

**KATALITIKUSAN AKTÍV CENTRUMOK ZEOLITOKBAN:
SZERKEZET ÉS AKTIVITÁS**

MTA DOKTORI ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

Lónyi Ferenc



Magyar Tudományos Akadémia
Természettudományi Kutatóközpont
Anyag- és Környezetkémiai Intézet
Környezetkémiai Kutatócsoport

2016

I. Bevezetés és célkitűzések

A heterogén katalízis területén folytatott kutatások elsődleges célja azoknak az aktív centrumoknak az azonosítása, illetve módosítási lehetőségeinek feltárása, melyek egy kívánt reakció lejátszatásához szükségesek. Ezekre az ismeretekre feltétlenül szükség van ahhoz, hogy a katalizátor működését meghatározó szerkezeti jellemzőket a reakcióhoz tudjuk igazítani. A katalizátor összetétele és szerkezete, valamint a reakcióban mutatott katalitikus aktivitás összefüggéseinek megismerésével eljuthatunk a katalitikus mechanizmus mélyebb megértéséhez. Ez a katalitikusan aktív alakulatok leírása mellett a reakció során fellépő állapotok, kölcsönhatások és elemi lépések jellemzőinek leírását jelenti. A katalizátor hatásmechanizmusának pontosabb megértése végül is hatékonyabb katalizátorok kifejlesztését alapozhatja meg.

Jelen munka a zeolitkatalizátorokon lejátszódó néhány, a tudomány és a gyakorlat számára is figyelemre méltó katalitikus reakció mechanizmusának megismerésére irányult. A Brönsted-sav centrumokat tartalmazó zeolitkatalizátorok, illetve a savcentrumok mellett hidrogénező-dehidrogénező fémet (Pt) is tartalmazó, bifunkciós zeolitkatalizátorok aktív alakulatainak és katalitikus tulajdonságainak összefüggéseit a motorhajtó-anyag komponens paraffinok előállításánál alkalmazott krakkolási, illetve vázizomerizációs reakcióban tanulmányoztuk. Az átmenetifém (pl. Co, In) redoxi centrumokat tartalmazó zeolitok tulajdonságai és aktivitása közötti összefüggéseket a nitrogén-oxid metánnal végbemenő szelektív katalitikus redukciójában (NO-SCR) vizsgáltuk. A reakció a környezetvédelmi katalízis kiemelkedő fontosságú területe.

Az alkánok átalakulását zeolitkatalizátorokon a zeolit erős Brönsted-sav centrumai váltják ki. Elfogadott nézet, hogy az alkán zeolitokon is hasonló mechanizmussal aktiválódik, ahogyan Oláh György tanítása szerint az a szupersav folyadékokban is történik, azaz a reakció protonálódással keletkező, pentakoordinált szénatomot tartalmazó karbóniumion átmeneti állapoton keresztül mehet végbe. A karbóniumion bomlásakor karbéniumion képződik, ami az izomerizálás és a krakkolás közös köztterméke. Mivel az alkán aktiválása Brönsted-sav centrumokon játszódik le, úgy gondoljuk, hogy a katalitikus tulajdonságok és a savasság közötti összefüggések jobb megértése elvezethet a szilárd sav zeolitok katalitikus aktivitásának pontosabb megértéséhez. A feltárt összefüggések értelmezése rendszerint nem egyszerű, mivel a savasság sav-bázis kölcsönhatásokban megnyilvánuló egyensúlyi termodinamikai jellemző, míg a katalitikus aktivitás összetett kinetikai jelenség. A karbéniumionos mechanizmus érvényességét a szilárd savak katalitikus hatásának leírására az elmúlt évtizedben több kutató erősen kétségbe vonta. Az egymásnak gyakran ellentmondó nézetek valószínűleg a savasság – aktivitás összefüggések nem megfelelő értelmezéséből erednek. Gyakran nem kap elég figyelmet az a tény, hogy a saverősség egy bázissal szemben megnyilvánuló tulajdonság, ami a bázistól is függ. A saverősség bázistól független jellemzője lehet a deprotonálódási energia. A deprotonálódási energiák összehasonlításával a savakat ún. valódi saverősségük szerint állíthatjuk sorrendbe. Hasonló sorrendet sav-bázis kölcsönhatás jellemzésével csak akkor kapunk, ha a vizsgálatot kicsi és gyenge bázis molekulával, például nitrogénnel vagy szén-monoxiddal végezzük, mely bázisok lényegében csak a hidroxilcsoportokkal lépnek kölcsönhatásba. Egyébként a bázis, a savcentrum és a

savcentrum konjugált bázisa közötti kölcsönhatásokat is magába foglaló ún. látszólagos saverősséget jellemezzük. A katalitikus aktivitást vizsgálva közvetlenül többnyire csak látszólagos paramétert (pl. látszólagos sebességi állandót) határozzunk meg. Egymással párhuzamba nem állítható savasság és aktivitás jellemzők összevetése hibás következtetésekre vezethet. Jelen munka fontos célja volt annak tisztázása, hogy mely savasság és aktivitás jellemzők korreláltatásakor járunk el helyesen, ha összefüggéseket kívánunk feltárni a zeolitok Brönsted-savassága (a savcentrumok koncentrációja és saverőssége) és a Brönsted-sav centrumokon lejátszódó szénhidrogén reakciókban mutatott katalitikus aktivitás között.

