (13.C ábra) hullámszámnál megjelenő sávokat [InOH]²⁺ centrumokhoz rendeltük. Az [InOH]²⁺ centrumok fogyása miatt ezek a sávok a spektrumban negatív ν_{OH} sávokként jelennek meg, ami közvetetten bizonyítja, hogy ilyen centrumok is részt vehetnek az NO⁺ és NO₃⁻ együttes képződéséhez vezető folyamatban. Az NO⁺ és NO₃⁻ együttes keletkezése tehát világosan mutatja, hogy az [InO]⁺ / [InOH]²⁺ kationok is részt vesznek az NO⁺ képződés folyamatában. Ha csak NO⁺ keletkezik és NO₃⁻ nem, akkor a folyamatnak a savas hidroxil csoportok részvételével kellett lejárnia (44a,b egyenlet).

Az In,H-ZSM-5 mintán az NO⁺ egyetlen ν_{NO} sávot ad, ami arra enged következtetni, hogy a képződési mechanizmustól függetlenül minden NO⁺ ion kémiai környezete egyforma a zeolitban. A mordenithez kötött NO⁺ kétféle ν_{NO} sávja két különböző alakulathoz tartozik. Igazoltuk, hogy az [InO]⁺ / [InOH]²⁺ oxokationok a főcsatornában vannak, míg az oldalszebek kationpozícióit főleg protonok foglalják el (14. ábra). Nagyon valószínű, hogy az NO⁺ ion, amely 2185 cm⁻¹ hullámszámnál ad sávot, a 45. vagy 46. egyenlet szerint képződött, és a főcsatornában kompenzál negatív rácstöltéseket a zeolitban.

Az NO^+ és NO_3^- ionok együttes keletkezését korábban már Co^{2+} [96], Na^+ [97] és Ba^{2+} [12] kationokat tartalmazó zeolitokon is megfigyelték. A javasolt mechanizmus szerint a folyamat N_2O_4 diszproporciójával megy végbe ($2 \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{NO}^+ + \text{NO}_3^-$). Ez a mechanizmus valamelyest különbözik a 45. és 46. egyenlettel felírttól, mivel egyrészt ezekhez a kationokhoz nem kapcsolódik oxigén ligandum, másrészt nem redukálhatóak alacsonyabb oxidációs állapotú kationná, és ezért nem képesek az NO_2^- -t NO_3^- anionná oxidálni. Ezzel szemben az In-zeolitban az oxokationok redukálhatók In^+ ionná. A 45. és 46. egyenlet szerint a redox folyamatban az In^{3+} 2 elektronos redukciójával párhuzamosan az NO és NO_2 1-1 elektronnal oxidálódik.

Az NO/O_2 elegy adszorpciójakor H-zeolitokon NO^+ keletkezett. H-zeolitok mégis inaktívak a CH_4 / NO-SCR reakcióban. Ebből következik, hogy az NO^+ ion vagy nem aktív köztitermék az NO-SCR reakciónak [95], vagy csak egyike a szükséges intermediereknek, amelyeknek egyszerre kell jelen lenniük ahhoz, hogy a metán reakciója lejátsszódjon. Az NO^+ nitrogénjének formális oxidációs száma +3. Ennek egy -3-as formális oxidációs állapotú nitrogént tartalmazó képződménnyel kell reagálnia ahhoz, hogy N_2 -t kapjunk. Mivel NO^+ könnyen keletkezik, a -3-as oxidációs számú nitrogént tartalmazó aktív köztitermék keletkezése tűnik meghatározó előfeltételnek a NO nitrogénné alakulásához [12, 69, 96]. A metánnak aktiválódnia kell ennek a köztiterméknek a kialakulásához, ami valószínűleg a leginkább gátolt elemi lépése az NO-SCR reakciónak [70, 71, 74]. Korábbi tanulmányok szerint a zeolithoz kötött felületi nitrát képes oxidálni a metánt és kialakítani a szükséges köztiterméket. A metán és az NO_3^- reakciójának terméke lehet szerves nitro-, nitrito- vagy nitrozovegyület, mint például nitrozometán (CH_3NO), nitrometán (CH_3NO_2), valamint ezek bomlási és/vagy átalakulási reakcióiból származó felületi izocianát (NCO^-), nitril (CN^-) vagy NH_x (NH_3 vagy NH_4^+) képződmény [70 és az abban hivatkozott cikkek]. A reakció körülményei között az aktív köztitermék fogyásának sebességi állandója rendszerint nagyobb, mint a keletkezésének a sebességi állandója. Ezért az aktív köztiterméket nehéz detektálni, és ez által a reakcióban betöltött szerepéről kísérleti bizonyítékot szerezni. Közvetlen bizonyíték hiányában a felsorolt vegyületek bármelyike lehet aktív köztitermék az NO-SCR reakcióban. Legvalószínűbbnek a nitrometán köztitermék bizonyult [70, 119, 132]. Megvizsgáltuk az In,H-zeolitokon kialakult felületi nitrát reakcióját gáz fázisú metánnal (15.D,C és 18. ábra), azonban a fenti lehetséges köztitermékek egyikének sem volt elegendően nagy a koncentrációja a felületen, hogy bármelyiket azonosítani tudtuk volna. Az azonban nyilvánvalóan látszódott, hogy az In,H-zeoliton egyszerre keletkezett NO^+ és NO_3^- fontos szerepet játszik az N_2 képződésében. Az együtt keletkezett alakulatok együtt reagáltak el,

amikor a katalizátor metánnal érintkezett (15.D, C és 18. ábra). Az a következtetésünk, hogy az NO^+ is részt vesz az N_2 képződésében, ellentétben van azzal a gyakran javasolt mechanizmussal, amely szerint gáz fázisú vagy adszorbeált NO vagy NO_2 reagál a feljebb említett aktív köztitermékek egyikével N_2 terméket adva [70, 102, 119]. A korábbi munkákban javasolt mechanizmusképek azonban nem térnek ki arra a fontos részletre, hogy hogyan változik az N-atom oxidációs állapota, miközben az N_2 végtermékhez jutunk [12, 69]. Az N atom formális oxidációs száma az $[\text{InO}]^+\text{Z}^-$ ionpáron együtt keletkezett NO^+ és NO_3^- ionban (45. és 46. egyenlet) +3, illetve +5. Így az N atom megfelelő oxidációs állapota miatt a NO^+ ion kész reagálni a felületi nitrát és a metán reakciójában keletkezett aktív köztitermékkel. Ugyanakkor a felületi nitrát és a metán reakciójakor az aktív centrumnak is regenerálnia kell, hogy a katalitikus ciklus záródjon. Elfogadva azt az elképzelést, hogy az $\text{CH}_4/\text{NO-SCR}$ reakció nitrometán köztiterméken keresztül halad, a katalitikus ciklus a következő lépésekkel írható le (47.a-d egyenlet):



A fenti reakcióban a metánban a C-H kötés aktiválódik oly módon, hogy a metánból feltevésünk szerint proton vagy hidridion hasad le, és marad a felületen, miközben nitrometán köztitermék keletkezik. Elképzelhető, hogy az N_2 képződés a 45. egyenlet szerint keletkezett NO^+ és a nitrometán közötti reakció:



Az aktív hely regenerálódásának valószínű útját pedig a következő két egyenlet írja le:



Érdemes megjegyezni, hogy a 47c egyenlet szerinti reakció bizonyítottan végbemegy, hiszen ezt találtuk az RSSIE reakció záró lépésének, amellyel az In,H-zeolit mintákat előállítottuk (6.1. fejezet). A TPO eredmények mutatták, hogy az NO az In^+ helyeket $[\text{InO}]^+$ ionná oxidálja már lényegesen a legalacsonyabb alkalmazott SCR hőmérséklet (300°C) alatt is. Az oxidáció NO_2 -vel valószínűleg még hatékonyabban végbemegy, mivel az NO_2 köztudottan jobb oxidálószer, mint az NO. Az oxidációs reakció végül regenerálja az $[\text{InO}]^+$ aktív

helyeket, és ezzel a katalitikus ciklus záródik. Egy korábbi tanulmányban hasonló regenerációs mechanizmust javasoltak $\text{CH}_4/\text{NO-SCR}$ reakcióban Co,H-zeolitokon [96]. A metán oxidálódásának (47a) elemi lépései jelenleg nem ismertek. Több tanulmány javaslata szerint a metán aktiválását, azaz a C-H kötés hasítását az adszorbeált NO_2 aktiválja, és metil gyök, adszorbeált NO és hidroxil gyök (vagy HONO, HNO_2) keletkezik [61, 74, 69, 119]. Gáz fázisú metil gyököt azonban egyáltalán nem tudtak kimutatni. Eredményeink a gyökös mechanizmust nem kérdőjelezzük meg, azonban mi a metán aktiválódását és oxidálódását az SCR folyamatban inkább felületi reakciók sorozataként képzeljük el. Az itt javasolt reakciólépések (47a-d) elfogadható magyarázatot adnak arra, hogyan marad meg a töltésmérleg a metán aktiválásakor és végig a katalitikus ciklusban.

6.2.2. A Pd promóveáló hatása az In,H-mordenitben

Általános tapasztalat, hogy átmeneti fémek, mint például Pt [29], Ir [27, 71] vagy Co [37], és néhány átmenetifém-oxid, mint például FeO_x [36], CeO_x [31] előnyösen nagy diszperzitásban növelik az In-zeolit katalizátorok NO-SCR aktivitását. Ezek az adalékok valószínűleg növelik az NO_2 koncentrációt a reaktáns elegyben azáltal, hogy gyorsítják az NO és O_2 közti reakciót. Az SCR reakció a feltételezés szerint azért gyorsul, mert az NO_2 jobb oxidálószer a metán oxidálásához, mint az NO. Amint azt az 5.2.3.2. fejezetben láthattuk, ahhoz hogy az NO-t oxigénnel viszonylag alacsony hőmérsékleten is nagyobb sebességgel NO_2 -vé oxidáljuk, katalizátor kell (24. ábra). Promóveáló komponens hiányában ezt a reakciót (NO-COX reakció) csak a zeolit Brønsted savas centrumai katalizálják. Promótor jelenlétében az NO-COX reakció gyorsul, és így az NO-SCR reakció is gyorsul, mert az In^+NO_3^- felületi alakulat keletkezéséhez, amivel az NO-SCR főreakcióban a metán reagál, NO_2 -re van szükség. (Az NO_2 képződés fontos szerepét, valamint NO-COX és az NO-SCR reakciók kapcsolatát részletesebben a kobalttal promóveált In,H-ZSM-5 katalizátoroknál tárgyaljuk az alábbi 6.2.3. fejezetben.)

