

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

MTA DOKTORI ÉRTEKEZÉS

Lónyi Ferenc



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

2016

Tartalomjegyzék

1. BEVEZETÉS	2
2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS	5
2.1. Zeolitkatalizátorok savas centrumai	6
2.2. Hidrogénező-dehidrogénező fémcentrumok bifunkciós zeolitkatalizátorokban	13
2.3. Átmenetifém-ion centrumok zeolitkatalizátorokban	18
3. CÉLKITŰZÉSEK	26
4. KÍSÉRLETI RÉSZ	27
4.1. Katalizátorok előállítása	27
4.2. Katalizátorok fizikai-kémiai tulajdonságainak jellemzése	29
4.2.1. Kémiai összetétel, fajlagos felület, és kristályszerkezet	29
4.2.2. Savassági jellemzők	30
4.2.3. Átmenetifém-centrumok jellemzése	32
4.3. Katalitikus tulajdonságok jellemzése	35
4.4. Operando DRIFT spektroszkópiai vizsgálatok	38
5. EREDMÉNYEK és ÉRTÉKELEÉSÜK	40
5.1. H-zeolitok savassága és katalitikus tulajdonságai a hexán átalakítási reakcióban	40
5.1.1. Savas zeolitkatalizátorokkal végzett kísérletek eredményei	40
5.1.1.1. Savas zeolitkatalizátorok jellemzői	40
5.1.1.2. Brönsted-sav centrumok sűrűsége H-zeolitokban	41
5.1.1.3. H-zeolitok aktivitása a hexán konverziójában	49
5.1.2. H-zeolitok savassága és katalitikus aktivitása közötti összefüggések	52
5.2. Bifunkciós Pt/H-zeolit katalizátorok hidroizomerizációs aktivitása	69
5.2.1. Bifunkciós Pt/H-zeolit katalizátorokkal végzett kísérletek eredményei	69
5.2.1.1. Pt/H-zeolitok jellemzői	69
5.2.1.2. Előkezelés hatása a Pt oxidációs állapotára	69
5.2.1.3. A platina diszperzitása és átlagos szemcsemérete	72
5.2.1.4. CO adszorpció	73
5.2.1.5. Hexán hidrokonzverziója	78
5.2.2. A Pt/H-zeolitok szerkezete és hidroizomerizációs aktivitása közötti összefüggések	81
5.3. Átmenetifém-zeolitok aktivitása a metános NO-SCR reakcióban	101
5.3.1. Co- és In-zeolitokon végzett kísérletek eredményei	101
5.3.1.1. Co- és/vagy In-tartalmú zeolitkatalizátorok jellemzői	101
5.3.1.2. Aktív Co és In centrumok oxidációs állapota	102
5.3.1.3. Co- és In-zeolitok katalitikus tulajdonságai a metános NO-SCR reakcióban	106
5.3.1.4. Operando DRIFTS-MS vizsgálatok Co- és/vagy In-tartalmú zeolitkatalizátorokon	114
5.3.2. Átmenetifém-zeolitok szerkezete és NO-SCR aktivitása közötti összefüggések	128
6. ÖSSZEFOGLALÁS	143
7. IRODALOMJEGYZÉK	147
KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	

“The motivation for fundamental research in heterogeneous catalysis is to develop the understanding of surface chemistry to the point where physico-chemical characteristics of active centres for the reactions of interest can be identified, to learn how they can be modified or manipulated to improve the desired behaviour of the catalyst, and to recognise and control those aspects of the catalyst’s structure that limit its overall performance.”

(Geoffrey C. Bond)