Szilárd sav zeolitkatalizátorokon az egyenes szénláncú paraffinok krakkolódása és izomerizációja (a szénlánc rövidülés nélküli vázizomerizációja) egyaránt lejátszódik, miközben a katalizátor gyorsan fárad. Hidrogénező-dehidrogénező aktivitású fém, pl. Pt, és H_2 jelenlétében az aktivitás állandósulása mellett a reakció nagymértékben az izomerizáció felé tolódik el. Jelenlegi ismereteink szerint a bifunkciós katalizátorok és a savkatalizátorok eltérő katalitikus tulajdonságai annak tulajdoníthatók, hogy (i) a karbéniumion intermedier képződése másfajta aktív alakulatokon és/vagy reakcióutakon mehet végbe, illetve (ii) a képződött karbéniumionok élettartama hidrogénező-dehidrogénező fém és hidrogén jelenlétében rövidebb, mint a csak savas centrumokat tartalmazó zeolitkatalizátorokon. Ez utóbbi azért érdekes, mert az alkánokból képződő szekunder karbéniumion intermedier izomerizációja tercier karbéniumionná megelőzi krakkolódását. A bifunkciós zeolitkatalizátorokon lejátszódó alkán izomerizáció mechanizmusa – különösen a fém és hidrogén szerepét tekintve – nem teljes mértékben tisztázott. Jelen munkában a bifunkciós zeolitokkal (Pt/H-zeolitokkal) végzett vizsgálatainkkal a hidrogénező-dehidrogénező fémnek és a hidrogénnek az alkánok vázizomerizációs reakciójában játszott szerepét kívántuk feltárni, és ez által jobban megérteni az izomerizációs reakció mechanizmusát.

Az NO szelektív katalitikus redukálásában nitrogénné, ha redukálószerként metánt használunk, csak bizonyos hordozós fémek, így pl. a Co, Pt, Pd, Mn, Ni, Ga, és In mutatnak megfelelő aktivitást és szelektivitást. Előnyös katalitikus tulajdonságai miatt a Co- és az In-zeolit a leggyakrabban tanulmányozott katalizátorok közé tartozik. Jelen munka a Co- és az In-zeolit katalizátorok hatásmechanizmusának a feltárására irányult. A zeolitok átmenetifém redoxi centrumain lejátszódó szelektív katalitikus nitrogén-oxid redukció mechanizmusának fontos részletei – különösen a metán aktiválására képes, valamint a nitrogén képződését elősegítő aktív felületi képződmények szerkezete és kialakulásának módja – kevésbé tisztázottak. Vizsgálataink elsősorban a katalitikusan aktív centrumok, és a katalizátor felületén kialakuló aktív és inaktív felületi képződmények azonosítására irányultak. Célunk volt továbbá a szelektív katalitikus redukciót elősegítő katalizátor promótorok hatásmechanizmusának feltárása.

II. Kísérleti módszerek

A zeolitok savas, ún. H-formáját az ammónium-forma zeolit (NH_4^+ -zeolit) termikus bontásával állítottuk elő. A különféle átmenetifém-tartalmú (Pt, Co, In) zeolitkatalizátorokat folyadékfázisú ioncserével, szilárdfázisú reakcióval, illetve impregnálással állítottuk elő.

A H-zeolitok savasságát (elsősorban a Brönsted-sav centrumok saverősségét) hőmérséklet-programozott ammónia deszorpció (NH₃-TPD) vizsgálatokkal, illetve a savas OH-csoportok karakterisztikus ν_{OH} infravörös sávjának N₂ vagy hexán adszorpciójával kiváltott eltolódásának a vizsgálatával jellemeztük.

A katalizátorokba bevitt átmenetifém-centrumok jellemzésére H₂-kemisorpció vizsgálatokat (fém diszperzitás), valamint hőmérséklet-programozott redukció (H₂-TPR) és oxidáció (TPO) méréseket (a fém oxidációs állapota) végeztünk. A bifunkciós Pt/H-zeolit katalizátorokban a Pt állapotát az adszorbeált CO infravörös spektrumának vizsgálatával jellemeztük.

A zeolitkatalizátorok katalitikus tulajdonságainak vizsgálatához átfolyós csőreaktort használtunk. A termékelegy összetételét gázkromatográfiás (hexán konverzió), vagy tömegspektrometriás (NO-SCR reakció) analízissel határoztuk meg.

Tömegspektrométerhez kapcsolt DRIFTS (Diffuse Reflectance Fourier Transform Spektroszkópia) reaktor cellával felszerelt infravörös spektrométer alkalmazása a katalizátor felületén reakció közben jelen lévő felületi képződmények vizsgálatát és ezzel egyidejűleg reakciótermékek minőségi és mennyiségi analízisét tette lehetővé.