Azt találtuk, hogy a Pd-nak is hasonló hatása van az In,H-M katalitikus tulajdonságaira, mint a fentiekben említett promóveáló komponenseknek. Ahogy az NO_2 képződés sebessége nő, a 45. és 46. egyenlet szerinti egyensúly jobbra eltolódik, és nagyobb koncentrációban lesz jelen az aktív indium-nitrát is. Ugyanakkor a nitrátképződés kationos indium centrum hiányában Pd,H-zeoliton elhanyagolható volt. A felületi nitrátot az indium jobban stabilizálja, mint a palládium ion. Ogura és munkatársai [27, 71] szintén nemesfémekkel, irídiummal

promóveált In,H-ZSM-5 katalizátor (Ir,In,H-ZSM-5) vizsgálatokor hasonló megfigyelésekről számoltak be.

A Pd kedvező hatását 450 °C alatti reakcióhőmérsékleten lehetett megfigyelni. Magasabb hőmérsékleten a metán főként a felgyorsuló káros metánégési mellékreakcióban fogy, és így az egyre csökkenő redukálószer (CH_4) koncentráció miatt az NO-SCR reakció sebessége a növekvő reakcióhőmérséklet ellenére is nagymértékben lecsökken. Amint azt a 6.2.1.1. fejezetben már tárgyaltuk az indiumban gazdag In,H-M mintában az $[\text{InO}]^+$ centrumok sűrű elhelyezkedése kedvez a káros mellékreakció lejárásának.

Az Pd,In,H-M és Pd,H-M mintán végzett operando DRIFTS vizsgálatokból azonban az is kitűnik, hogy Pd^{2+} és $[\text{InO}]^+$ aktív helyek közti együttműködés kettős. Egyrészt a Pd megnöveli a nitrát koncentrációt az indium centrumokon, másrészt az $[\text{InO}]^+$ valamilyen módon megakadályozza, hogy a Pd-nitrozil képződmények átalakuljanak stabilabb és kevésbé reaktív nitril és izocianát képződményekké (19. ábra). Az utóbbi folyamat részletei jelenleg nem ismertek, de könnyen lehet, hogy az $[\text{InO}]^+$ a $\text{Pd}^{2+}(\text{NO})$ -nak oxigént ad át, elősegítve a nitrozil oxidációját NO_2 -vé. Ebben az értelemben a kétfémes Pd-In/H-zeolit katalizátor működése a Wacker típusú oxidációs katalizátorokéhoz hasonlítható.

6.2.3. A kobalt promóveáló hatása In,H-ZSM-5 katalizátorban

6.2.3.1. Co és In alakulatok azonosítása

A különböző előállítási eljárások, nevezetesen a folyadék fázisú ioncsere és a szilárd fázisú reakció különböző kobalt alakulatok keletkezését eredményezte a H-ZSM-5 zeolitban. A H_2 -TPR mérések alapján megállapítottuk, hogy az oldatfázisú ioncserével készített Co^{IE} ,H-ZSM-5 minta kizárólag Co-ionokat tartalmaz, amelyek Co^{2+} vagy $[\text{Co-OH}]^+$ ionok formájában foglalnak el ioncsere pozíciót a zeolitban. Ezzel szemben a szilárd fázisú reakció Co-oxid -főként Co_3O_4 - klaszterek képződését eredményezte (4. táblázat), amelyek a zeolit krisztallitok külső felületén helyezkednek el. Az indium jelenléte a kétfémes mintákban nem befolyásolta jelentősen a kobalt alakulatok állapotát, habár két fémkomponens bevitelének sorrendje a Co-oxid klaszterek összetételét kissé megváltoztatta. Amikor elsőként az indiumot vittük be RSSIE módszerrel (Co^{SSR} ,In,H-ZSM-5), a Co-oxid klaszterek fő komponense Co_3O_4 (4. táblázat), míg fordított beviteli sorrendnél (In, Co^{SSR} ,H-ZSM-5) a CoO alakul ki domináns összetevőként. Ez utóbbi mintában a kobalt alacsonyabb átlagos oxidációs

állapota valószínűleg azzal magyarázható, hogy az első lépésben kialakult Co-oxid klaszterek redukálódhattak a második lépésben végrehajtott szilárd fázisú redukív indium ioncsere során, majd az ezt követő oxidációkor már döntően csak CoO formáig oxidálódtak vissza. Az előzetes várakozásnak megfelelően [54, 55] az RSSIE eljárással előállított In,H-ZSM-5 minta $[\text{InO}]^+$ ionokat tartalmaz ioncsere pozícióban. Ugyanezek az $[\text{InO}]^+$ centrumok mutathatók ki az ioncsere pozícióban lévő kobalt ionok és a kobalt-oxid klaszterek jelenlétében is, vagyis a kobalt alakulatok nincsenek hatással az indium centrumok kialakulására.

6.2.3.2. Különböző kobalt alakulatok promóveáló hatása az In,H-ZSM-5 katalitikus tulajdonságaira

A kobalt alakulatok promóveáló hatása az In,H-ZSM-5 aktivitására egyértelműen azzal függ össze, hogy képesek-e az NO-COX reakciót katalizálni. Korábbi eredményekkel összhangban az ioncsere helyen lévő kobalt ionok aktívak ugyan az NO-SCR reakcióban (21.A ábra) [3, 37, 38, 79, 80, 96, 108, 116], de az NO-COX aktivitáshoz nem járulnak hozzá (24.A ábra) [3, 132]. Ezzel szemben a kobalt-oxid klaszterek – szintén az előzetes várakozásnak megfelelően [73, 113, 115, 133] – szinte kizárólag csak az NO₂ képződéséhez vezető NO-COX reakciót katalizálják (21.B és 24.A ábra). Érdeemes megjegyezni, hogy a Co-oxid klasztereket tartalmazó Co^{SSR},H-ZSM-5 mintán is keletkezik kevés N₂ 450 °C fölötti hőmérsékleteken (21.B ábra). Ez azonban valószínűleg annak köszönhető, hogy magas hőmérsékleten a beindul az NO₂ és CH₄ közötti homogén gázfázisú reakció [61]. A kétfémes mintákon mért konverziós görbék (22. ábra) egyértelműen mutatják, hogy az In,H-ZSM-5 minta aktivitását az NO-SCR reakcióban csak a Co-oxid klaszterek jelenléte növelte meg, az ioncsere pozícióban lévő kobalt ionok egyáltalán nem fejtettek ki promóveáló hatást.

Egy hasonló katalitikus rendszerben Kubacka és munkatársai [38] a megnövekedett NO-SCR aktivitást Co(II) alakulatok (ioncsere helyen lévő Co²⁺ vagy izolált Co²⁺ a Co(II)-oxid fázisban) $[\text{InO}]^+$ centrumokkal közösen kifejtett, szinergikus hatásának tulajdonították. Az aggregálódott formában lévő Co-oxidok, különösen a Co₃O₄ szemcsék a leginkább elfogadott elképzelés szerint a CH₄ és O₂ közötti káros égési melléreakciót promóveálják [4, 38, 80]. Nagyon valószínű, hogy az általunk vizsgált katalizátorokban is körülbelül 400 °C-nál magasabb hőmérsékleten a Co-oxid klaszterek részt vesznek ennek a melléreakciónak a promóveálásában, amint ezt az 4. egyenlet sztöchiometriáját meghaladó, nagy metán

konverzió jelzi (22.B és C ábra). Eredményeink azonban azt is mutatják, hogy ugyanezek a kobalt-oxid klaszterek, különösen amelyek túlnyomó részt Co_3O_4 összetételűek, az NO-COX reakciót már 400 °C alatti hőmérsékleten is promóveálják, és ezáltal az NO-SCR reakciót is. A Co-oxid klaszterek valószínűleg ugyanolyan szerepet játszanak az NO-SCR reakció sebességének növelésében, mint korábban javasolt számos, legkülönbözőbb promótor [27, 29, 31, 32, 34, 36, 39].

6.2.3.3. NO_2 mint az NO-SCR reakció fontos köztiterméke

A leginkább elfogadott nézet szerint az NO_2 az NO-SCR folyamat fontos köztiterméke [27, 29, 31, 32, 34, 36-39]. A kobalt-oxid klaszterek jelenléte az In,H-ZSM-5 katalizátorban jelentősen növelte az mind az NO-COX (24. ábra), mind az NO-SCR aktivitást (22.B és C ábra). Az NO_2 képződés fontosságát alátámasztja az a tény, hogy az NO sokkal nagyobb sebességgel és ugyanakkor hasonlóan nagy szelektivitással alakult N_2 -vé a kobalt-oxid klasztereket tartalmazó kétfémes mintákon (22.B és C ábra), mint az egyfémes In,H-ZSM-5 mintán (21.C ábra). A nagy N_2 -szelektivitás arra utal, hogy a kobalt-oxid klasztereken az NO-COX reakcióban keletkezett NO_2 gyorsan elreagál az N_2 keletkezéséhez vezető reakcióban. Egyértelmű, hogy ez utóbbi reakció a katalizálásához $[\text{InO}]^+$ aktív helyekre van szükség, ami összhangban van azon korábbi megállapításokkal, amelyek szerint az In,H-zeolitok NO-SCR aktivitásáért az $[\text{InO}]^+$ aktív centrumok felelősek [21, 25-30]. Eredményeink megerősítik, hogy Brönsted-savas helyek is képesek az NO-COX reakciót katalizálni (24.A ábra) [25, 75, 116], tehát promótor hiányában ezek a centrumok biztosítják az NO-COX aktivitást az In,H-ZSM-5 katalizátorban.

Az NO_2 köztitermék fontos szerepét az is alátámasztja, hogy az In,H-zeolitok inaktívak az NO-SCR reakcióban, ha a reaktáns elegy nem tartalmaz O_2 -t [25, 28, 34]. Mivel O_2 jelenlétében a Brönsted savas helyek katalizálják az NO-COX reakciót, és a Co-oxid klaszterek jelenlétében mind az NO-COX, mind az NO-SCR reakció gyorsul, arra az ésszerű következtetésre jutunk, hogy NO_2 keletkezése az NO-SCR reakció lejátszódásának szükséges feltétele.