1. BEVEZETÉS

A kémiai folyamatokat gyorsító katalizátorok két fontos jellemzője az aktivitás és szelektivitás: a katalizátor akkor hatékony, ha a kívánt termék képződéséhez vezető reakció kiváltásában aktív [1]. A leghatékonyabb heterogén katalizátor kialakítását elősegítő egyik leghasznosabb elméleti megközelítés a Taylor nevéhez fűződő aktív centrum elmélet, ami a mai napig irányt mutat a katalíziskutatásnak [2]. Eszerint az adott katalitikus reakció lejátszódásához a szilárd katalizátor teljes felületének rendszerint csak egy kis részét alkotó bizonyos típusú atom vagy atomok csoportja (illetve ion vagy ionok csoportja) szükséges, továbbá a különböző reakciók különböző típusú aktív helyeket igényelnek, s így a felület kisebb-nagyobb hányadát veszik igénybe. A katalíziskutatás fő törekvése a kívánt reakció lejátszódásához szükséges aktív centrumok azonosítása, azok módosítási lehetőségeinek feltárása a katalitikus tulajdonságok javítására, valamint a katalizátor működését korlátozó szerkezeti tényezők felismerése és szabályozása [1]. A katalizátor összetétele és szerkezete, valamint az adott reakcióban mutatott katalitikus aktivitás közötti összefüggések ismeretében juthatunk el a katalízis központi kérdésének megválaszolásához, azaz a katalízis mechanizmusának megismeréséhez, ami a katalitikusan aktív alakulatok leírása mellett a reakció során fellépő állapotok, kölcsönhatások és elemi lépések jellemzőinek meghatározását jelenti [3]. A katalizátor hatásmechanizmusának feltárása végül is hatékonyabb katalizátorok kifejlesztését alapozhatja meg.

Az adott folyamatban hatékony katalizátor alkalmazása energia-megtakarítást, kisebb környezetterhelést, kevesebb mellékterméket, alacsonyabb költségigényű technológiákat, és legvégül olyan termékeket eredményez, amelyek a globális felmelegedés csökkenéséhez vezetnek [4]. A katalízis gazdaságra gyakorolt hatása igen jelentős: a becslések szerint a globális GDP mintegy 35%-ához járul hozzá valamilyen formában [4] abból kifolyólag, hogy a különféle kémiai iparágakból származó termékek mintegy 90%-ának előállításához a folyamat legalább egyik lépésében katalizátort alkalmaznak [5,6].

A katalízis és katalizátorok két igen jelentős alkalmazási területe az üzemanyag- és energiaipar, valamint a károsanyag-kibocsátás csökkentés [4,6-8]. A közlekedés és szállítmányozás XX. századi dinamikus fejlődése az olajipari termékek átalakítását és további finomítását követelte meg, ami olyan, mai napig fontos kőolajipari katalitikus eljárások kidolgozását tette szükségessé, mint pl. a krakkolás és hidrokrakkolás, benzinreformálás, izomerizálás, alkilezés és oligomerizáció. A közlekedés és szállítmányozás, valamint egyéb ipari aktivitás növekedésével együtt növekvő és az emberiség számára egyre elviselhetetlenebbé váló légszennyeződés a károsanyag-kibocsátás törvényi szabályozását követelte meg. A gépjárműi károsanyag-kibocsátás visszaszorításához vezető első lépés a dízel és benzin üzemanyagok minőségének javítása [7]. Ehhez az égési tulajdonságok (cetánszám, ill. oktánszám) javítása mellett fontossá vált a motorhajtó anyagok kén-, nitrogén- és aromástartalmának (elsősorban benzoltartalmának) csökkentése is, ami további hidrogénező finomítási eljárások kifejlesztését kívánta meg. Ugyanakkor a gépjárműi, továbbá az álló forrásokból származó károsanyag-kibocsátás ártalmatlanítása – az ún. csővégi technológiák alkalmazásával – szintén fontossá vált. Ez utóbbi a környezetvédelmi katalízis kifejlődéséhez vezetett, ami mára a globális katalízis üzletág egyik legjelentősebb szegmensévé nőtte ki magát [4].

Fentiek alapján nem meglepő, hogy az elmúlt évtizedek katalízis kutatását mind a motorhajtóanyagokkal szembeni fokozódó követelmények, mind a szigorodó környezetvédelmi előírások nagymértékben motiválták. Kiterjedt kutatások kezdődtek a motorbenzinek és dízel hajtóanyagok minőségének javítására, a károsanyag-kibocsátás szabályozására szolgáló katalitikus technológiák továbbfejlesztésére, és új katalitikus eljárások kifejlesztésére is. Ezeken a területeken a hatékonyságnövelés további fejlesztést követel meg, amelyben a katalízis továbbra is fontos szerepet fog játszani [4,6].