III. Új tudományos eredmények (Tézisek)

Brönsted-sav centrumok saverőssége zeolitokban

1. Megállapítottam, hogy a különböző H-zeolitok eltérő protonaffinitású (PA) bázisokkal szemben különböző relatív savasságot mutatnak amiatt, hogy a zeolitszerkezetekben a különböző bázisokkal szemben eltérő közeghatások érvényesülnek. A H-zeolitok Brönsted-sav centrumain protonálódó erős bázis ammóniával ($PA_{NH_3} = 874 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) meghatározott saverősségi sorrend: $H\text{-MOR} > H\text{-ZSM-5} > H\text{-}\beta > H\text{-USY}$, a nem protonálódó gyengébb bázis hexánnal ($PA_{C_6H_{14}} = 665 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$): $H\text{-ZSM-5} > H\text{-MOR} \approx H\text{-}\beta > H\text{-USY}$, míg a gyenge bázis nitrogénnel ($PA_{N_2} = 498 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$): $H\text{-ZSM-5} \approx H\text{-MOR} \approx H\text{-}\beta > H\text{-USY}$. A Brönsted-sav zeolitok saverősségére jellemző sav-bázis kölcsönhatások egyik komponense a bázis és a savcentrum protonja közötti kölcsönhatás, további komponensei pedig a protonált vagy hidrogénkötést létesítő bázis kölcsönhatásai a sav konjugált bázisával, a zeolitvázal. Ha utóbbi kölcsönhatások jelentősek, akkor a sav-bázis kölcsönhatás az ún. látszólagos saverősségre jellemző, amennyiben viszont utóbbi kölcsönhatások elhanyagolhatóan gyengék, a kölcsönhatás erősségének mérésével kísérletileg jellemezni tudjuk az ún. valódi saverősséget.

1.1. Megállapítottam, hogy a H-zeolit – N_2 kölcsönhatás infravörös spektroszkópiai vizsgálatával feltárhatók a zeolitszerkezet és a valódi saverősség összefüggései.

1.1.1. Kimutattam, hogy nagy szilíciumtartalmú H-zeolitokban a Brönsted-sav centrumok valódi saverőssége nem változik dezaluminálás hatására, amennyiben vázon kívüli alumínium képződménynek nem maradnak a zeolitszerkezetben. Y-zeolit magas hőmérsékletű hidrotermális kezelésével kiváltott dezaluminálódás (ultrastabilizálás) során erős Lewis-sav centrumok (feltehetően a zeolitvázból kilépő AlO^+ képződmények) keletkeznek és maradnak a zeolitszerkezetben, melyek hatására a megmaradó Brönsted-sav centrumok egy részének valódi saverőssége jelentősen megnövekszik. A zeolitváz kémiai dezaluminálásakor ($(NH_4)_2[SiF_6]$ -os kezelésnél) viszont vázon kívüli alumínium képződménynek nem maradnak vissza a zeolitban. Ilyenkor a megmaradó Brönsted-sav centrumok valódi saverőssége ugyanolyan, mint dezaluminálás előtt volt. Megállapítottam, hogy a zeolitváz dezaluminálásakor az Y-zeolit szerkezetében az alkalmazott körülményektől függő mértékben hibahelyek alakulnak ki, azonban ekkor előnyös módon ezeken keresztül a kisebb β -üregekben elhelyezkedő Brönsted-sav centrumok is hozzáférhető adszorpció és/vagy katalitikus centrumokká válnak.

1.1.2. Kimutattam, hogy a zeolitvázba izomorf szubsztitúcióval beépített bór- vagy vasatomokon létrejövő Brönsted-sav centrumok valódi saverőssége lényegesen kisebb, mint a váz alumínium atomokon kialakuló savcentrumoké. Az izomorf szubsztitúcióval a H-zeolitok savassága szabályozható, adott esetben a kívánt reakcióra szabható.

1.1.3. Kimutattam, hogy a H-zeolitok magasabb hőmérsékleten gyengébb savak, mint alacsonyabb hőmérsékleten. A saverősséget ugyanis a sav-bázis kölcsönhatás erőssége jellemzi, aminek mértékét az adszorpció hő adja meg. Termodinamikai törvényszerűség,

hogy az adszorpció hő a hőmérséklet emelésével csökken. Ez a gázfázisú molekula (adszorptívum) moláris hőkapacitásának és az adszorbeált molekula (adszorbátum) parciális moláris hőkapacitásának eltérő hőmérsékletfüggésére vezethető vissza.