6.2.3.4. Az NO-COX és az NO-SCR katalitikus aktivitásért felelős centrumok

Eredményeink azt mutatják, hogy két eltérő aktív hely biztosítja az NO-COX és az NO-SCR aktivitást, és a katalizátor hatékony működéséhez mindkettőre szükség van. Ha a katalizátoron csak az NO-COX reakcióhoz szükséges aktív helyek vannak, mint például Co-oxid klaszterek vagy Brönsted savas centrumok, a katalizátor nem mutat SCR aktivitást (21.B ábra). Ebből következik, hogy az NO-COX aktivitás csak szükséges, de nem elégséges feltétel az NO-SCR aktivitáshoz. A különböző katalizátorok NO-COX aktivitásából jól látszik (24. ábra), hogy a kobalt-oxid klaszterek aktívabbak a reakcióban, mint a Brönsted-savas centrumok, és az ioncsere helyen lévő Co^{2+} és/vagy $[\text{InO}]^+$ ionok nem vesznek részt az NO-COX reakció katalizálásában. Ez a két utóbbi aktív centrum a másik, az N_2 keletkezéshez vezető katalitikus reakcióban játszik szerepet. Aktivitásuk az NO-SCR reakcióban ahhoz köthető, hogy aktív felületi nitrát kialakítására képesek (lásd alább).

A Co,H-zeolitokban az ioncsere helyen lévő Co-ionok a korábbi tanulmányok szerint ugyanazt a szerepet töltik be az NO-SCR reakcióban, mint az $[\text{InO}]^+$ ionok, míg a Brönsted-savas centrumok az NO-COX aktivitásért felelősek [75, 103, 116, 119]. Ezekkel összhangban a Co^{IE} ,H-ZSM-5 minta, amely mindkét szükséges aktív helyet tartalmazza, azaz Brönsted-savas centrumokat és $\text{Co}^{2+}/[\text{Co-OH}]^+$ aktív centrumokat is, viszonylag kis aktivitás mellett nagy N_2 -szelektivitást mutat az NO-SCR reakcióban (21.A ábra). A Co^{IE} ,H-ZSM-5 minta viszonylag alacsony NO-SCR aktivitásának valószínű oka, hogy jelentősen alacsonyabb koncentrációban (0,34 w% Co) tartalmaz kobalt aktív helyeket, mint a szakirodalomból ismert hasonló minták [67, 73, 80, 96, 109]. Ellentétben az oldatfázisú ioncserével készült mintával, a Co^{SSR} ,H-ZSM-5 katalizátor, amely túlnyomórészt Co-oxid klasztereket tartalmaz, és csak nagyon kis mennyiségben ioncsere helyen lévő kobalt ionokat, kizárólag az NO-COX reakcióban mutat aktivitást (21.B ábra).

Eredményeink arra is rámutattak, hogy a kétféle katalitikus funkciót ellátó aktív centrumok bizonyos mértékben egymástól távol is lehetnek, azonban előnyös, ha ezek az aktív helyek közel helyezkednek el egymáshoz. Amint arra a fentiekben mi is rámutattunk, az NO oxidálásához NO_2 -vé az általunk vizsgált hőmérséklettartományban katalizátor szükséges (24. ábra) [75]. Korábbi megfigyelésekkel összhangban [73, 114, 115] mi is azt tapasztaltuk, hogy körülbelül 400 °C alatti hőmérsékleten az NO-COX folyamat kinetikailag kontrollált, míg 400 °C fölötti hőmérsékleteken a termodinamikai egyensúly korlátozza a reakciót. Amikor a Co^{SSR} ,H-ZSM-5 katalizátorból, illetve az In,H-ZSM-5 katalizátorból képzett két

katalizátorágyat egymás után helyeztük, az utóbbi katalizátorra kerülő gázelegyben az NO₂ koncentrációnak a kinetikailag kontrollált hőmérséklettartományban is (kb. 400 °C alatti hőmérsékleteken) nagyobbak kell lennie, mint előtét katalizátor nélkül az előtét katalizátor viszonylag nagy NO-COX aktivitása következtében. Ennek megfelelően 400 °C alatti hőmérsékleteken a nagyobb NO₂ koncentráció nagyobb NO konverziót eredményezett N₂-vé, mint amit az In,H-ZSM-5 katalizátoron önmagában kaptunk (vö. 23.A és 21.C ábra). Ugyanakkor 400 °C feletti hőmérsékleteken, ahol az NO₂ koncentrációt a termodinamikai egyensúly korlátozza, a konverzió nem emelkedett tovább, és nem haladta meg a csak In,H-ZSM-5 katalizátorral kapott értéket. Ha a kétféle katalizátor szemcséit összekevertük, és így az NO-COX reakció az NO-SCR aktivitást adó [InO]⁺ aktív helyekhez közel játszódott le, a kobalt-oxid klasztereken keletkező NO₂ folyamatosan fogyott az NO-SCR reakcióban, és ezért az egyensúlyi NO₂ koncentráció nem tudott beállni. Ennek eredményeként a kétféle katalizátor szemcséinek keverékéből álló katalizátorágyon 400 °C feletti hőmérséklettartományban is magas konverziót lehetett elérni (23.B ábra). Hasonló következtetéseket vontak le CeO₂-In-ZSM-5 [40] és Co/ZrO₂-Pd/szulfátózott ZrO₂ [76, 77] kettős katalizátorrendszereknél is, amikor az egyes katalizátor komponenseket ugyanilyen elrendezésben alkalmazták. Ezekben a katalitikus rendszerekben is az első katalizátor az NO-COX aktivitás, míg a második az NO-SCR aktivitás biztosítására szolgált.

6.2.3.5. Az NO-COX és az NO-SCR reakció összekapcsolódása

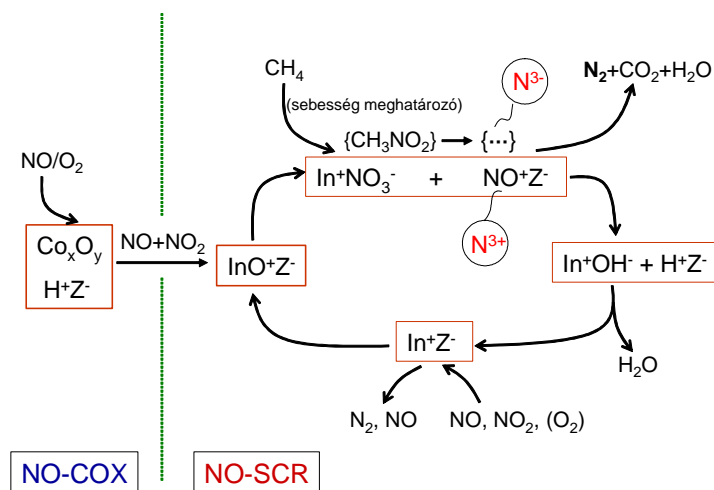
A Co²⁺ és az [InO]⁺ centrumok aktivitása az NO-SCR reakcióban egyértelműen azzal függ össze, hogy felületi nitrát tud rajtuk kialakulni. Ezeknek a centrumoknak a hiányában a H-ZSM-5 és a Co^{SSR},H-ZSM-5 mintákon felületi nitrát nem képződött (25.A-B a és 25.C-D a ábra), és így ezek a katalizátorok az NO-SCR reakcióban inaktívnak bizonyultak. A Co²⁺ és [InO]⁺ centrumokon a felületi nitrát képződése a 34., illetve a 45. és 46. egyenletek szerint játszódhat le [96, 6.2.1.2 fejezet]. Ezekhez a folyamatokhoz NO₂-re, illetve NO₂ és NO együttes jelenlétére van szükség, tehát e folyamatok lejátszódása előtt az NO-nak legalább részben NO₂-vé kell oxidálódnia. Kimutattuk, hogy az NO-COX reakciót a Brönsted savas centrumok és még inkább a kobalt-oxid klaszterek katalizálják. A kobalt-oxid klaszterek azáltal, hogy gyorsabb NO₂-képződést biztosítanak, elősegítik a felületi nitrát képződését is az [InO]⁺ helyeken, (45-46. egyenlet), ami a kétfémes Co^{SSR},In,H-ZSM-5 és In,Co^{SSR},H-ZSM-5 mintákon megfigyelhető nagyobb felületi nitrát koncentrációban tükröződik az

egyfémű In,H-ZSM-5 mintához viszonyítva (25. ábra). A felületi nitrát koncentráció az In,Co^{SSR},H-ZSM-5 mintán valamivel kisebb, mint a Co^{SSR},In,H-ZSM-5 mintán, valószínűleg azért, mert az első katalizátor kobalt-oxid klaszterei kevesebb nagy NO-COX aktivitású Co₃O₄ fázist tartalmaznak (4. táblázat).

Korábbi következtetésekkel egyezően [33, 67, 73, 96, 103] az operando DRIFT vizsgálatok megerősítették, hogy az [InO]⁺ és Co²⁺ ionokon keletkezett felületi nitrátok iniciálják az N₂ képződéséhez vezető reakciót (15.C, 26.A és 27. ábra). A felületi reakció során játszódik le a metán C-H kötésének az aktiválása, ami nagy valószínűséggel a CH₄/NO-SCR reakció sebesség meghatározó lépése [132, 133]. A felületi nitrát és a metán reakciójában képződő köztiterméket azonban nem tudtuk azonosítani, valószínűleg azért, mert a képződését követően gyorsan továbbalakult. Valószínűnek tartjuk, hogy ez a köztitermék a szakirodalomban leggyakrabban javasolt nitrometán lehet [3, 61, 119, 132]. Mivel nitrometánt semmilyen alkalmazott kísérleti körülmények között nem tudunk kimutatni, valószínűsíthető, hogy a sebesség meghatározó lépésben keletkezett, majd egy azt követő, gyors, nagyobb sebességi állandójú reakcióban elreagált. Ezzel szemben a sebesség meghatározó lépés előtt kialakuló, majd a sebesség meghatározó lépésben elreagáló felületi nitrátoknak detektálhatóaknak kell lenniük olyan hőmérsékleteken, ahol az SCR reakció még viszonylag lassú. Valóban, a 300 - 350 °C-os reakcióhőmérsékleten, ahol az NO konverzió még nem túl nagy, a metán hozzáadásakor a nitrát koncentráció gyorsan csökken a transziens szakaszban, az állandósult állapot elérése után azonban a felületi koncentrációja még elegendően nagy ahhoz, hogy DRIFT spektrumon abszorpciót észlelni lehessen (15.C-D, 26. és 27. ábra). Ezek a megfigyelések egyértelműen arra utalnak, hogy a felületi nitrát fogyási sebessége a reakcióban kisebb, mint a feltételezett nitrometán köztitermék továbbalakulásának sebessége, ami teljes összhangban van azzal, hogy a CH₄/NO-SCR reakció sebesség meghatározó lépése a metán aktiválása.