A motorhajtóanyagok minőségének javítására és a károsanyag-kibocsátás szabályozására szolgáló katalitikus technológiákban a zeolitok különleges tulajdonságaik révén jelentős szerepre tettek szert [6,8-10]. Fontos fizikai-kémiai sajátosságuk a nagy fajlagos felület, a molekuláris méretű szabályos pórusrendszer és ezzel létrejövő alakszelektivitás, valamint legfőképpen a különféle aktív centrumok kialakíthatósága például a zeolitváz negatív töltéseit kompenzáló katalitikusan aktív kation bevitelével. Ily módon a zeolitokban diszkrét Brönsted-sav, illetve adott esetben redoxi sajátosságú átmenetifém-ion centrumok alakíthatók ki.

A petrolkémiai katalitikus eljárásokban elsősorban a Brönsted-sav centrumokat tartalmazó zeolitkatalizátorok játszanak szerepet [6,8-10]. A korszerű motorhajtóanyagok

előállításának fontos eljárása a katalitikus krakkolás és izomerizálás. Habár mindkét eljárás kiforrott és jelentős tudományos ismeretanyaggal alátámasztott, a katalitikusan aktív hely tulajdonságai és katalitikus viselkedése közötti összefüggés nem minden részletében ismert. Ezek jobb megértése – amihez jelen munka is hozzá kíván járulni – hatékonyabb katalizátorok kifejlesztését alapozhatja meg.

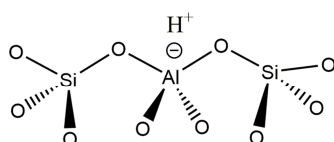
A mozgó és álló forrásokból származó károsanyag-kibocsátás ártalmatlanításának legkritikusabb pontja a fosszilis energiahordozók magas hőmérsékletű égésekor keletkező nitrogén-oxidok eliminálása [11]. A benzinüzemű gépjárművek kipufogógázának tisztítására a jelenleg alkalmazott ún. három-utas katalizátoron a nitrogén-oxidok a kipufogógáz maradék szén-monoxid és szénhidrogén tartalmával nitrogénné redukálódnak, míg az erőműi és egyéb ipari kibocsátások nitrogén-oxid tartalmát ammóniával, mint redukáló szerrel, szelektív katalitikus redukcióval ártalmatlanítják. Ezek a katalitikus technológiák ugyanúgy jól kiforrott eljárásoknak tekinthetők, mint a fentiekben említett kőolajipari eljárások, azonban bizonyos tekintetben nem teljesen felelnek meg a kor kívánalmainak. Amint majd a későbbiekben látni fogjuk, az egyik legelőnyösebb ártalmatlanítási eljárás a szénhidrogénes, szelektív, katalitikus redukció lehet. A reakció megvalósítására az elmúlt mintegy két évtizedben kiterjedt kutatások folytak. A redoxi tulajdonságú átmenetifém centrumokat tartalmazó zeolitkatalizátorok bizonyultak a legígéretesebbeknek [10,12]. A jelen munka a különféle átmenetifém-tartalmú zeolitkatalizátorokon lejátszódó szénhidrogénes, nevezetesen metánnal végzett szelektív katalitikus redukció mechanizmusának jobb megértéséhez, s ez által a további katalizátorfejlesztés irányának kijelöléséhez kíván hozzájárulni.

2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

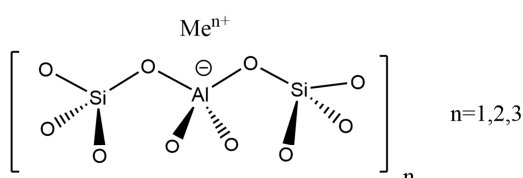
A heterogén katalitikus rendszerek, amelyek a katalizátor, a reaktánsok, és a termékek együttesét jelentik, rendszerint nagyon összetettek, s már az aktív hely azonosítása is bonyolult feladat lehet. Könnyebbé teszi, hogy a szilárd katalizátorok többségétől eltérően, a zeolitok katalitikus aktivitása lényegében néhány jól meghatározott alakulatnak tulajdonítható [13].

Diszkrét aktív alakulatok zeolitokban és zeolitanalóg anyagokban

Ioncsérével

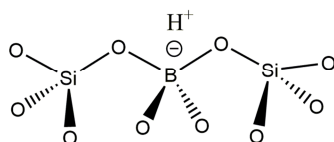


Brønsted-sav centrum

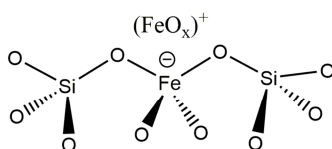


**Átmenetifém-ion
(redoxi) centrum**

Izomorf szubsztitúcióval



**Kisebbsaverősségű
Brønsted-sav centrum**



Redoxi centrum

1. ábra. Ioncsérével és izomorf szubsztitúcióval kialakítható aktív alakulatok zeolitokban.