H-zeolitok savassága és katalitikus aktivitása

2. A katalizátorok saverősségének adszorpció jellemzésével egyértelműen akkor jelezhető előre egy szilárd savkatalizátor aktivitása egy savkatalizált reakcióban, ha a savasság jellemzésére használt bázis maga a reaktáns. Kimutattam, hogy hexán átalakulás egy Brönsted-sav centrumra vonatkoztatott, bimolekulás, látszólagos sebességi állandója (TOF_B ’, bimolekulás látszólagos átalakulási frekvencia) jó korrelációt mutat a Brönsted-sav zeolit és a hexán adszorpció kölcsönhatásának erősségével jellemzett saverősséggel. Az ammónia adszorpció jellemzésével meghatározott saverősségi sorrend viszont már nincs összhangban a zeolitok aktivitási sorrendjével, mert az NH_3 bázisra más közeghatás érvényesül, mint a gyengébb bázis hexán reaktánsra.

2.1. Megállapítottam, hogy az alkánok savkatalizált konverziójához a zeolitban a Brönsted-sav centrum és oxidion környezete (konjugált bázisa) együtt képezi az alkán aktiválására képes centrumot. Ezt mutatja, hogy a H-zeolitok hexán konverzióban mutatott aktivitása (TOF_B ’, bimolekulás látszólagos átalakulási frekvencia) kevésbé jó korrelációt mutat a Brönsted-sav centrumok gyenge bázis N_2 adszorptívummal meghatározott valódi saverősségével (a deprotonálódási energiával arányos paraméterrel), mint a hexán reaktánssal meghatározott látszólagos saverősséggel.

3. Rámutattam arra, hogy a Brönsted-sav centrumok által kiváltott alkán átalakulás olyan reakcióúton megy végbe, amelyen az aktiválási energia sokkal kisebb, mint a teljes protonátmenet energiája. Az alkán aktiválásához teljes protonátmenetre, azaz a Haag-Dessau mechanizmus szerinti, nagy energiájú átmeneti állapot (karbóniumion) kialakulására nincs szükség. Valószínű, hogy az aktiválódás a savcentrummal hidrogénhidas kölcsönhatásban a zeolit pórusok elektromos terében megy végbe.

4. Rámutattam arra, hogy a reakció közben a savcentrumok nagy alkén borítottságát feltételező Haag-Dessau mechanizmus nem írja le valósághűen a bimolekulás alkán konverziós folyamatot. DRIFTS módszerrel kimutattam, hogy a bimolekulás hexán átalakulás reakciókörülményei között a H-zeolit katalizátor Brönsted-sav centrumai telített szénhidrogénnel borítottak. Adszorbeált alként vagy felületi alkoxid képződményt nem lehetett kimutatni.

Aktív alakulatok Pt/H-zeolitokban

5. Kimutattam, hogy a zeolitban ioncsere pozíciót elfoglaló ionos Pt centrumok közül a $[\text{Pt-O-Pt}]^{2+}$ alakulatként azonosított centrumok hidrogénben 550 K alatti hőmérsékleten vízképződés közben redukálódnak, míg a Pt^{n+} ionok redukálódása (beleértve a $[\text{Pt-O-Pt}]^{2+}$ alakulatok redukációjakor keletkező Pt^+ ionokat is) a negatív töltésű zeolitváz stabilizáló hatása miatt csak magasabb, 550 K fölötti hőmérsékleten megy végbe.

A Pt/H-zeolit katalizátorok az előállítástól, Pt koncentrációtól és előkezeléstől függő viszonylagos mennyiségben fémes és ionos Pt centrumokat egyaránt tartalmaznak. A katalizátor prekursor termikus aktiválásakor a Pt egy része redukálódik és a zeolit krisztallitok külső felületén, 10 nm fölötti átlagos átmérőjű szemcsék formájában helyezkedik el, amelyek száma és mérete hidrogénes redukáláskor (773 K) sem változik.

6. Megállapítottam, hogy Pt^{n+} kationok redukciója Pt^0 centrummá két lépésben játszódik le: (i) a H_2 heterolitikus disszociatív adszorpciójával, amely folyamatban egy H_2 molekula fogy a Pt^{n+} ion egy pozitív töltésének, illetve a zeolitváz egy negatív töltésének a kompenzálására, majd (ii) az ezt követő redukatív H_2 deszorpcióval, amely során egy molekula H_2 deszorpcióját a fém kételektronos redukciója kíséri. Rámutattam, hogy a H_2 -TPR görbén az 550 K fölötti tartományban jelentkező összetett csúcs ennek a két egymással ellentétes irányú jelváltozást eredményező folyamatnak az eredője.

7. Kimutattam, hogy a H-zeolit hordozón hidrogénes redukálással kialakított nagy diszperzitású redukált platinát (Pt^0 -t vagy néhány atomos Pt^0_x klasztert) a zeolit savas OH-csoportjai hidrogén deszorpció közben vissza tudják oxidálni. Az oxidáció már a hidroizomerizációs reakció hőmérsékletén (523 K) csaknem teljes, de szobahőmérsékleten is számottevő.

8. Megállapítottam, hogy kisebb Pt tartalmú (1,5 m/m%) Pt/H-zeolitokon a hidrogénben vagy szén-monoxidban végzett redukció után a katalizátorokban a Pt^+ centrumok lehetnek a legnagyobb számban jelen lévő Pt centrumok. Ezt mutatja, hogy az adszorbeált CO infravörös spektrumában a legintenzívebb sáv $Pt^+(CO)$ képződményhez rendelhető karbonil sáv.