Kimutattuk, hogy az [InO]⁺ ionokon a Co²⁺ ionokhoz hasonlóan a felületi NO₃⁻ képződésével együtt NO⁺ ionok is keletkeznek (45-46. és 34. egyenlet), és ezek az NO⁺ ionok is részt vesznek az NO-SCR reakcióban. Felületi NO⁺ ionok jelenléte a katalizátoron azonban lehet, hogy szükséges, de biztosan nem elégséges feltétele az NO-SCR reakció lejátszódásának. Önmagukban az NO⁺ ionok, amelyek Brönsed-sav helyeken a 31. egyenlet szerint képződtek, nem képesek a metánt aktiválni (15.A és B ábra). Ha azonban az NO⁺ ionok felületi nitráttal együtt keletkeztek, akkor gyorsan el is reagáltak metánnal a nitrát alakulatokkal együtt, ahogy ez az operando DRIFT vizsgálatból kiderült (15. C-D és 27. ábra). Amint arra már a 6.2.1.2. fejezetben rámutattunk, az NO⁺ valószínűleg azzal a

közttermékekkel reagál, ami a metán és a zeolithoz kötött indium-nitrát reakciójával keletkezik, vagy ennek a köztterméknek a további átalakulásával képződik, és amelyben a nitrogén formális oxidációs állapota -3. Ebben az N_2 keletkezésével járó reakcióban a zeolit rács negatív töltésének a kompenzálását az elreagáló NO^+ ionok helyett az In^+ ionoknak kell átvenni. Másrészt, mivel az In^+ ionok semleges $InNO_3$ alakulatból keletkeznek, az NO^+ ionoknak semleges terméké kell alakulniuk, hogy töltésegyensúly megmaradjon. Ahhoz, hogy a katalitikus ciklus a katalizátor dezaktiválódása nélkül záródjon, az In^+ alakulatoknak $[InO]^+$ alakulattá kell oxidálódnia, ami NO vagy NO_2 reaktánsal már $100\text{ }^\circ\text{C}$ alatti hőmérsékleten is könnyen végbemegy (11.B ábra). Ezt a 6.2.1.2. fejezetben már felvázolt NO -SCR katalitikus ciklust a fentiekben tárgyalt párhuzamosan lejátszódó NO -COX reakcióval kiegészítve 2. sémán szemléltetjük.



2.séma Az NO-SCR reakció katalitikus ciklusa indium tartalmú zeolitokon.

A 2. sémán jól látható, hogy az NO-SCR és NO-COX reakciók hogyan kapcsolódnak egymáshoz. Mivel a metán aktiválása a sebesség meghatározó lépés az NO-SCR reakcióban, az előbbi gondolatmenet szerint az NO_3^-/NO^+ alakulatok képződéséhez vezető reakció (45-46. egyenlet) sebességének növekedése a CH_4/NO -SCR reakció sebességének a növekedését is kell, hogy eredményezze. Megfigyeltük, hogy kobalt-oxid klaszterek jelenlétében az NO és O_2 reakciója, és ezáltal az NO_2 képződése jelentősen felgyorsult ahhoz képest, mintha csak Brönsted-savas centrumok volnának a katalizátorban, és ez megnöveli az NO_3^-/NO^+ párok képződésének, a metán aktiválódásának és végső soron az NO-SCR reakciónak a sebességét. Érdeemes megemlíteni, hogy az NO_3^-/NO^+ párok képződéséhez vezető reakció sebessége és ezáltal az NO-SCR reakció sebessége a 45-46. egyenletek alapján akkor lenne a legnagyobb,

hogya az NO : NO₂ arány a reakció elegyben 1:1 volna. Ogura és munkatársai In,H-ZSM-5 katalizátoron vizsgálták a metán reakcióját NO-t és NO₂-t különböző arányban tartalmazó gázelegyekkel 400 °C-on [28]. Kísérleteik igazolták, hogy a maximális konverzió valóban NO/NO₂ = 1:1 molaránynál érhető el.

A fentiekben feltárt NO-COX és NO-SCR reakciók közötti összefüggés világossá teszi, hogy a két katalitikus folyamat között megfelelő összhangnak kell lennie ahhoz, hogy az NO₂ megjelenését elkerüljük a gázfázisban, ami az SCR reakció N₂-szelektivitásának csökkenéséhez vezetne. E két katalitikus funkció megfelelő összhangjának a beállításához például Ozkan és munkatársai az NO-COX és az NO-SCR aktivitásért felelős katalizátor összetevők tömegarányát addig változtatták az általuk alkalmazott kettős katalizátor rendszerben, amíg minimális NO₂ és maximális N₂ hozamot értek el [76, 77]. A jelen munkában vizsgált katalizátorokon a Co^{SSR},H-ZSM-5 kivételével az SCR reakció nagy N₂-szelektivitással megy végbe, jelezve, hogy az alkalmazott reakciókörülmények között az [InO]⁺ centrumokon lejátszódó NO-SCR reakció sebessége elég nagy ahhoz, hogy az NO-COX reakcióban képződött NO₂ gyorsan felhasználódjon az N₂ képződésével járó reakcióban. Az In-tartalmú zeolitok nagy NO-SCR aktivitása és N₂ szelektivitása minden bizonnyal az indium centrumhoz kötött felületi nitrát metánnal szembeni nagy reaktivitásához köthető. A Co^{SSR},H-ZSM-5 mintán, ami nem tartalmaz NO-SCR aktivitást biztosító aktív helyeket, az NO₂ megjelenik a termékelegyben. Olyan katalizátorokon, amelyekben az NO-COX és NO-SCR aktivitás nincs kellő összhangban, hanem az NO-COX aktivitás nagyobb, a nem megfelelő egyensúly miatt ugyancsak NO₂ gáztermék jelenhet meg, és ezáltal az N₂-szelektivitás kisebb lehet. Például olyan Co-zeolitokon, amelyek Co-oxid klaszereket és ioncsere helyen lévő Co²⁺ aktív centrumokat is tartalmaznak, az oxid klaszterek nagy NO-COX aktivitása miatt gyakran NO₂ megjelenését figyelték meg a termékelegyben, főként az alacsonyabb hőmérséklettartományban [67, 73, 116]. Ez a megfigyelés a szerzők egy részét arra a következtetésre vezette, hogy az NO₂ egy párhuzamos reakcióban keletkezik, és nem az SCR reakció köztiterméke [67, 73]. Eredményeink azonban egyértelműen megerősítették, hogy az NO₂ keletkezése szükséges feltétele az NO-SCR reakciónak. Az előbb említett vizsgálatokban az NO₂ megjelenését a termékelegyben valószínűleg az magyarázza, hogy a kobalthoz kötött felületi nitrátok reaktivitása kicsi abban az alacsonyabb hőmérséklettartományban, ahol az NO-COX reakció már viszonylag nagy sebességgel lejátszódik. Operando DRIFT vizsgálataink rámutattak, hogy a Co²⁺ centrumokon képződött nitrátok sokkal kevésbé reaktívak, mint az [InO]⁺ centrumokon keletkezők (15.C és 26.A ábra). Ennek következménye az, hogy a Co^{IE},H-ZSM-5 minta csak magasabb, 400 °C fölötti

hőmérsékleteken mutat NO-SCR aktivitást. A Co-oxid klasztereket és ioncsere helyen lévő Co^{2+} aktív centrumokat is tartalmazó kobalt-zeolitokon pedig 450 °C felett azért javulhat az N_2 -szelektivitás [67, 73, 116], mert a kobalthoz kötött nitrát reakciója metánnal felgyorsul, míg az NO_2 képződés az alacsonyabb egyensúlyi NO_2 koncentráció miatt korlátozottá válik, és így jobb összhangba kerül egymással az NO-COX és NO-SCR aktivitás.

A bemutatott reakciósémát (2. séma) figyelembe véve a fentiekben tárgyaltak alapján arra a következtetésre jutunk, hogy a N_2 képződéshez vezető NO-SCR reakciót meg kell különböztetni a teljes NO-SCR folyamattól, ami mind az előbbi NO-SCR reakciót, mind az NO-COX reakciót magába foglalja. Az NO-SCR reakció nitrogénre szelektív, míg a teljes NO-SCR folyamat N_2 szelektivitása kisebb lehet 100%-nál, ha valamely okból az NO-COX reakcióban képződött NO_2 nem teljes mértékben használdik fel a kapcsolódó NO-SCR reakcióban.

7.1. ÖSSZEFOGLALÁS

A nitrogén-oxidok emissziójának csökkentése fontos környezetvédelmi feladat, amelyre a Göteborgi és Kiotói Jegyzőkönyvet aláíró országok kötelezettséget vállaltak. Az erőművek füstgáza jelentős koncentrációban tartalmaz nitrogén-oxidokat. A földgáztüzelésű erőművek füstgázának tisztítására a legkedvezőbb eljárás a nitrogén-oxidok szelektív katalitikus redukálása az olcsó és helyben rendelkezésre álló metánnal ($\text{CH}_4/\text{NO-SCR}$). A szelektív NO redukciót az teszi nehezzé, hogy a füstgáz nitrogén-oxidokon kívül nagy koncentrációban tartalmaz egy másik oxidáló komponenst, O_2 -t is. Az eljárásnak a gyakorlati megvalósításához a jelenleg ismert katalizátoroknál aktívabb és szelektívebb katalizátorokra van szükség.

Az indium tartalmú zeolitok aktívaknak bizonyultak a $\text{CH}_4/\text{NO-SCR}$ reakcióban. A közelmúltban kobalttal és nemesfémekkel promóveált indium-zeolitokkal különösen kedvező eredményeket értek el. Célunk volt egyrészt az In-zeolitokon lejárásódó NO-SCR reakció mechanizmusának alaposabb megértése, másrészt pedig az indium és promóveáló fém szerepének és a promóveáló hatás okának a feltárása a reakcióban.