A kristályos aluminoszilikát zeolitokban katalitikusan aktív diszkrét helyek ioncsérével vagy izomorf szubsztitúcióval alakíthatók ki [5,9,14]. Az ioncsérével az teszi lehetővé, hogy a csúcsaiknál oxigénatomokon keresztül kapcsolódó $\text{SiO}_{4/2}^-$ és $\text{AlO}_{4/2}^-$ tetraéderekből felépülő zeolitváz negatív töltéseit kompenzáló ún. rácskationok lényegében más, tetszőleges kationokra cserélhetők. Ha az ioncsere pozíciókat protonok foglalják el (H-forma), elvileg az $\text{AlO}_{4/2}^-$ -tetraéderek számával megegyező számú igen erős Brønsted-sav

centrumot kapunk, míg különféle átmenetifém-ionok bevitelével redoxi centrumok alakíthatók ki (1. ábra). Az izomorf szubsztitúcióval – a szintézis során, vagy azt követően – a zeolitváz Si vagy Al atomját helyettesíthetjük más atommal redoxi centrumok kialakítására (pl. Fe, Ti, Sn, V), illetve a savasság módosítására (B, Ga, Fe) [5,9,D1] (1. ábra). Utóbbi módosítók zeolitvázba építésével lényegesen kisebb sűrűségű Brönsted-sav centrumok generálhatók, mint amelyek a tisztán aluminoszilikát zeolitokban alakulnak ki, s így a zeolitkatalizátor savassága a kívánt reakcióhoz beállítható.

Lényeges, hogy egy adott zeoliton, mint katalizátor hordozón nem diszkrét aktív centrumok is kialakíthatók. Ekkor a zeolitot a kívánt katalitikusan aktív komponens, rendszerint egy fém prekursor-vegyületével impregnáljuk, majd megfelelő előkezeléssel alakítjuk ki az aktív fémes fázist. Az így előállítható zeolithordozós fémkatalizátorok egyik legnagyobb gyakorlati jelentőségű típusa a savas zeolitra (H-formára) vitt hidrogénező-dehidrogénező fémkomponens (pl. Pt, Pd, Ni, stb.). Így különféle szénhidrogén-reakciókban alkalmazható bifunkciós katalizátorokhoz jutunk, amelyekben mind a hordozó, mind a fém aktív komponens. A fenti széleskörű módosítási lehetőségek a változatos zeolitszerkezet mellett (kis-, közepes- és nagypórusú zeolit) nagy választékát engedik meg a katalizátorszerkezet kialakításának, s így a katalitikus tulajdonságok illesztésének a kívánt reakcióhoz.

2.1. Zeolitkatalizátorok savas centrumai

A savas centrumokat tartalmazó zeolitok számos olyan kőolajiparban fontos szénhidrogén-reakcióban mutatnak aktivitást, mint például a krakkolás, hidrokrakkolás, izomerizálás, alkilezés, dezalkilezés, oligomerizálás, és diszproporcionálás [6,8,10,15]. A korszerű motorbenzinek előállításánál ezek közül a paraffinok katalitikus krakkolása és izomerizálása döntő jelentőségű [13,16]. Az előbbi folyamat célja a kevésbé értékes nagyobb molekulatömegű szénhidrogének C-C kötéseinek felszakítása értékesebb kisebb szénatom számú termékek előállítására, míg az utóbbi eljárás főleg normál paraffinokban dús, C₅- és/vagy C₆-frakciók szénlánc hosszúság csökkenését elkerülő átalakítására irányul nagy oktánszámú, izoparaffinokban gazdag motorbenzin-keverőkomponensekké [16].

Jelenlegi ismereteink szerint a paraffin reakciók aktív centruma erős Brönsted-sav centrum, amely képes a gyenge bázis paraffinok protonálására [17-19]. A protonálódással keletkező pentakoordinált szénatomot tartalmazó karbóniumion bomlásakor, ami egy láncreakció iniciálási lépése, H₂ leszakadásával karbéniumion keletkezik, amely akár az

izomerizálás, akár a krakkolás közös köztterméke lehet (lásd később). Mivel a protonálási lépésben és azt követően a karbéniumion további átalakulásában a Brönsted-sav centrumok döntő szerepet játszanak, a katalitikus aktivitás és a savasság közötti összefüggések feltárásához a savasság megfelelő jellemzése elengedhetetlenül szükséges.