9. Megállapítottam, hogy a platina diszperzitás meghatározására általánosan alkalmazott hidrogén kemisorpció módszer nem alkalmas a platina diszperzitás mérésére Pt/H-zeolit katalizátorokban. Rámutattam arra, hogy gyakorlatilag lehetetlen olyan adszorpció hőmérsékletet és H_2 nyomást választani, melynél a 6. tézispont szerinti összetett adszorpció-deszorpció folyamatok miatt a kemisorpció sztöchiometriája ismert lenne, és lehetséges lenne az adszorbeált hidrogén mennyiségéből megalapozottan következtetni a platina diszperzitására.

Pt/H-zeolitok szerkezete és hidroizomerizációs aktivitása

10. Megállapítottam, hogy a korábbiakban leginkább elfogadott, ún. klasszikus bifunkciós mechanizmus nem írja le valóságként a Pt/H-zeolit katalizátorokon lejátszódó alkán átalakulást. A klasszikus bifunkciós mechanizmus szerint ugyanis a karbéniumionok képződését a Brönsted-sav centrumokon alkén képződésének kell megelőznie az alkán molekula dehidrogéneződésével a Pt fémcentrumon. Az operando DRIFT spektroszkópiai vizsgálatokkal azonban reakció közben sem adszorbeált alként sem felületi alkoxidot nem lehetett kimutatni, miközben a spektrális jellemzők döntően a savas OH-csoportok és telített szénhidrogének közötti kölcsönhatásra utaltak.

10.1. Megállapítottam, hogy a Pt/H-zeolitokban valószínűleg a ZO^-Pt^+ alakulatok azok a centrumok, amelyeken a H_2 és alkán hatékony aktiválása révén a hidroizomerizációs reakcióban a legaktívabbak. A Pt/H-zeolit katalizátorok közül az bizonyult a legaktívabbnak, amelyben a CO kemisorpció vizsgálatokból a legnagyobb Pt^+ koncentrációra lehetett következtetni.

10.2. A Pt/H-zeolitokon lejátszódó alkán átalakulás (izomerizáció és krakkolódás) leírására új mechanizmus elképzelést vázoltam fel. Rámutattam arra, hogy az alkán átalakulása a katalizátor felületén kialakuló Brönsted-sav centrum/platina-hidrid ($[\text{In}(\text{ZO}^-\text{H}^+) + \text{Pt}^0\text{-nH}]$) alakulatok és karbéniumion/platina-hidrid ($[\text{In}(\text{ZO}^-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}^+) + \text{Pt}^0\text{-nH}]$) alakulatok, valamint a gázfázisú H_2 /alkán reaktáns elegy dinamikus egyensúlya mellett valósul meg. A hidroizomerizációs reakcióban a H_2 a hidridtranszfer reakciót elősegítő kokatalizátorként működik, hatása pedig abban nyilvánul meg, hogy csökkenti a felületi intermedier karbéniumionok élettartamát, s így a krakkolódás sebességét is.

10.3. Megállapítottam, hogy ahhoz, hogy az izomerizációs reakcióban aktív, de nem könnyen dezaktiválódó katalizátort kapjunk, a Brönsted-sav centrum/platina-hidrid centrum pár alakulatok mellett nagy hidrogénező aktivitást mutató nagyobb Pt_x^0 szemcsék jelenlétére is szükség van a katalizátorban. A felületi karbéniumionok esetleges deprotonálódásával ugyanis alkének keletkezhetnek, amelyek a katalizátort mérgező kokszképződés prekursorai, s ezért koncentrációjukat a reakció során hidrogénezéssel a lehető legalacsonyabb szinten kell tartani. Az alkén hidrogénezéséhez legalább két Pt^0 atomot tartalmazó centrum szükséges, amelyen a reakcióhoz a H_2 homolitikus disszociációja le tud játszódni. A nagyobb Pt_x^0 szemcséknek a jelenléte azért előnyös, mert a kiterjedt felületükön az alkén és H_2 együttes adszorpciója miatt a hidrogéneződés hatékonyabban mehet végbe, mint a kisebb szemcséken.

Szelektív katalitikus NO redukció (NO-SCR) átmenetifém zeolitkatalizátorokon metánnal

11. Kimutattam, hogy az NO szelektív redukciójában nitrogénné metánnal azok a zeolitkatalizátorok aktívak, melyek rácskationként és oxid formában is tartalmaznak átmenetifémet. Előnyös átmenetifémek a kobalt és az indium. Megállapítottam, hogy a zeolit krisztallitok külső felületén képződött Co-oxid klaszterek aktívak az NO oxidációs reakciójában O_2 -vel NO_2 -vé (NO-COX reakció), míg a metánaktiválási ($\text{CH}_4/\text{NO-SCR}$) reakció a $\text{Co}^{2+}/[\text{Co}(\text{OH})]^+$, illetve az $\text{InO}^+/[\text{In}(\text{OH})]^{2+}$ kationokhoz rendelhető. Kimutattam, hogy az NO-COX reakciót a zeolit Brönsted-sav centrumai is katalizálják, azonban a reakció a Co-oxid alakulatokon (különösen a Co_3O_4 összetételűeken) lényegesen nagyobb sebességgel megy végbe. Rámutattam, hogy a Co-oxid klaszterek magasabb hőmérsékleteken ($>700\text{ K}$) a metán redukálószer káros égési mellékreakcióját is promóveálják.