A dolgozat 5.1. és 6.1 fejezetében az indium tartalmú zeolitok előállítására alkalmas redukatív szilárdfázisú ioncsere folyamat (RSSIE) vizsgálatának eredményeit mutatom be. Vizsgálataink során az $\text{In}_2\text{O}_3/\text{H-mordenit}$ ($\text{In}_2\text{O}_3/\text{H-M}$) keverékben ($\text{Al}_\text{F}/\text{In}=3$) lejárásódó RSSIE folyamat köztitermékét és mechanizmusát kívántuk feltárni. Ennek érdekében H_2 -TPR, *in situ* por röntgen-diffraktometriai (XRD), és diffúz reflexiós infravörös Fourier-transzformációs (DRIFT) spektroszkópiai vizsgálatokat végeztünk, miközben a reakcióban képződő termékeket „on line” tömegspektrometriás analízissel követtük nyomon. Kimutattuk, hogy a folyamatban a kiinduláskor +3-as oxidációs állapotú indium In^+ kationná redukálódik, és a zeolit Brønsted savas centrumainak (H^+ ionok) a bevitt indium mennyiségével arányos része In^+ kationra cserélődik. Eredményeink alapján valószínűsítettük, hogy a folyamat első lépésében a kiindulási In_2O_3 redukálódik, és InOH köztitermék keletkezik. Az InOH a redukatív ioncsere hőmérsékletén illékony, s így könnyen be tud jutni a zeolit pórusaiba, ahol sav-bázis reakcióban a zeolit Brønsted savas centrumaival elreagálva gyors ioncserét eredményez, amely során az In^+ ionok ioncsere helyzetbe épülnek be a zeolitba. Kimutattuk, hogy $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Na-M}$ keverékben Brønsted savas centrumok hiányában redukatív ioncsere nem játszódik le, a zeolit nem tudja stabilizálni az In^+ ionokat, és a redukció fém indium keletkezéséig halad tovább.

Vizsgálataink kiterjedtek az indium tartalmú zeolitok előállítására alkalmas oxidatív szilárd fázisú ioncsere folyamatra (OSSIE) is, amelyek nagymértékben hozzájárultak az előbbi RSSIE folyamat jobb megértéséhez is. Az OSSIE kísérletekben az In^0/H -mordenit keveréket száraz és nedves N_2 áramban szabályozottan fűtöttük 400-700 °C-ig. Megállapítottuk, hogy a keverék összeörlésekor a fém indium egy része mechanokémiai oxidációt szenved. Kimutattuk, hogy a fém indium 100 °C feletti hőmérsékleten vízgőzzel hidrogénfejlődés közben reagál, majd a reakcióban keletkező termék a zeolit Brønsted savas centrumainak egy részével reakcióba lépve In^+ kationok beépülését eredményezi a zeolitba. Mivel a fém indium és víz magas hőmérsékletű reakciójából hidrogénfejlődés mellett nagy valószínűséggel InOH keletkezhet, valószínű, hogy az OSSIE folyamat szintén InOH köztiterméken keresztül játszódik le.

Kimutattuk, hogy $\text{In}_2\text{O}_3/\text{H-M}$ keverékben autoreduktív ioncsere folyamat (ARSSIE) inert gázáramban csak kb. 500 °C feletti hőmérsékleten megy végbe, s a reduktív ioncseréhez képest lényegesen kisebb sebességgel. Mivel az ioncsere folyamat ekkor csak abban a magas hőmérséklettartományban játszódik le, ahol a zeolit dehidroxileződése révén víz keletkezik, azt valószínűsítettük, hogy az In_2O_3 autoredukcióját a vízgőzzel való reakciója segíti elő, amely szintén InOH köztitermék keletkezéséhez vezet, majd az ioncsere folyamat záró lépése ugyan úgy játszódik le, mint az RSSIE illetve az OSSIE folyamatban.

Kísérleteink igazolták, hogy az RSSIE és OSSIE módszerrel előállított indium-zeolitokban az In^+ kationok O_2 -vel $[\text{InO}]^+$ ionokká oxidálhatók, azonban az oxidáció hőmérséklete nagyban függ attól, hogy az In^+ ionok az adott zeolitban milyen sűrűséggel helyezkednek el. Molekuláris oxigénnel ez a 4 elektron átmenetet igénylő folyamat nagyobb In^+ sűrűségnél lényegesen könnyebben, már alacsony (<200 °C) hőmérsékleten lejátszódik. Az oxidációban képződő $[\text{InO}]^+$ kationok H_2 -vel reverzibilisen visszaalakíthatók In^+ centrumokká.

A dolgozat 5.2. és 6.2. fejezetében az előzőleg vizsgált reduktív szilárd fázisú ioncserével előállított indium tartalmú zeolitok fizikai-kémiai és katalitikus tulajdonságait mutatom be a $\text{CH}_4/\text{NO-SCR}$ reakcióban. Az indium-zeolitokat promótor nélkül, illetve palládiummal vagy kobalttal promóveálva vizsgáltuk.

Eredményeink arra engednek következtetni, hogy az In,H -zeolitok CH_4 -szelektivitása az ioncsere helyet elfoglaló $\text{In}^+ / [\text{InO}]^+$ centrumok sűrűségétől függ. Az In,H-ZSM-5 (T-atom/ In =102) CH_4 és O_2 között lejátszódó káros mellékreakciót még 450 °C fölötti hőmérsékleten is csak kis mértékben katalizálja, míg az indium centrumokat sűrűbben tartalmazó In,H-M (T-atom/ In =46) katalizátoron a reakció már 350 °C fölötti hőmérsékleten

nagymértékben felgyorsul. Az utóbbi katalizátoron a metán égési mellékreakció a redukálószer CH_4 elfogyását és így az NO-SCR reakció jelentős lelassulását eredményezi. A metánégési mellékreakcióban mutatott aktivitás és az In^+ centrumok molekuláris oxigénnel végbemenő oxidálhatósága között összefüggés mutatkozik. Jelenlegi ismereteink szerint ezt annak tulajdonítjuk, hogy a több elektron átmenetét igénylő redox reakciók könnyebben mennek végbe, ha az aktív centrumok nagyobb sűrűségben vannak, azaz egymáshoz közel helyezkednek el a katalizátorban.

Kimutattuk, hogy In,H-zeolitokon kétféle reakcióban keletkezik nitrozónium ion (NO^+): egyrészt egy korábban is ismert folyamatban a zeolit Brønsted savas centrumain, másrészt az $[\text{InO}]^+$ vagy $[\text{InOH}]^{2+}$ centrumokon. Az utóbbi folyamat NO^+ és NO_3^- egyidejű képződésével jár. E két nitrogén tartalmú felületi képződmény közül csak a nitrát képes a metánnal reagálni, az NO^+ önmagában metánnal nem reaktív. Az $[\text{InO}]^+ / [\text{InOH}]^{2+}$ centrumokon együtt keletkezett NO_3^- és NO^+ mégis együtt fogy az NO-SCR reakcióban. Ekkor valószínűleg a metán és NO_3^- reakciójában keletkező aktív köztitermék (feltehetően nitro-metán), vagy annak továbbalakulásából származó képződmény reagál a felületi nitrozónium ionnal N_2 terméket adva. Ez utóbbi záró lépésben egy +3 illetve -3 formális oxidációs állapotú nitrogén atomot tartalmazó felületi képződmény reakciójában keletkezik N_2 .

Kis mennyiségű palládium (0,5 m/m%) hozzáadásának hatására az In,H-M katalizátoron a 350-450 °C-os hőmérséklettartományban az NO-SCR aktivitás jelentősen megemelkedett. A kísérleteinkben a Pd^{n+} és $[\text{InO}]^+$ aktív centrumok közötti együttműködés kedvező hatását két okra vezettük vissza. Egyrészt a Pd jelenléte megnöveli a katalizátoron az indium centrumhoz kötődő nitrát koncentrációját, amely felületi alakulat metánnal nagyfokú reaktivitást mutat. Másrészt az $\text{In}^+ / [\text{InO}]^+$ centrumok jelenléte megakadályozza, hogy a palládiumhoz kötődő nitrozil alakulatok átalakuljanak kevésbé reaktív izocianát és nitril alakulatokká.

Az In,H-zeolitba bevitt kobalt hatását illetően megállapítottuk, hogy az oldatfázisú ioncserével a zeolitba bevitt kobalt, amely ekkor a zeolitban Co^{2+} vagy $[\text{Co-OH}]^+$ formában ioncsere helyet foglal el, egyáltalán nem fejt ki promóveáló hatást. Ezzel szemben a H-zeolit és Co(II)acetát keverékét héliumáramban melegítve, ún. szilárd fázisú reakcióval a zeolitba bevitt kobalt, amely a zeolit krisztallitok felületén kobalt-oxid klaszterek formájában marad vissza, a közel 100%-os N_2 szelektivitás megtartása mellett jelentősen megnöveli az NO-SCR aktivitást.

Kísérleteink igazolták, hogy a nitrogén-monoxid szelektív redukciója metánnal két különböző aktív helyet igényel a katalizátoron. Az egyik aktív hely felel az NO molekuláris

oxigénnel végbemenő feloxidálásáért NO_2 -vé (NO-COX), a másik aktív hely pedig az N_2 keletkezéséhez vezető reakciót (NO-SCR) katalizálja. Az NO-COX reakciót a Brønsted savas centrumok katalizálják, illetve ennél nagyobb mértékben a promotórként bevitt és jelen levő kobalt-oxid klaszterek, különösen a Co_3O_4 összetételűek. Az N_2 képződési reakciót ioncsere pozícióban elhelyezkedő $\text{Co}^{2+}/[\text{CoOH}]^+$ vagy $[\text{InO}]^+/[\text{InOH}]^{2+}$ centrumok katalizálják. Az NO-COX reakcióban keletkező NO_2 köztitermék jelenléte előfeltétele az aktív felületi $\text{NO}_3^-/\text{NO}^+$ alakulatok képződésének a $\text{Co}^{2+}/[\text{CoOH}]^+$ vagy $[\text{InO}]^+/[\text{InOH}]^{2+}$ centrumokon. Kimutattuk, hogy az indiumhoz kötődő nitrát metánnal szemben reaktívabb, mint a kobalthoz kötött nitrát, ami az indium tartalmú katalizátor nagyobb aktivitásában egyértelműen tükröződik.

Kimutattuk, hogy az NO-COX reakció sebessége megnő a kobalt-oxid promotor hatására, és ez megnöveli az indiumhoz kötött felületi nitrát képződésének sebességét is, és végső soron az NO-SCR reakció sebességét. Ez az összefüggés rávilágít arra, hogyan kapcsolódik az NO-COX és az NO-SCR reakció egymáshoz. Fontos hogy a két reakció sebessége megfelelő arányú legyen. Mivel az indiumhoz kötődő nitrát nagyon reaktív metánnal, a kobalt-oxid klaszterek hatására felgyorsult NO-COX reakcióban keletkezett NO_2 gyorsan felhasználódik az N_2 keletkezéséhez vezető reakcióban, és így a bruttó NO-SCR reakció N_2 -szelektivitása magas marad, s NO_2 termék nem jelenik meg jelentős mennyiségben a termékelegyenben.

