

**NITROGÉN-OXIDOK SZELEKTÍV KATALITIKUS REDUKCIÓJA METÁNNAL
INDIUM TARTALMÚ ZEOLITOKON**

Solt Hanna

Témavezető: Dr. Lónyi Ferenc
tudományos főmunkatárs

Magyar Tudományos Akadémia, Kémiai Kutatóközpont
Nanokémiai és Katalízis Intézet
Mikro- és Mezopórusos Anyagok Osztálya

Szegedi Tudományegyetem Természettudományi és Informatikai Kar
Környezettudományi Doktori Iskola

2011

ELŐZMÉNYEK ÉS CÉLKITŰZÉSEK

A nitrogén-oxidok jelentős környezetkárosító hatásai miatt emissziójuk csökkentése fontos környezetvédelmi feladat. A mozgó (gépjárműi) vagy álló (üzemi és erőműi) forrásokból az atmoszférába kerülő nitrogén-oxidok túlnyomó részt a fosszilis tüzelőanyagok magas hőmérsékletű égetésekor keletkeznek. A jelen munka elsősorban az erőművek füstgázaiban is jelentős koncentrációban előforduló nitrogén-oxidok ártalmatlanítására vonatkozik.

A földgáztüzelésű erőművek füstgázának tisztítására különösen előnyös eljárás lehet 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. További nehézséget jelent a viszonylag stabilis metán aktiválása a reakcióhoz. A témakörben megjelent számos tanulmányból megállapíthatjuk, hogy csak néhány fém, mint például a Pt, Pd, Co, Mn, Ni, Ga, In és ezek kombinációi alkalmasak olyan hordozós katalizátorok előállítására, melyek a $\text{CH}_4/\text{NO-SCR}$ reakcióban aktívak. A közelmúltban kobalttal és nemesfémekkel promóveált indium-zeolitokkal különösen kedvező eredményeket értek el.

Az $\text{CH}_4/\text{NO-SCR}$ reakcióban hatékony katalizátor kifejlesztéséhez vezető utat nagymértékben lerövidítheti a katalitikus mechanizmus megértése. Bár a reakció mechanizmusáról sok minden ismert, még számos részlet tisztázatlan maradt.

Munkánk során egyik célunk volt az $\text{In}_2\text{O}_3/\text{H-zeolit}$ rendszerben a redukzív szilárd fázisú ioncsere (RSSIE) folyamat ez idáig nem egyértelműen tisztázott köztitermékét és részlépéseit felderíteni, ugyanis előnyei miatt ezt a módszert alkalmaztuk a $\text{CH}_4/\text{NO-SCR}$ 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.

További célunk volt tisztázni, hogy a reakció fontos köztitermékének tartott NO_2 keletkezési sebességének növekedése, amelyet a feltételezések szerint a fenti promótorok idéznek elő, 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.

ALKALMAZOTT MÓDSZEREK

A vizsgálatainkhoz H-mordenit és H-ZSM-5 zeolitból kiindulva különféle In,H-, Pd,H-, Pd,In,H-, Co,H-, és Co,In,H-zeolit katalizátorokat állítottunk elő. Az indiumot minden esetben RSSIE módszerrel, a palládiumot impregnálással, míg a kobaltot folyadékfázisú ioncserével, vagy szilárdfázisú reakcióval vittük be a zeolitba.

A mintában a RSSIE során lejátszódó folyamatokat, illetve a mintákba bevitt fémek redoxi tulajdonságait hőmérséklet-programozott redukciós (H_2 -TPR), és oxidációs (az oxidálószerrel függően O_2 -TPO vagy NO-TPO) módszerrel vizsgáltuk.

A katalitikus vizsgálatokat átáramlásos mikroreaktort alkalmazva 300-600 °C hőmérséklettartományban végeztük 30 000 h^{-1} (GHSV) térsebesség mellett.

A katalizátor felületén a vizsgált reakciók körülményei között kialakult képződményeket diffúziós reflexiós Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópiával (DRIFTS) vizsgáltuk. Ezekhez az ún. *operando* kísérletekhez magas hőmérsékleten, nagy nyomáson is alkalmazható DRIFT spektroszkópiai reaktorcellát használtunk. A reaktánsok és reakciótermékek koncentrációját folyamatosan „on line” tömegspektrométerrel elemeztük.

A katalizátorszerkezet változásainak nyomon követésére röntgen diffrakciós (XRD) vizsgálatokat végeztünk, amelyek során a vizsgált mintákat szabályozott gázatmoszférában, a kívánt hőmérsékleten *in situ* kezeltük elő. Az egyes minták fémtartalmát a feltárás után kapott oldatból atomabszorpciós spektroszkópiával határoztuk meg.