Zeolitok savassága

A zeolitok savasságának megfelelő leírásához ismernünk kell a (i) savcentrumok típusát (Brönsted-, vagy Lewis-sav centrum), (ii) koncentrációját, és (iii) saverősségét illetve saverősség-eloszlását, továbbá a (iv) hozzáférhetőségét a reagáló molekulák számára a zeolit pórusaiban [9]. A Brönsted- és Lewis-sav centrumok viszonylagos koncentrációja adott zeoliton belül a katalizátor készítés és előkezelés körülményeinek célszerű megválasztásával tág határok között változtatható [13]. Brönsted-sav centrumokat tartalmazó H-zeolitot leggyakrabban ammónium só oldatával végzett ioncserével, majd az így kapott NH_4^+ -forma termikus bontásával állítunk elő. A H-zeolitban Lewis-sav centrumok a hőkezelés során a Brönsted-sav centrumok dehidroxileződésével keletkezhetnek oly módon, hogy a dehidratált zeolitszerkezet stabilizálódási folyamatában pozitív töltést hordozó oxoalumínium képződmények, pl. AlO^+ egységek lépnek ki a vázból [20-22]. A Lewis-sav centrumok keletkezése nagy alumínium-tartalmú ($\text{Si}/\text{Al} < 10$) zeolitokban és magasabb előkezelési hőmérsékleteken ($> 773 \text{ K}$) könnyebben végbemegy, míg a kis alumínium-tartalmú ($\text{Si}/\text{Al} > 10$) zeolitokban gyakran elhanyagolható. Ugyanakkor – elektronpár akceptor tulajdonságaik révén – Lewis-sav centrumoknak tekinthetők a zeolit protontól eltérő kationjai is [23]. Ha ezek két- vagy többértékű kationok, akkor azok erős elektrosztatikus terében a zeolit pórusaiban jelenlévő hidrátvíz heterolitikusan disszociálódhat, miáltal azonos számban keletkeznek a fémkationhoz kötődő OH-csoportok és a zeolit anionhoz kötődő protonok. Brönsted-sav centrumok kialakulásának valószínűsége az utóbb említett mechanizmus szerint annál nagyobb, minél nagyobb a kation töltése és minél kisebb annak átmérője [9,24,25], azaz minél erősebb a kation Lewis-sav centrum jellege. Hasonló módon viszonylag enyhe körülmények között ($673\text{--}773 \text{ K}$ alatti hőmérsékleten) Brönsted-sav centrumok jönnek létre redukálható töltéskompenzáló kationok (pl. Pd^{2+} , Pt^{2+} , Ni^{2+} , Ag^+ , Zn^{2+} , stb.) hidrogénes redukációjakor [9,26]. A folyamatban fémcentrumok keletkeznek, miközben a redukálódott kationok töltéskompenzáló szerepét az egyidejűleg képződő Brönsted-sav centrumok veszik át, vagyis végeredményben bifunkciós katalizátorhoz jutunk (lásd fentebb).

A leginkább elfogadott nézetek szerint [27,28] a zeolitokon lejátszódó savkatalizált szénhidrogén reakciókban a Brönsted-sav centrumok játszanak meghatározó szerepet. Ezért a

Brönsted-sav helyek koncentrációjának (a savasság *extenzív* jellemzője) és saverősségének (a savasság *intenzív* jellemzője) ismerete fontos a katalitikus aktivitás eredetének megértéséhez. A Brönsted-sav centrumok koncentrációját a zeolit Si/Al-aránya és a centrumok kialakításának módja szabja meg. Maximálisan lehetséges koncentrációjuk megegyezik a zeolitvázban lévő alumíniumatomok koncentrációjával. A tényleges koncentrációjuk nem feltétlenül egyezik a zeolit teljes alumíniumtartalmával, mert a kezelések körülményeitől függő mértékben az alumíniumatomok egy hányadából Lewis-sav centrumok jöhetnek létre.