Bemutattuk, hogy az NO-COX és NO-SCR aktivitásért felelős centrumokat fizikailag el lehet választani, de – főként 400 °C feletti hőmérsékleteken, ahol az NO_2 képződése termodinamikailag korlátozott – hatékonyabban működik a katalizátor, ha a kétféle aktív centrum egymáshoz közel helyezkedik el. A kétféle aktív hely közelsége miatt a kis koncentrációban keletkező NO_2 folyamatosan el tud reagálni az NO-SCR reakcióban, és így az egyensúlyi NO_2 koncentráció nem tud beállni.

Az itt felsorolt eredményekre alapozva az indium-zeolitokon lejátszódó $\text{CH}_4/\text{NO-SCR}$ reakció mechanizmusának több részlépésére tudunk javaslatot tenni. Felhasználva a szakirodalomban a mechanizmusról korábban tett megállapításokat, és beillesztve a jelen munka alapján tett felismeréseket, a katalitikus mechanizmusról egy véleményünk szerint teljesebb képet rajzoltunk fel.

7.2. SUMMARY

An important objective and commitment of the countries, signing the Gothenburg and Kyoto Protocols, is to protect the environment from the emission of nitrogen oxides (NO_x) into the atmosphere. The emission of power plants contains nitrogen-oxides in significant concentration. In those power plants where methane is used as fuel the most favourable process for cleaning the emission is the selective catalytic reduction of NO_x with cheap and abundantly available methane ($\text{CH}_4/\text{NO-SCR}$). The reduction of nitrogen-oxides should be carried out selectively, because the emission also contains oxygen in significant concentration beside the nitrogen-oxides. For the commercial realization of the process further catalyst development is still necessary.

Indium-containing zeolites were found to be active catalysts in the $\text{CH}_4/\text{NO-SCR}$ reaction. Recently very promising results were published about the activity of cobalt and noble metal promoted In-zeolites. Our aim was to better understand the mechanism of the $\text{CH}_4/\text{NO-SCR}$ on In-zeolites and to evaluate the role of indium and the second promoting metal as well as the promotional effect in the reaction.

In part 5.1. and 6.1. of the present work the results obtained in the investigation of the reductive solid state ion-exchange (RSSIE) process applied for the preparation of In-zeolites are presented. Our aim was to evaluate the intermediate product and the mechanism of RSSIE process taking place in the $\text{In}_2\text{O}_3/\text{H-mordenite}$ ($\text{In}_2\text{O}_3/\text{H-M}$) mixture ($\text{Al}_F/\text{In}=3$). Investigations were carried out by using H_2 -TPR, in situ XRD, and diffuse reflectance infrared Fourier-transform (DRIFT) spectroscopic techniques. The reaction products were analyzed by mass spectrometry. It was shown that indium, having the formal oxidation state of +3 at the beginning of the process, was reduced to In^+ cations, and a fraction of the Brønsted acid sites (H^+ ions) of the zeolite, equal with the amount of introduced indium was replaced by In^+ cations. Our results substantiated that in the first step of the process the starting component In_2O_3 was reduced and InOH intermediate was produced. The InOH is volatile at the temperature of the ion-exchange process and, thus, can easily enter the pores and can react with a Brønsted acid site of the zeolite in an acid-base reaction. As a result In^+ ions occupy ion-exchange positions in the zeolite. It was also shown that in the $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Na-M}$ mixture the zeolite in the lack of Brønsted acid sites the zeolite can not stabilize the In^+ ions. Reductive ion exchange does not take place and the reduction proceeds until metallic indium is formed.

The study was extended to the oxidative solid state ion-exchange (OSSIE) process, which is also suitable for the preparation of In-zeolites. The conclusions drawn from these investigations significantly contributed to the understanding of the RSSIE process. In the OSSIE experiments the $\text{In}^0/\text{H-M}$ mixture was heated in dry or wet N_2 flow up to 400-700 °C. It was found that during grinding of the mixture a fraction of the metallic indium suffered mechano-chemical oxidation. It was shown that metallic indium reacted with water steam over 100 °C, which was accompanied by the formation of hydrogen and a reaction product that reacted with a part of the Brønsted acid sites of the zeolite and thereby resulting in the introduction of In^+ cations into the zeolite. Since most probably InOH can be formed in the high temperature reaction of metallic indium and water, the OSSIE probably also proceeds via InOH intermediate product.

It was showed that in inert gas stream the so called autoreductive solid state ion-exchange (ARSSIE) process proceeds in the $\text{In}_2\text{O}_3/\text{H-M}$ mixture, however only above 500 °C, and only with a significantly lower rate than the RSSIE process. Since the ion-exchange proceeds only in the high temperature range, where water is formed due to the dehydroxylation of the zeolite, it was substantiated that the autoreduction of In_2O_3 is facilitated by its reaction with water steam. This latter reaction most probably also leads to the formation of InOH intermediate, and then, as a final step, the ion-exchange process takes place in the same way as was the last step at the RSSIE or OSSIE processes.

Our experiments confirmed that in the In-zeolites prepared by RSSIE and OSSIE methods In^+ cations can be oxidized to $[\text{InO}]^+$ cations by O_2 . The oxidation temperature, however strongly depends on the density of the In^+ cations in the zeolite. This process, which requires the transfer of 4 electrons with molecular oxygen as oxidizing agent, proceeds at higher density of In^+ already at lower (<200 °C) temperatures. The $[\text{InO}]^+$ cations formed in the oxidation can be reversibly reduced back with H_2 to In^+ cations.

In part 5.2. and 6.2. of the present work the physical-chemical properties of the previously investigated In-zeolites, prepared by RSSIE method, are discussed together with their catalytic properties in the $\text{CH}_4/\text{NO-SCR}$ reaction. The In-zeolite catalysts were investigated without promoter, or promoted with palladium or cobalt.

Our results let us to conclude that the CH_4 -selectivity of In,H-zeolites depends on the density of $\text{In}^+ / [\text{InO}]^+$ centers in ion exchange positions. The In,H-ZSM-5 sample (T-atom/In=102) hardly catalyzes the undesired CH_4 combustion reaction with O_2 even at temperatures higher than 450 °C, whereas the In,H-M catalyst that contains indium centers in a much higher density (T-atom/In=46) accelerates the reaction significantly already over 350

°C. On this latter catalyst the accelerated methane combustion reaction quickly consumes the CH₄ reducing agent and thus the NO-SCR reaction unfavourably slows down. The activity shown in the undesired methane combustion side reaction correlates with the oxidability of In⁺ centers by molecular oxygen. Since both redox processes require multi electron transfer, according to our present knowledge we attribute the observed correlation to the fact that such redox processes proceed more easily, if the active sites are in higher density, i.e. are located close to each other in the catalyst.

It was shown that NO⁺ cations were formed in two different processes on In,H-zeolites: on one hand in a well know process on the Brønsted acid sites, and on the other hand on the [InO]⁺ or [InOH]²⁺ centers. This latter process results in the simultaneous formation of NO⁺ and NO₃⁻ ions. From these nitrogen-containing surface species only nitrate species can react with methane, whereas NO⁺ ions alone are not reactive with methane. The NO₃⁻ and NO⁺ ions formed together on the [InO]⁺/[InOH]²⁺ centers are also consumed together in the NO-SCR reaction. Then the intermediate formed in the reaction of surface NO₃⁻ species and methane (probably nitro-methane) or surface species formed from the transformation of the intermediate react most probably with surface NO⁺ giving N₂ product. In this latter step reaction of species containing nitrogen atom in the formal oxidation state of +3 and -3, respectively takes place, which is in full agreement with the requirement verified in the literature.

Addition of small amount of palladium (0.5 wt%) resulted in a significant activity increase in the NO-SCR reaction over the In,H-M catalyst in the 350-450 °C temperature range. Our results suggest that the effect of the cooperation between the Pdⁿ⁺ and [InO]⁺ centers is twofold. On one hand, in the presence of Pd the concentration of those In-bound nitrate species increases, which show high reactivity with methane. On the other hand, the presence of In⁺/[InO]⁺ centers prevents the transformation of Pd-bound nitrosyl species into less reactive isocyanate and nitril species.

Concerning the promoting effect of cobalt introduced into the In,H-zeolite, it was shown that cobalt introduced by liquid phase ion-exchange and occupying ion-exchange position in the zeolite as Co²⁺ or [Co-OH]⁺ ion, does not have any promoting effect. In contrast, when cobalt was introduced into the zeolite by heating the mixture of H-zeolite and Co(II)acetate in inert gas flow, the cobalt remains in form of Co-oxide clusters on the outer surface of the zeolite crystallites. This form of cobalt significantly improves the NO-SCR activity of In,H-zeolites while the N₂ selectivity is maintained at nearly 100 %.

Our results proved that the CH₄/NO-SCR reaction needs two different types of active sites. One type of active sites is responsible for the oxidation of NO to NO₂ by molecular oxygen (NO-COX reaction), whereas the other type catalyzes the reaction leading to the formation of N₂ (NO-SCR reaction). Brønsted acid sites and – much more – Co-oxide clusters introduced as promoter, especially those consisting mainly of Co₃O₄, catalyze the NO-COX reaction. The N₂-forming reaction is catalyzed by Co²⁺/[Co-OH]⁺ or [InO]⁺/[InOH]²⁺ centers in ion-exchange position. The presence of NO₂ formed in the NO-COX reaction is a prerequisite for the formation of NO₃⁻/NO⁺ surface species on the Co²⁺/[Co-OH]⁺ or [InO]⁺/[InOH]²⁺ centers. It was pointed out that In-bound nitrate is more reactive towards methane than the Co-bound nitrate, which is clearly reflected in the higher activity of the In-zeolites.

It was shown that the rate of the NO-COX reaction increases in the presence of Co-oxide promoter, which also increases the formation rate of the In-bound nitrate, and thus eventually the rate of the NO-SCR reaction is enhanced. This relation clearly shows how the NO-COX and the NO-SCR reactions are connected to each other. It is important that the rates of these reactions should be well balanced. Since the In-bound nitrate is very reactive towards methane, the NO₂ formed in the accelerated NO-COX reaction due to the promoting effect of Co-oxide clusters is quickly consumed in the reaction leading to the formation of N₂, and thus N₂ selectivity of the overall NO-SCR reaction remains high, whereas NO₂ does not appear in substantial concentration in the product mixture.