KUTATÁSI EREDMÉNYEK

1. In,H-zeolitok előállítása redukzív szilárd fázisú ioncserével:

1.1. Kimutattuk, hogy H-zeolitok és In_2O_3 hidrogén jelenlétében lejátszódó reakciója (redukatív szilárd fázisú ioncsere, RSSIE) az irodalomban ismertett mechanizmus-elképzelésektől eltérően az In_2O_3 redukciójából képződő illékony InOH köztiterméken keresztül megy végbe. Az InOH köztitermék a zeolit pórusaiban a Brønsted savas hellyel (protonnal) sav-bázis reakcióban reagál, amely során a protont helyettesítő In^+ kation és víz keletkezik. (Az értekezés témakörében megjelent 4. közleményben publikálva.)

1.2. Megállapítottuk, hogy az In-ioncsere fém indium és H-zeolit reagáltatásával, ún. oxidatív szilárd fázisú ioncserével (OSSIE) is végbemehet. Az ioncsere reakció szintén InOH köztiterméken keresztül játszódik le. Az InOH köztitermék kialakulásához víz (gőz) jelenléte szükséges. A reakcióban ekkor a fém indiumot a víz H₂ gáz keletkezése közben oxidálja illékony InOH köztiterméké, majd az ioncsere az 1.1. tézispontban leírtak szerint az InOH és a Brønsted savas helyek közötti sav-bázis reakcióban játszódik le.

(Az értekezés témakörében megjelent 4. közleményben publikálva.)

1.3. Rámutattunk, hogy hidrogén jelenléte nélkül a H-zeolitok és In₂O₃ szilárd fázisú reakciójában, az ún. autoreduktív szilárd fázisú ioncsere (ARSSIE) folyamatban magas hőmérsékleten (>500 °C) kismértékű ioncsere megy végbe, amely valószínűleg szintén InOH köztiterméken keresztül játszódik le. Az In₂O₃ a zeolit magas hőmérsékletű dehidroxileződéséből képződött vízzel reagál, amely során InOH és O₂ termék keletkezik. A folyamatban az O₂ képződés tömegspektrométerrel detektálható, míg az InOH a zeolit Brønsted savas helyeivel reagálva kimutathatóan In⁺ kationokat képez.

(Az értekezés témakörében megjelent 4. közleményben publikálva.)

1.4. Igazoltuk, hogy a szilárd fázisú ioncserével kialakított In⁺ centrumok molekuláris oxigénnel [InO]⁺ centrumokká oxidálhatók. Megállapítottuk, hogy az oxidáció hőmérséklete jelentős mértékben függ az In⁺ helyek sűrűségétől, amelyet a zeolit Si/Al aránya, ill. az ioncsere fok határoz meg. A jelentősen (200 – 300 °C-kal) eltérő oxidációs hőmérsékleteket azzal magyaráztuk, hogy a molekuláris oxigénnel az oxidáció 4 elektron átmenetet igényel, amely folyamat a zeolit rácsban egymáshoz közel eső In⁺ centrumokon könnyebben végbemehet. Ezzel összhangban kimutattuk, hogy amikor az oxidációt NO vagy NO₂ oxidálószerrel végezzük, amikor is 2 elektron átmenet játszódik le, az In⁺ kationok az elhelyezkedési sűrűségüktől függetlenül már alacsony hőmérsékleten (<100 °C) [InO]⁺ ionokká oxidálódnak.

(Az értekezés témakörében megjelent 3. közleményben publikálva.)

2. In,H-zeolitok katalitikus hatása az NO oxigén felesleg mellett végzett metános szelektív katalitikus redukciójában (CH₄/NO-SCR):

2.1. Kimutattuk, hogy az RSSIE módszerrel előállított In,H-zeolitokon a reakció hőmérsékletén (300 – 500 °C) NO/O₂ gázeleggyel érintkezésben zeolithoz kötött nitrozónium ionok (NO⁺) és nitrát ionok (NO₃⁻) keletkeznek. Az NO⁺ ionok két jól elkülöníthető folyamatban képződnek. Az egyik folyamat a zeolit Brønsted savas helyein megy végbe az irodalomból ismert mechanizmus szerint. Egy másik

folyamatban, egyidejűleg NO^+ és NO_3^- ionok keletkeznek az $[\text{InO}]^+\text{Z}^-$ aktív helyeken (ahol Z a zeolit váz egy negatív töltésű helyét jelenti).