Ismeretes, hogy különböző savkatalizált reakciók különböző saverősségű Brönsted-sav centrumokat igényelhetnek [27,29,30], ezért a saverősségnek, ill. – mivel a szilárd savas katalizátorok rendszerint többféle saverősségű centrumot tartalmaznak – a saverősség-eloszlásnak az adott reakció lejátszódása szempontjából kiemelkedő jelentősége van. A centrumok saverőssége elsősorban a Si/Al-aránnyal függ össze [31]. Növekvő Si/Al-aránynál, azaz a Brönsted-sav centrumok koncentrációjának csökkenésével a saverősség eloszlás a nagyobb saverősségek irányába tolódik el [32,33]. Adott savcentrum saverőssége annál nagyobb, minél kevesebb Al-atom van a zeolitvázban a centrum közvetlen szomszédságában, azaz az adott centrum minél inkább izolált [18,34-36]. Kb. 9-10-es Si/Al-arány fölött, ahol homogén alumínium-eloszlás mellett minden Brönsted-sav centrum izolált lehet, a további centrumszám csökkenéssel a saverősség már várhatóan nem növekszik tovább. A szomszédos Al-atomok száma mellett a centrum saverősségét közeli kölcsönhatások is módosíthatják. Erős sav Lewis-centrumok (pl. AlO^+) elektronvonzó hatása miatt egy közeli Brönsted-sav centrum saverőssége növekedhet [37-39], míg például egyértékű alkálifém kationok becserélésével a megmaradó Brönsted-sav centrumoké csökkenhet [40]. A csak távoli kölcsönhatásokat figyelembe vevő modell alapján a zeolit egészének sajátosságaként egy átlagos saverősség adható meg, míg a közvetlen környezeti hatások miatt adott centrum saverőssége eltérhet az átlagos értéktől. Sajnos a távoli és közeli kölcsönhatások nagyfokú összetettsége miatt a saverősség-eloszlás elméleti számításokkal rendszerint nem határozható meg kielégítő pontossággal, így a kísérleti savasság-vizsgálat elkerülhetetlen a savasság és katalitikus aktivitás közötti összefüggések pontos feltárásához. A savasság vizsgálatnak ki kell terjednie a savcentrumok hozzáférhetőségének vizsgálatára is. Amennyiben valamely zeolit pórusszerkezetében a savcentrumok egy része a reaktánsok számára nem hozzáférhető (pl. kisméretű, 4-8 tagú gyűrűvel határolt csatornák vagy üregek belsejében), akkor csökken a reakcióban számba vehető aktív centrumok száma.

Savasság-vizsgálati módszerek

A zeolitok savasságának jellemzésére számos módszert dolgoztak ki [8,28,41-43], amelyek közül itt csak a leggyakrabban alkalmazott és a jelen munka szempontjából is fontos módszerekkel foglalkozunk.

A különféle szilárd savak, így a H-zeolitok Brönsted- és Lewis-sav centrumai is a katalizátoron kemisorbeált piridin infravörös spektrumának vizsgálatával egyszerűen megkülönböztethetők [44,45,D2,D3]. A piridin molekula a Brönsted-sav centrummal kölcsönhatásba lépve piridíniumionná alakulhat, amelynek diagnosztikus abszorpciós sávja 1550 cm^{-1} körüli hullámszámnál, míg a Lewis-sav centrumokon koordinációsan kötött piridin sávja ettől jól elkülönülten $1455\text{-}1440\text{ cm}^{-1}$ hullámszámnál jelenik meg. A jellemző sávok extinkciós koefficienseinek ismeretében elvileg a kétfajta savas centrum koncentrációja is megadható, azonban a koefficiensek pontos meghatározása az egyéb befolyásoló tényezők miatt (pl. borítottság, ioncsere fok, más kompenzáló kationok jelenléte) számos nehézséggel ütközik [27,46]. Ezért rendszerint meg kell elégednünk a viszonylagos koncentrációk meghatározásával, ami a módosítások hatására megváltozó savassági és katalitikus tulajdonságok közötti összefüggések feltárásában nagyon hasznos lehet. A piridin próbamolekula alkalmazásakor figyelembe kell vennünk, hogy a molekula mérete miatt nem mindig alkalmas zeolitok piridinnél kisebb pórusnyílású üregeiben elhelyezkedő savas helyek detektálására. Amennyiben feltételezhető, hogy az adott reakcióban a piridinnél kisebb méretű reaktáns molekula hozzáférhet az ilyen savas helyekhez is, akkor a detektáláshoz előnyösen kisebb méretű NH_3 próbamolekulát alkalmazhatunk. Az ammónia protonálódásakor keletkező NH_4^+ kationok $\sim 1445\text{ cm}^{-1}$ -nél, míg a Lewis-sav centrumokhoz koordinációsan kötött NH_3 $\sim 1620\text{ cm}^{-1}$ -nél ad jellemző abszorpciós sávot [14,41,42,D4]. Ezek a sávok azonban a lényegesen kisebb intenzitásuk, illetve a különféle kölcsönhatások miatti eltolódásuk és összetettséjük következtében rendszerint kevésbé jól használhatóak a Brönsted- és Lewis-sav centrumok megkülönböztetésére, mint a kemisorbeált piridin sávjai [14,47,D4].