11.1. Kimutattam, hogy a folyadékfázisú ioncserével előállított Co-zeolitokban a kobalt centrumok döntő hányada nehezen redukálható, ioncsere pozíciót elfoglaló $\text{Co}^{2+}/[\text{Co}(\text{OH})]^+$ centrum. A $[\text{Co}(\text{OH})]^+$ centrumok (diagnosztikus ν_{OH} sáv az infravörös spektrumban $3655\text{-}3670\text{ cm}^{-1}$ -nél) a víz $(\text{ZO}^-)_2\text{Co}^{2+}$ Lewis-bázis/Lewis-sav centrumpáron

lejátszódó heterolitikus disszociációjával jönnek létre (ahol ZO^- a zeolitváz egy negatív töltést hordozó szegmense). A $\text{Co}^{2+}/[\text{Co}(\text{OH})]^+$ centrumok aránya a hőmérséklettől és a rendszerben lévő víz parciális nyomásától függ. Rámutattam, hogy termikus kezeléskor (dehidratáláskor) – feltehetően a hidratált Co^{2+} és/vagy $[\text{Co}(\text{OH})]^+$ ionok kondenzációs reakcióiban – kis mennyiségű, két vagy több kobaltatomot tartalmazó kationos oxi- és hidroxikomplexe is kialakulnak a zeolit csatornáiban. Képződésüknek a magas kobalt ioncsere fok és a zeolitváz nagy alumíniumtartalma kedvez.

11.2. Kimutattam, hogy a H-zeolit és kobalt-acetát inert gázáramban lejátszatott szilárdfázisú reakciójával előállított katalizátorokban a bevitt kobalt túlnyomó részt Co-oxid (többnyire Co_3O_4) klaszterek formájában a zeolit krisztallitok külső felületén marad vissza, míg egy csekély hányad Co^{2+} töltéskompenzáló kationként épült be a zeolitba.

12. Kimutattam, hogy a H-zeolit és In_2O_3 hidrogénben lejátszatott szilárdfázisú reakciójával kialakított In^+ kationok NO-val vagy NO_2 -vel könnyebben (alacsonyabb hőmérsékleten) InO^+ centrumokká oxidálhatók, mint O_2 -vel. Az NO vagy NO_2 oxidálószerrel, két elektron átmenetét igénylő oxidációs folyamatban (egy In^+ kationról egy O-atomra) már 373 K alatti hőmérsékleten, míg az oxidáció molekuláris oxigénnel, 4 elektron átmenetét igénylő folyamatban (két In^+ kationról két O-atomra) csak magasabb, 523-673 K hőmérsékleten megy végbe. Valószínűsítettem, hogy a szomszédos InO^+ és Brönsted-sav centrumok (H^+ ionok) egyensúlyi reakciójával $[\text{In}(\text{OH})]^{2+}$ alakulatok keletkeznek (diagnosztikus ν_{OH} sáv az infravörös spektrumban 3634 cm^{-1} -nél).

Aktív felületi képződmények reaktánsokból

13. Kimutattam, hogy NO/ O_2 elegyből a zeolit Co^{2+} , $[\text{Co}(\text{OH})]^+$, InO^+ vagy $[\text{In}(\text{OH})]^{2+}$ átmenetifém rácskationokon egyidejűleg nitrátionok (NO_3^-) és a rácskation töltéskompenzáló szerepét átvevő nitrozóniumionok (NO^+) keletkeznek. Megállapítottam, hogy ehhez először az NO-nak legalább részben NO_2 -vé kell oxidálnia. Rámutattam arra, hogy NO^+ ionok ismert folyamatban a Brönsted-sav centrumok közreműködésével is kialakulnak, ezek képződése azonban jól elkülöníthető azoknak az NO^+ ionoknak a képződésétől, melyek aktív fém kationok részvételével, NO_3^- ionokkal egyidejűleg keletkeznek.

14. Rámutattam arra, hogy Co-oxid klaszterek jelenlétében az $\text{NO}_3^-/\text{NO}^+$ ionpárok képződése a zeolit rácskation kobalt és indium centrumokon felgyorsul, ami az állandósult állapotban nagyobb felületi koncentrációjukban nyilvánul meg. A megnövekedett $\text{NO}_3^-/\text{NO}^+$ koncentrációt a Co-oxid klaszterek NO_2 képződést ($2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$) gyorsító hatásának tulajdonítható.