(Az értekezés témakörében megjelent 3. közleményben publikálva.)

2.2. Megállapítottuk, hogy az $[\text{InO}]^+\text{Z}^-$ aktív helyeken keletkezett NO^+ és NO_3^- ionok közül csak a nitrát ionok képesek a metán aktiválására (oxidálására), amely során a reakció aktív intermediere (a vonatkozó irodalom alapján nitro-metán, CH_3NO_2 valószínűsíthető) képződik.

(Az értekezés témakörében megjelent 3. közleményben publikálva.)

2.3. Rámutattunk, hogy a felületi nitrát és metán reakciójában keletkezett aktív intermedierek (CH_3NO_2), vagy annak további gyors átalakulásakor képződött termékek (nitrit, izocianát, vagy amin csoportok) legvalószínűbb módon az NO^+ ionokkal reagálnak. Ebben a reakcióban képződik a nitrogén. Erre abból következtettünk, hogy az NO^+ ionok az NO_3^- ionokkal együtt fogynak a reakcióban, míg önmagukban metánnal nem reagálnak. Elképzelésünk összhangban van azzal a felismeréssel, hogy a nitrogén képződéséhez két intermedierek reakciója szükséges, mely intermedierekben a nitrogén formális oxidációs állapota +3 ill. -3.

(Az értekezés témakörében megjelent 3. közleményben publikálva.)

2.4. Valószínűsítettük, hogy a felületi nitrát és metán reakciójakor In^+OH^- képződik, amely egy közeli savas hidroxilcsoporttal reagálva vízkilépés közben In^+ rácsöltést kompenzáló kationt ad. A reakció megegyezik az RSSIE lejátszódását záró reakcióval. Kimutattuk, hogy az In^+ kationok gyorsan $[\text{InO}]^+$ kationokká oxidálódnak. Ezzel válik a katalitikus ciklus teljessé.

(Az értekezés témakörében megjelent 3. közleményben publikálva.)

2.5. Összefüggést mutattunk ki a metánégési mellékreakcióban mutatott aktivitás és az In^+ centrumok molekuláris oxigénnel végbemenő oxidálhatósága között. Az a katalizátor, amelyen az In^+ centrumok alacsony hőmérsékleten (<200 °C) oxidálhatók $[\text{InO}]^+$ centrumokká, alacsonyabb hőmérsékleten válik a metán égési reakcióban aktívvá (alacsonyabb az égési küszöbhőmérséklet, „light off temperature”). Amikor a metán a mellékreakcióban gyorsan fogy, az NO-SCR reakció sebessége kisebb lesz. Mind az indium, mind a metán oxidáció több elektron átmenetét igénylő redoxi reakció, ezért könnyebben megy végbe, ha az aktív centrum sűrűség nagyobb, azaz az indium atomok egymáshoz közel helyezkednek el a katalizátorban.

(Az értekezés témakörében megjelent 3. közleményben publikálva.)

3. Palládium és kobalt promóveáló hatása In,H-zeolitokon lejátszódó CH₄/NO-SCR reakcióban

3.1. Megállapítottuk, hogy az In,H-zeolitok katalitikus tulajdonságai (aktivitásuk és szelektivitásuk) kis mennyiségű (0,5 m/m%) Pd bevitelével jelentős mértékben javíthatók, amit az [InO]⁺ és Pdⁿ⁺ centrumok összehangolt működésének tulajdonítunk. Kimutattuk, hogy Pd jelenlétében egyrészt az In-centrumokhoz kötődő, a metánnal szemben igen reaktív felületi nitrát koncentrációja megnövekszik, másrészt a reakció során az In⁺/[InO]⁺ redox centrumok megakadályozzák a Pd centrumokhoz kötődő nitrozil (Pdⁿ⁺-NO) csoportok átalakulását kevésbé reaktív izocianát (-NCO) és nitril (-CN) csoportokká.

(Az értekezés témakörében megjelent 3. közleményben publikálva.)

3.2. Kimutattuk, hogy az ioncsere pozícióban lévő Co²⁺ és/vagy [Co-OH]⁺ centrumoknak nincs promóveáló hatása, de a zeolit krisztallitok külső felületén kialakuló Co-oxid klaszterek promóveáló hatása jelentős. Ennek oka, hogy az előbbi ionos centrumok nem aktívak az NO katalitikus oxigénes oxidációjában NO₂-vé (NO-COX), de a Co-oxid klaszterek, főként amelyek Co₃O₄ összetételűek, ezt a reakciót jelentős mértékben gyorsítják.