It was demonstrated that active sites responsible for NO-COX and NO-SCR activity, respectively can be physically separated from each other, but – mainly over 400 °C, where NO₂ formation is thermodynamically limited – the catalyst works more efficiently, if these two types of active sites are in a close proximity. When the two different kinds of active sites are close to each other, the NO₂ formed in a small amount is continuously consumed by the NO-SCR reaction and thereby the equilibrium concentration of NO₂ can not be established.

Based on the above presented results, we could suggest several plausible reaction steps for the mechanism of the CH₄/NO-SCR reaction on In-zeolites. Based on the results of the present study the mechanism known from the literature was supplemented with the findings shown above, and thus – in our opinion – we were able to suggest a more complete mechanistic picture.

8. IRODALOMJEGYZÉK

- [1] K. Skalska, J. S. Miller, S. Ledakowicz, *Sci. Total Environ.* 408 (2010) 3976.
- [2] V. I. Parvulescu, P. Grange, B. Delmon, *Catal. Today* 46 (1998) 233.
- [3] Y. Traa, B. Burger, J. Weitkamp, *Micropor. Mesopor. Mater.* 30 (1999) 3.
- [4] R. Burch, J. P. Breen, F. C. Meunier, *Appl. Catal. B: Environ.* 39 (2002) 283.
- [5] M. Shelef, *Chem. Rev.* 95 (1995) 209.
- [6] G. Tünter, W. F. van Leeuwen, L. J. M. Snepvanger, *Ind. Eng. Chem. Prod. RD* 25 (1986) 633.
- [7] L. Singoredjo, R. Korver, F. Kapteijn, J. Moulijn, *Appl. Catal. B: Environ.* 1 (1992) 297.
- [8] M. Richter, A. Trunschke, U. Bentrup, K.-W. Brzezinska, E. Schreker, M. Schneider, M. M. Pohl, R. Fricke, *J. Catal.* 206 (2002) 143.
- [9] H. Schneider, U. Scharf, A. Wokaun, A. Baiker, *J. Catal.* 147 (1994) 545.
- [10] J. P. Chen, R.T. Yang, M. A. Buzanowski, J. E. Cichanowicz, *Ind. Eng. Chem. Res.* 29 (1990) 1431.
- [11] Y. Li, J. N. Armor, *Appl. Catal. B: Environ.* 1 (1992) L31.
- [12] H-Y. Chen, Q. Sun, B. Wen, Y-H. Yeom, E. Weitz, W. M. H. Sachtler, *Catal. Today* 96 (2004) 1.
- [13] M. Iwamoto, H. Yahiro, Y. Shundo, Y. Yu-U, N. Mizumo, *Shokubai* 32 (1990) 430.
- [14] J. O. Petunchi, G. Sill, W. K. Hall, *Appl. Catal. B: Environ.* 2 (1993) 303.
- [15] K. Shimizu, A. Satsuma, T. Hattori, *Appl. Catal. B: Environ.* 25 (2000) 239.
- [16] Y. Li, J. N. Armor, *Appl. Catal. B: Environ.* 2 (1993) 239.
- [17] S. Elzey, A. Mubayi, S. C. Larsen, V. H. Grassian, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 285 (2008) 48.
- [18] J. Halász, I. Hannus, I. Kiricsi: *Környezetvédelmi technológia*, JATEPress, Szeged, 2007, 299.
- [19] M. Iwamoto, H. Hamada, *Catal. Today* 10 (1991) 57.
- [20] Y. Li, P. Battavio, J. N. Armor, *J. Catal.* 142 (1993) 561.
- [21] E. Kikuchi, K. Yogo, *Catal. Today* 22 (1994) 73.
- [22] P. A. Jacobs, *Carboniogenic Activity of Zeolites*; Elsevier: Amsterdam, Oxford, New York, 1977, 7.
- [23] W. Romanowski, J. M. Jablonski, *Catalysis on Zeolites*, Eds.: D. Kalló, Kh. M. Minachev, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1988, 277.
- [24] Y. Li, J. N. Armor, *J. Catal.* 145 (1994) 1.
- [25] E. Kikuchi, M. Ogura, I. Terasaki, Y. Goto, *J. Catal.* 161 (1996) 465.
- [26] M. Ogura, T. Ohsaki, E. Kikuchi, *Micropor. Mesopor. Mater.* 21 (1998) 533.
- [27] M. Ogura, M. Hayashi, E. Kikuchi, *Catal. Today* 42 (1998) 159.
- [28] M. Ogura, M. Hayashi, E. Kikuchi, *Catal. Today* 45 (1998) 139.
- [29] J. M. Ramallo-Lopez, F. G. Requejo, L. B. Gutierrez, E. E. Miro, *Appl. Catal. B: Environ.* 29 (2001) 35.
- [30] J. M. Ramallo-Lopez, L. B. Gutierrez, A. G. Bibiloni, F. G. Requejo, E. E. Miro, *Catal. Lett.* 82 (2002) 131.
- [31] H. Berndt, F.-W. Schütze, M. Richter, T. Sowade, W. Grünert, *Appl. Catal. B: Environ.* 40 (2003) 51.
- [32] L. Ren, T. Zhang, J. Tang, J. Zhao, N. Li, L. Lin, *Appl. Catal. B: Environ.* 41 (2003) 129.
- [33] A. R. Beltramone, L. B. Pierella, F. G. Requejo, O. Anunziata, *Catal. Lett.* 91 (2003) 19.
- [34] T. Maunula, J. Ahola, H. Hamada, *Appl. Catal. B: Environ.* 64 (2006) 13.
- [35] O. A. Anunziata, A. R. Beltramone, F. G. Requejo, *J. Mol. Catal. A* 267 (2007) 194.
- [36] R. Serra, M.J. Vecchietti, E. Miro, A. Boix, *Catal. Today* 133 (2008) 480.

- [37] A. Kubacka, J. Janas, E. Wloch, B. Sulikowski, *Catal. Today* 101 (2005) 139.
- [38] A. Kubacka, J. Janas, B. Sulikowski, *Appl. Catal. B: Environ.* 69 (2006) 43.
- [39] T. Maunula, J. Ahola, H. Hamada, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 2715.
- [40] T. Sowade, T. Liese, C. Schmidt, F.-W. Schütze, X. Yu, H. Berndt, W. Grünert, *J. Catal.* 225 (2004) 105.
- [41] O. A. Anunziata, A. R. Beltramone, E. J. Lede, F. G. Requejo, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 267 (2007) 272.
- [42] F. G. Requejo, J. M. Ramallo-López, E. J. Lede, E. E. Miró, L. B. Pierella, *Catal. Today* 54 (1999) 553.
- [43] T. Sowade, C. Schmidt, F.-W. Schütze, H. Berndt, W. Grünert, *J. Catal.* 214 (2003) 100.
- [44] H. G. Karge, H. K. Beyer, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 69 (1991) 43.
- [45] A. V. Kucherov, A. A. Slinkin, *J. Mol. Catal.* 90 (1994) 323.
- [46] H. G. Karge, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 105 (1997) 1901.
- [47] A. Seidel, B. Bodenber, *Chem. Phys. Lett.* 249 (1996) 117.
- [48] Gy. Onyestyák, F. Lónyi, J. Valyon, *J. Therm. Anal. Calorim.* 79 (2005) 561.
- [49] G. L. Price, V. Kanazirev, *J. Catal.* 126 (1990) 267.
- [50] J. Halász, W. Nyári, E. Meretei, I. Hannus, J. B. Nagy, I. Kiricsi, *J. Mol. Struct.* 651-653 (2003) 315.
- [51] V. Mavrodinova, M. Popova, M. R. Mihályi, G. Pál-Borbély, Ch. Minchev, *Appl. Catal. A: Gen.* 262 (2004) 75.
- [52] V. I. Srdanov, N. P. Blake, D. Markgraber, H. Metiu, G. D. Stucky, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 85 (1994) 115.
- [53] V. Kanazirev, Y. Neinska, T. Tsoncheva, L. Kosova, *Proc. 9th Int. Zeolite Conf.*; Eds.: R. von Ballmoos, J. B. Higgins, M. M. J. Treacy, Montreal, 1992, Butterworth-Heinemann: London, 1993, 461.
- [54] H. K. Beyer, R. M. Mihályi, Ch. Minchev, Y. Neinska, V. Kanazirev, *Micropor. Mater.* 7 (1996) 333.
- [55] R. M. Mihályi, H. K. Beyer, V. Mavrodinova, Ch. Minchev, Y. Neinska, *Micropor. Mezopor. Mater.* 24 (1998) 143.
- [56] X. Zhou, Z. Xu, T. Zhang, L. Lin, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 122 (1997) 125.
- [57] V. Kanazirev, G. L. Price, K. M. Dooley, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 69 (1991) 277.
- [58] V. Kanazirev, G. L. Price, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 84 (1994) 1935.
- [59] G. L. Price, V. Kanazirev, D. F. Church, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 864.
- [60] V. Kanazirev, V. Valtchev, M. P. Tarassov, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994** 1043.
- [61] D. B. Lukyanov, E. A. Lombardo, G. A. Sill, J. L. d'Itri, W. K. Hall, *J. Catal.* 163 (1996) 447.
- [62] B. J. Adelman, T. Beutel, G.-D. Lei, W. M. H. Sachtler, *J. Catal.* 158 (1996), 327.
- [63] L. J. Lobree, A. W. Aylor, J. A. Reimer, A. T. Bell, *J. Catal.* 169 (1997) 188.
- [64] T. Sun, M. D. Fokema, J. Y. Ying, *Catal. Today* 33 (1997) 251.
- [65] A. D. Cowan, N. W. Cant, B. S. Haynes, P. F. Nelson, *J. Catal.* 176 (1998) 329.
- [66] K. Shimizu, F. Okada, Y. Nakamura, A. Satsuma, T. Hattori, *J. Catal.* 195 (2000) 151.
- [67] C. Resini, T. Montanari, L. Nappi, G. Bagnasco, M. Turco, G. Busca, F., Bregani, M. Notaro, G. Rocchini, *J. Catal.* 214 (2003) 179.
- [68] C. Chupin, A. C. van Veen, M. Konduru, J. Despre's, C. Mirodatos, *J. Catal.*, 241 (2006) 103.
- [69] E. A. Lombardo, G. A. Sill, J. L. d'Itri, W. K. Hall, *J. Catal.* 173 (1998) 440.
- [70] B. I. Mosqueda-Jiménez, A. Jentys, K. Seshan, J. A. Lercher, *Applied Catal. B: Environ.* 46 (2003) 189.
- [71] A. D. Cowan, R. Dümpelmann, N. W. Cant, *J. Catal.* 151 (1995) 356.
- [72] J. O. Petunchi, W. K. Hall, *Appl. Catal. B: Environ.* 2 (1993) L17.