15. Kimutattam, hogy az NO^+ ionok önmagukban nem képesek a metán redukálószerként aktiválni. Megállapítottam, hogy a metán aktiválódása és a nitrogén képződéséhez vezető reakció az ionos kobalt vagy indium centrumokon képződött $\text{NO}_3^-/\text{NO}^+$ ionpárok részvételével megy végbe, amely során az együtt képződött nitrát- és nitrozóniumionok együtt is használnak fel az N_2 -re vezető reakcióban. Valószínűsítettem, hogy a metán a

felületi NO_3^- ionokkal reagál, míg NO^+ ionok feltehetően az SCR reakció nitrogénhez vezető záró lépésében reagálhatnak a metán aktiválásakor keletkező aktív képződményekkel. Igazoltam, hogy az NO-SCR reakció sebességmeghatározó lépése a metán aktiválódása a felületi NO_3^- ionokon.

16. Megállapítottam, hogy a katalizátorban két katalitikus funkciónak, az NO-COX és CH_4/NO -SCR funkciónak összehangoltnak kell lennie ahhoz, hogy az NO-SCR reakció nagy N_2 -szelektivitással játszódjon le. A CH_4/NO -SCR reakció teljes mértékben szelektív lehet N_2 -re, azonban a teljes NO-SCR reakció N_2 -szelektivitása ennél kisebb lesz, ha az NO-COX reakcióban keletkezett NO_2 köztitermék a csatolt CH_4/NO -SCR reakcióban nem teljes mértékben fogy el. A nagy N_2 -szelektivitáshoz tehát a két katalitikus funkciót úgy kell összehangolni, hogy az NO-COX reakcióval összekapcsolódó CH_4/NO -SCR reakció sebessége elegendően nagy legyen az NO-COX reakcióban keletkező NO_2 teljes konverziójához.

17. Megállapítottam, hogy az In-zeolitok, Co-oxid promótorral, vagy a nélkül, nagyobb N_2 -szelektivitást mutatnak, mint a Co-zeolitok, ami a lényegesen nagyobb CH_4/NO -SCR aktivitásuknak tulajdonítható. A különbség azzal magyarázható, hogy a reakciótermék víz adszorpciója az In-zeolitokon gyengébb, mint a Co-zeolitokon, azaz a katalitikus ciklusban sokkal több, vízzel nem borított indium centrum tud a CH_4/NO -SCR reakcióban részt venni.

IV. Az eredmények hasznosíthatósága

A paraffin szénhidrogének katalitikus krakkolása, illetve vázizomerizációja a korszerű motorhajtó anyagok előállításában, míg a nitrogén oxidok szelektív katalitikus redukciója a környezetvédelemben kiemelkedő fontosságú eljárások. Mivel ezek az eljárások a gyakorlatban a legnagyobb léptékű eljárások közé tartoznak, a katalizátor hatékonyságának kismértékű növelésével is jelentős mértékű profit vagy megtakarítás érhető el. Jelen munkában elért alapkutatói eredmények az előbbi területeken a jövőbeli katalizátorfejlesztések lehetséges irányainak a kijelöléséhez járulhatnak hozzá.

V. Az értekezés alapjául szolgáló közlemények

Nemzetközi tudományos folyóiratban megjelent (SCI) közlemények:

1. F. Lónyi*, H. E. Solt, Z. Pászti, J. Valyon,
Mechanism of NO-SCR by methane over Co,H-ZSM-5 and Co,H-mordenite catalysts
Appl. Catal. B 150-151 (2014) 218-229. (IF:7,435)
2. R. M. Mihályi, F. Lónyi, H. K. Beyer, Á. Szegedi, M. Kollár, G. Pál-Borbély, J. Valyon,
N-Heptane hydroconversion over nickel-loaded aluminum- and/or boron-containing BEA zeolites
prepared by recrystallization of magadiite varieties
J. Mol. Catal. A 367 (2013) 77-88. (IF:3,679)
3. F. Lónyi*, H. E. Solt, J. Valyon, A. Boix, L. B. Gutierrez,
The SCR of NO with methane over In,H- and Co,In,H-ZSM-5 catalysts: The promotional effect of cobalt
Appl. Catal. B 117 (2012) 212-223. (IF:5,825)
4. L. Gutierrez, A. Boix, H. Decolatti, H. Solt, F. Lónyi, E. Miró,
Further insights on the physico-chemical aspects of Pd,In,H-mordenite catalysts for the NO_x-SCR with CH₄
Micropor. Mesopor. Mater. 163 (2012) 307-320. (IF:3,365)
5. F. Lónyi*, H. E. Solt, J. Valyon, A. Boix, L. B. Gutierrez,
The activation of NO and CH₄ for NO-SCR reaction over In- and Co-containing H-ZSM-5 catalysts
J. Mol. Catal. A 345 (2011) 75-80. (IF:2,947)
6. H. Decolatti, H. Solt, F. Lónyi, J. Valyon, E. Miró, L. Gutierrez,
The role of Pd-In interactions on the performance of Pd,In,H-mordenite in the SCR of NO_x with CH₄
Catal. Today 172 (2011) 124-131. (IF:3,407)
7. F. Lónyi*, H. E. Solt, J. Valyon, H. Decolatti, L. B. Gutierrez, E. Miró,
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
Appl. Catal. B 100 (2010) 133-142. (IF:4,749)
8. F. Lónyi*, A. Kovács, Á. Szegedi, J. Valyon,
Activation of hydrogen and hexane over Pt,H-mordenite hydroisomerization catalysts
J. Phys. Chem. C 113 (2009) 10527-10540. (IF:4,224)
9. R. M. Mihályi, K. Lázár, M. Kollár, F. Lónyi, G. Pál-Borbély, Á. Szegedi,
Structure, acidity and redox properties of MCM-22 ferrisilicate
Micropor. Mesopor. Mater. 110 (2008) 51-63. (IF:2,555)
10. H. Solt, F. Lónyi*, R. M. Mihályi, J. Valyon, L. B. Gutierrez, E. E. Miro,
A mechanistic study of the solid-state reactions of H-mordenite with indium(0) and indium(III)oxide
J. Phys. Chem. C 112 (2008) 19423-19430. (IF:3,396)