(Az értekezés témakörében megjelent 1. közleményben publikálva és egy további, publikálásra előkészített közleményben.)

3.3. Igazoltuk, hogy a reakció lejátszódásához két különböző aktív hely szükséges. Az egyik aktív hely felel az NO molekuláris oxigénnel végbemenő oxidálásáért NO₂-vé (NO-COX), a másik aktív hely pedig az N₂ keletkezéséhez vezető reakciót (NO-SCR) katalizálja. Kimutattuk, hogy az előbbi NO-COX reakciót a Brønsted savas centrumok katalizálják, de a savas centrumoknál aktívabbak a promótorként bevitt kobalt-oxid klaszterek. Az N₂ képződési reakció ioncsere pozícióban elhelyezkedő Co²⁺/ [CoOH]⁺ vagy [InO]⁺/[InOH]²⁺ centrumokon játszódik le.

(Az értekezés témakörében megjelent 1. közleményben publikálva és egy további, publikálásra előkészített közleményben.)

3.4. Rámutattunk arra, hogy az NO-COX reakcióban keletkező NO₂ köztitermék jelenléte előfeltétele az aktív felületi NO₃⁻/NO⁺ alakulatok képződésének a Co²⁺/ [CoOH]⁺ vagy [InO]⁺/[InOH]²⁺ centrumokon. Kimutattuk, hogy a metán gyorsabban reagál az indiumhoz kötött, mint a kobalthoz kötött nitráttal, ami az indium tartalmú katalizátor nagyobb aktivitásában tükröződik.

(Az értekezés témakörében megjelent 1. közleményben publikálva és egy további, publikálásra előkészített közleményben.)

3.5. Megállapítottuk, hogy az NO-COX reakció kobalt-oxid promótor hatására bekövetkező sebességnövekedése megnöveli az indiumhoz kötött 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.

(Az értekezés témakörében megjelent 1. közleményben publikálva.)

3.6. Rámutattunk arra, hogy az adott katalizátoron az NO-COX és NO-SCR reakciónak összehangoltan kell lejátszódnia, azaz a két reakció sebességaránya megfelelő kell legyen a lehetséges maximális reakciósebesség eléréséhez és NO₂ termék megjelenésének elkerüléséhez .

(Publikálásra előkészített közleményben.)

3.7. Bemutattuk, hogy az NO-COX és NO-SCR aktivitásért felelős centrumokat fizikailag el lehet választani, de – főként 400 °C feletti hőmérsékleteken, ahol az NO₂ képződése termodinamikailag korlátozott – hatékonyabban működik a katalizátor, ha a kétféle aktív centrum egymáshoz közel helyezkedik el. A kétféle aktív hely közelsége miatt a keletkező NO₂ transzportja az NO-COX és az NO-SCR reakció aktív alakulatai között nem válik sebességmeghatározó folyamattá.

(Publikálásra előkészített közleményben.)

AZ ÉRTEKEZÉS TÉMAKÖRÉBEN MEGJELENT KÖZLEMÉNYEK

* Az értekezés alapjául szolgáló közlemények

Folyóirat cikkek:

1.* *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, (2011) közlésre elfogadva, doi:10.1016/j.molcata.2011.05.021

The activation of NO and CH₄ for NO-SCR reaction over In- and Co-containing H-ZSM-5 catalysts, F. Lónyi, **H.E. Solt**, J. Valyon , A. Boix , and L.B. Gutierrez

IF₂₀₁₀: 2,872

2. *Catalysis Today*, (2011), közlésre elfogadva, doi:10.1016/j.cattod.2011.02.033

The role of Pd–In interactions on the performance of PdIn-Hmordenite in the SCR of NO_x with CH₄, H. Decolatti, **H. Solt**, F. Lónyi, J. Valyon, E. Miró, L. Gutierrez

IF₂₀₁₀: 2,993

3.* *Applied Catalysis B: Environmental* **100** (2011) 133–142

An operando DRIFTS study of the active sites and the active intermediates of the NO-SCR reaction by methane over In,H- and In,Pd,H-zeolite catalysts, F. Lónyi, **H.E. Solt**, J. Valyon, H. Decolatti, L.B. Guterrez, E. Miró

IF₂₀₁₀: 4,749

4.* *J.Phys.Chem. C*, **112** (2008) 19423-19430

A Mechanistic Study of the Solid-State Reactions of H-Mordenite with Indium(0) and Indium(III)oxide, **H. Solt**, F. Lónyi, R.M. Mihályi, J. Valyon, L.B. Guterrez, E.E. Miro

IF₂₀₀₈: 3,396

Konferencia kiadványban megjelent közlemények:

5.* 10th Pannonian International Symposium on Catalysis, 29 August – 2 September, 2010, Krakow, Poland, ISBN: 978-83-929430-4-4, p 60-67

Catalytic activity of In-containing zeolite catalysts in the NO_x-SCR reaction by methane, **H.E. Solt**, F. Lónyi, J. Valyon

6.* 9th Pannonian International Symposium on Catalysis, 8-12 September 2008, Strbske pleso, Slovakia, ISBN 978-80-227-2923-9, p 250-256

Preparation of In,H-Zeolite Catalysts and their Activity in the NO-SCR Reaction by Methane, **H. Solt**, F. Lónyi, J. Valyon

Poszterek összefoglalói:

16th International Zeolite Conference joint with the 7th International Mesostructured Materials Symposium, July 4-9, 2010, Sorrento, Italy, Book of Abstracts, p 1187-1188, In,H-, In,Pd,H-, and In,Co,H-zeolite catalysts for the SCR of NO_x by methane, **H. Solt**, F. Lónyi, J. Valyon

16th International Zeolite Conference joint with the 7th International Mesostructured Materials Symposium, July 4-9, 2010, Sorrento, Italy, Book of Abstracts, p 1347-1348, The effect of Pd-In interactions in a mordenite framework upon NO_x SCR with methane, H. Decolatti, F. Lónyi, **H. Solt**, E. Miró, L. Guiterrez

Third International Congress on Operando Spectroscopy, April 19-23, 2009, Rostock-Warnemünde, Germany, Book of Abstracts, P3-04, Catalytic activity of In,H- and In,Pd,H-zeolite catalysts in the NO_x-SCR reaction by methane, **H. Solt**, F. Lónyi, J. Valyon

AZ ÉRTEKEZÉS TÉMAKÖRÉHEZ NEM KAPCSOLÓDÓ KÖZLEMÉNYEK

Folyóirat cikkek:

CrystEngComm **13** (2011), 1946-1952,
The influence of microwave-assisted synthesis on nanocrystalline iron silicalite-1 particles, A. Ristić, K. Lázár, **H. Solt** and V. Kaučič

IF₂₀₁₀: 4,006

Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, **333** (2010) 37-45
The mechanism of the Fischer-Tropsch reaction over supported cobalt catalysts, M. Kollár, A. De Stefanis, **H.E. Solt**, M.R. Mihályi, J. Valyon and A.A.G. Tomlinson

IF₂₀₁₀: 2,872

Aplied Catalysis A: General **374** (2010) 158-169
Catalytic hydroconversion of tricapyrylin and caprylic acid as model reaction for biofuel production from triglycerides, L. Boda, Gy. Onyestyák, **H. Solt**, F. Lónyi, J. Valyon, A. Thernesz

IF₂₀₁₀: 3,383

TÁRSSZERZŐI NYILATKOZAT

The activation of NO and CH₄ for NO-SCR reaction over In- and Co-containing H-ZSM-5 catalysts

F. Lónyi, H.E. Solt, J. Valyon, A. Boix, and L.B. Gutierrez
Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, (2011) közlésre elfogadva,
doi: 10.1016/j.molcata. 2011.05.021


An operando DRIFTS study of the active sites and the active intermediates of the NO-SCR reaction by methane over In,H- and In,Pd,H-zeolite catalysts

F. Lónyi, H.E. Solt, J. Valyon, H. Decolatti, L.B. Gutierrez, E. Miró
Applied Catalysis B: Environmental 100 (2011) 133–142

A Mechanistic Study of the Solid-State Reactions of H-Mordenite with Indium(0) and Indium(III)oxide

H. Solt, F. Lónyi, R.M. Mihályi, J. Valyon, L.B. Gutierrez, E.E. Miro
Journal of Physical Chemistry C, 112 (2008) 19423-19430

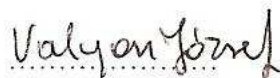
Alulírott nyilatkozom, hogy a jelöltnek a fenti publikációkhoz kapcsolódó téziseit ismerem, a tézisekben foglalt tudományos eredményeket Ph.D. fokozat megszerzéséhez nem használtam fel, és azokat ilyen célból a jövőben sem fogom felhasználni. Kijelentem, hogy a jelölt a közlemények eredményeinek eléréséhez meghatározó fontossággal hozzájárult, így a közlemények anyagát Ph.D értekezésében felhasználhatja.



Dr. Lónyi Ferenc



Dr. Rosenbergné Mihályi Magdolna



Dr. Valyon József

Budapest, 2011. június 30.