- [73] G. Bagnasco, M. Turco, C. Resini, T. Montanari, M. Bevilacqua, G. Busca, *J. Catal.* 225 (2004) 536.
- [74] N. W. Cant, I. O. Y. Liu, *Catal. Today* 63 (2000) 133.
- [75] I. Halasz, A. Brenner, K. Y. Simon Ng, Ying Hou, *J. Catal.* 161 (1996) 359.
- [76] E. M. Holmgreen, M. M. Yung, U. S. Ozkan, *Appl. Catal. B: Environ.* 74 (2007) 73.
- [77] B. Mirkelamoglu, U.S. Ozkan, *Appl. Catal. B: Environ.* 96 (2010) 421.
- [78] K. Hadjiivanov, B. Tsyntsarski, T. Nikolova, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 4521.
- [79] X. Wang, H. Chen, W. M. H. Sachtler, *Appl. Catal. B: Environ.* 29 (2001) 47.
- [80] L. B. Gutierrez, E. E. Miró, M. A. Ulla, *Appl. Catal. A: Gen.* 321 (2007) 7.
- [81] M. Mhamdi, S. Khaddar-Zine, A. Ghorbel, *Appl. Catal. A: Gen.* 357 (2009) 42.
- [82] L. Gutierrez, A. Boix, J. O. Petunchi, *J. Catal.* 179 (1998) 179.
- [83] F. Bustamante, F. Cordoba, M. Yates, C. Montes, *Appl. Catal. A: Gen.* 234 (2002) 127.
- [84] E. Kikuchi, M. Ogura, N. Aratani, Y. Sugiura, S. Hiramoto, K. Yogo, *Catal. Today* 27 (1996) 35.
- [85] B. M. Weckhuysen: *In-situ spectroscopy of catalysts*, American Scientific Publishers, Los Angeles, California, USA, 2004
- [86] S. J. Tinnemans, J. G. Mesu, K. Kervinen, T. Visser, T. A. Nijhuis, A. M. Beale, D. E., Keller, A. M. J. van der Eerden, B. M. Weckhuysen, *Catal. Today* 113 (2006) 3.
- [87] F. R. Sarria, O. Marie, P. Bazin, J. Saussey, L. Lesage, A. Guesdon, M. Daturi, *Catal. Today*, 113 (2006) 87.
- [88] www.iza-structure.org/databases/
- [89] A. Zecchina, F. Geobaldo, G. Spoto, S. Bordiga, G. Ricchiardi, R. Buzzoni, G. Petrini, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 16584.
- [90] M. R. Mihályi, H. K. Beyer, *Chem. Commun.* **2001** 2242.
- [91] H. Berndt, M. Richter, T. Gerlach and M. Baerns, *J. Chem. Soc. Farad. Trans.* 94 (1998) 2043.
- [92] T. F. Grigorieva, A. P. Barinova, N. Z. Lyakhov, *J. Nanopart. Res.* 5 (2003) 439.
- [93] K. Hadjiivanov, J. Saussey, J. L. Freysz, J. C. Lavalley, *Catal. Lett.* 52 (1998) 103.
- [94] L. Li, N. Guan, *Micropor. Mesopor. Mater.* 117 (2009) 450.
- [95] L. J. Lobree, A. W. Aylor, J. A. Reimer, A. T. Bell, *J. Catal.* 181 (1999) 189.
- [96] F. Lónyi, J. Valyon, L. Gutierrez, M. A. Ulla, E. A. Lombardo, *Appl. Catal. B: Environ.* 73 (2007) 1.
- [97] C. Henriques, O. Marie, F. Thibault-Starzyk, J.-C. Lavalley, *Micropor. Mesopor. Mater.* 50 (2001) 167.
- [98] K. Hadjiivanov, *Catal. Lett.* 68 (2000) 157.
- [99] K. I. Hadjiivanov, *Catal. Rev. – Sci. Eng.* 42(1&2) (2000) 71.
- [100] T. Kanougi, K. Furukawa, M. Yamadaya, Y. Oumi, M. Kubo, A. Stirling, A. Fahmi, A. Miyamoto, *Appl. Surf. Sci.* 119 (1997) 103.
- [101] T. Kanougi, H. Tsuruya, Y. Oumi, A. Chatterjee, A. Fahmi, M. Kubo, A. Miyamoto, *Appl. Surf. Sci.* 130-132 (1998) 561.
- [102] F. Poignant, J. L. Freysz, M. Daturi, J. Saussey, *Catal. Today* 70 (2001) 197.
- [103] E. Ivanova, K. Hadjiivanov, D. Klissurski, M. Bevilacqua, T. Armaroli, G. Busca, *Micropor. Mesopor. Mater.* 46 (2001) 299.
- [104] L. Gutierrez, M. A. Ulla, E. A. Lombardo, A. Kovacs, F. Lónyi, J. Valyon, *Appl. Catal. A: Gen.* 292 (2005) 154.
- [105] H.-Y. Chen, T. Voskoboinikov, W. M. H. Sachtler, *J. Catal.* 186 (1999) 91.
- [106] R. Brosius, P. Bazin, F. Thibault-Starzyk, J. A. Martens, *J. Catal.* 234 (2005) 191.
- [107] J. Valyon, W. K. Hall, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 7054.
- [108] M. C. Campa, V. Indovina, *J. Porous Mater.* 14 (2007) 251.

- [109] J. J. Kim, C. W. Kim, N. H. Heo, W. T. Lim, K. Seff, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 15741.
- [110] C. Descorme, P. Gelin, C. Lecuyer, M. Primet, *J. Catal.* 177 (1998) 352.
- [111] K. Chakarova, E. Ivanova, K. Hadjiivanov, D. Klissurski, H. Knözinger, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6 (2004) 3702.
- [112] M. H. Kim, I-S. Nam, Y. G. Kim, *Chem. Commun.* 16 (1998) 1771.
- [113] J. A. Z. Pieterse, R. W. van den Brink, S. Booneveld, F. A. de Bruijn, *Appl. Catal. B: Environ.* 46 (2003) 239.
- [114] M. M. Yung, E. M. Holmgreen, U. S. Ozkan, *J. Catal.* 247 (2007) 356.
- [115] H. Wang, J. Wang, Z. Wu, Y. Liu, *Catal. Lett.* 134 (2010) 295.
- [116] D. Kaucky, A. Vondrova, J. Dedecek, B. Wichterlova, *J. Catal.* 194 (2000) 318.
- [117] T. Weingand, S. Kuba, K. Hadjiivanov, H. Knozinger, *J. Catal.* 209 (2002) 539.
- [118] M. Li, Y. Yeom, E. Weitz, M. H. Sachtler, *J. Catal.* 235 (2005) 201.
- [119] Y. Li, T. L. Slager, J. N. Armor, *J. Catal.* 150 (1994) 388.
- [120] K. Hadjiivanov, E. Ivanova, M. Daturi, J. Saussey, J.-C. Lavalley, *Chem. Phys. Lett.* 370 (2003) 712.
- [121] K. Gora-Marek, B. Gil, M. Sliwa, J. Datka, *Appl. Catal. A: Gen.* 330 (2007) 33.
- [122] K. Gora-Marek, *Top. Catal.* 52 (2009) 1023.
- [123] F. Geobaldo, B. Onida, P. Rivolo, F. Di Renzo, F. Fajula, E. Garrone, *Catal. Today* 70 (2001) 107.
- [124] Neinska, Y.; Mavrodinova, V. Minchev, Ch.; Mihályi, M. R. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 125 (1999) 37.
- [125] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie; Verlag Chemie, G.M.B.H.: Berlin, 1936, Vol. 37, pp 65.
- [126] N. M. Lakin, J. M. Brown, I. A. Beattie, P. J. Jones, *J. Chem. Phys.* 100 (1994) 8546.
- [127] M. Yamada, *Chem. Phys. Lett.* 280 (1997) 535.
- [128] A. J. Desai, V. I. Kovalchuk, E. A. Lombardo, J. L. d'Itri, *J. Catal.* 184 (1999) 396.
- [129] P. H. Kasai, R. J. Bishop, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 5560.
- [130] A. Sultana, R. Loenderes, O. Monticelli, C. Kirschhock, P. A. Jacobs, J. A. Martens, *Angew. Chem. Int. Ed.* 39 (2000) 2934.
- [131] M. Ogura, E. Kikuchi, *Chem. Lett.* (1996) 1017.
- [132] A. Yu. Stakheev, C. W. Lee, S. J. Park, P. J. Chong, *Appl. Catal. B: Environ.* 9 (1996) 65.
- [133] M. M. Yung, E. M. Holmgreen, U. S. Ozkan, *J. Catal.* 247 (2007) 356.

9. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Ezúton is szeretném megköszönni az ismeretátadást, a Ph.D. munka irányítását és a munka minden részére kiterjedő segítségnyújtást témavezetőmnek, Dr. Lónyi Ferencnek. Köszönöm a Mikro- és Mezopórusos Anyagok Osztálya vezetőjének és az Intézet igazgatójának, Dr. Valyon Józsefnek a gyakori tanácsadást, támogatást és azt, hogy az osztályán dolgozhattam. Köszönöm a Mikro- és Mezopórusos Anyagok Osztálya minden munkatársának a barátságát és segítségét, különösen a Ph.D. munka elkészüléséhez nyújtott segítségét Dr. Kalló Dénesnek, Dr. Szegedi Ágnesnek, Dr. Rosenbergné Mihályi Magdolnának, Zsinka Lászlónénak, Erdei Csabánénak, Fekete Miklósnak és Virágh Tibornak. Köszönöm Dr. Bóta Attilának, hogy a Mikro- és Mezopórusos Anyagok Osztályára irányított.

Köszönetünket fejezzük ki az OTKÁ-nak (OTKA K-69052) és a Magyar-Argentín Tét programnak (AR-4/2008) az anyagi támogatásért.