11. F. Lónyi, J. Valyon, L. Gutierrez, M. A. Ulla, E. A. Lombardo,
The SCR of NO with CH₄ over Co-, Co,Pt-, and H-mordenite catalysts
Appl. Catal. B 73 (2007) 1-10. (IF:4,651)
12. F. Lónyi, A. Kovács, J. Valyon,
Hexane isomerization and cracking activity and intrinsic acidity of H-zeolites and sulfated zirconia-titania
J. Phys. Chem. B 110 (2006) 1711-1721. (IF:4,115)
13. L. Gutierrez, M. A. Ulla, E. A. Lombardo, A. Kovács, F. Lónyi, J. Valyon,
Study of the deactivation of Co- and Pt,Co-mordenite during the SCR of NO_x with CH₄
Appl. Catal. A 292 (2005) 154-161. (IF:2,728)
14. F. Lónyi*, A. Kovács, J. Valyon,
A DRIFT spectroscopic study of the N₂ adsorption and acidic properties of H- and Pt/H-zeolites
Stud. Surf. Sci. Catal. 158 (2005) 869-876. (IF:0,307)
15. Gy. Onyestyák, F. Lónyi, J. Valyon,
A study of the reaction between zeolite H-ferrierite and Cd or Zn metal
J. Therm. Anal. Calorimetry 79 (2005) 561-565. (IF:1,425)
16. M. A. Ulla, L. Gutierrez, E. A. Lombardo, F. Lónyi, J. Valyon,
Catalytic features of Pt,Co-mordenite for the SCR of NO_x monitored by DRIFT spectroscopy using adsorbed N₂ as a probe
Appl. Catal. A 277 (2004) 227-237. (IF:2,378)
17. F. Lónyi, J. Valyon, G. Pál-Borbély,
A DRIFT spectroscopic study of the N₂ adsorption and acidity of H-faujasites
Micropor. Mesopor. Mater. 66 (2003) 273-282. (IF:2,701)
18. J. Valyon, J. Engelhardt, F. Lónyi, D. Kalló, Á. Gömöry,
The effect of adamantane addition on the conversion of n-heptane over H- and Pt/H-zeolites
Appl. Catal. A 229 (2002) 135-146. (IF:1,915)
19. F. Lónyi, J. Valyon,
On the interpretation of the NH₃-TPD patterns of H-ZSM-5 and H-mordenite
Micropor. Mesopor. Mater. 47 (2001) 293-301. (IF:2,497)
20. J. Valyon, J. Engelhardt, F. Lónyi, Zs. Sándor,
The hydroconversion of n-heptane over reduced and oxidized Pt/H-zeolite catalysts
Stud. Surf. Sci. Catal. 125 (1999) 375-382. (IF:0,655)
21. J. Valyon, J. Engelhardt, F. Lónyi,
The influence of adamantane on the reaction of n-heptane over H-Y, H-β and H-mordenite zeolites
React. Kinet. Catal. Lett. 64 (1998) 177-184. (IF:0,404)

Egyéb közlemények (könyvfejezet formájában, illetve konferencia kötetben):

22. M. R. Mihályi, Á. Szegedi, F. Lónyi: „Isomorphous substitution in micro- and mesoporous silica-based materials”, in: I. Halász (Ed.), *Silica and Silicates in Modern Catalysis*. Kerala: Transworld Research Network, 2010. pp. 213-255.
23. F. Lónyi, J. Valyon,
Study of the relation between the acidity and activity of zeolites in the conversion of hexane
Stud. Surf. Sci. Catal. 174 (2008) 873-876.
24. A. Kovács, J. Valyon, F. Lónyi,
An operando DRIFTS study of the conversion of hexane over H-ZSM-5 and H-mordenite
Proc. of the 8th Pannonian Intern. Symposium on Catalysis (Ed.: I. Pálkó), Hungarian Zeolite Association, Szeged, Hungary, 2006. pp. 161-166.