A zeolitok Brönsted-sav centrumainak mennyiségi meghatározására gyakran alkalmazott módszer az ioncsere-kapacitás mérése, pl. NH_4^+ -ionnal, amellyel az összes lehetséges Brönsted-sav centrum számát lehet mérni [42,D2]. Lényeges, hogy az ioncserével olyan gyenge sav helyeket is számba veszünk, amelyeknek erős savcentrumokat igénylő reakcióban nincs katalitikus hatásuk. Amennyiben az NH_4^+ -ionnal ioncserélt mintát hőmérséklet-programozott felfűtéssel (NH_3 -TPE, Temperature Programmed Evolution of NH_3) dezammonizáljuk, a Brönsted-sav centrumokat saverősség szerint is

megkülönböztethetjük. A gyengébben savas helyekről alacsonyabb, míg erősebben savas centrumokról magasabb hőmérsékleten szabadul fel ammónia. Hasonló, mind a savas centrumok koncentrációjára, mind azok saverősség eloszlására információt adó módszer az aktivált (dehidratált) H-zeoliton adszorbeált ammónia hőmérséklet-programozott deszorpciója (NH_3 -TPD, Temperature Programmed Desorption of ammonia), ami a legelterjedtebb savasság-vizsgálati módszer [48-51]. Az NH_3 -TPE módszertől eltérően ezzel a módszerrel a Brönsted- és Lewis-sav centrumokat is detektáljuk, mivel a gázfázisból adszorbeálódó ammónia mind a két fajta helyen megkötődhet. Ezért gyakori probléma, hogy az adatokból nem állapítható meg az adott saverősségű centrumok típusa. Az adszorpció helyek azonosítása az adszorbeált képződmények spektroszkópai vizsgálatával elvégezhető [52,53,D4].

A Brönsted-sav centrum alapállapotával összefüggő tulajdonságból (pl. a proton kémiai eltolódása a ^1H MAS NMR spektrumban [54], vagy a savas OH-csoport vegyértékrezgésének frekvenciája az infravörös spektrumban [32]) nem lehet helytálló következtetéseket levonni a centrumok saverősségére nézve [43,55]. Az egyetlen megfelelő módszer, ha a savas helyeket valamilyen bázikus molekulával kölcsönhatásba hozva vizsgáljuk. Ha a molekula a savcentrumon protonálódó erős bázis (pl. ammónia), akkor a saverősség az adszorpció hővel korreláltatható, ami közvetlenül mikrokalorimetriás módszerrel mérhető [29,52,56,57], vagy azzal arányos paraméterként határozható meg a fentiekben említett TPD módszerrel [48,49,51]. Ez utóbbi módszernél a deszorpció csúcs maximumának (azaz a maximális deszorpció sebességnek) hőmérséklete a saverősségre jellemző, míg a csúcs alatti terület az adott saverősségű centrumok koncentrációjával arányos. Ha gyengén bázikus, nem protonálódó molekulát használunk, akkor a saverősség jellemzésére a molekula és a Brönsted-sav centrum közötti hidrogénhidas kölcsönhatás erősségével arányos paramétert határozhatunk meg. Ilyen például a savas centrumhoz rendelhető OH-sáv frekvencia eltolódásának mértéke az infravörös (IR) spektrumban, vagy a proton kémiai eltolódásának nagysága a ^1H MAS NMR spektrumban. Az eltolódás arányos az OH-kötés erősségével, s így a saverősséggel is [8,43,58-63]. Nagy eltolódás értékek ugyanis nagy proton mobilitást, s ennek megfelelően nagy Brönsted-sav erősséget jeleznek. A saverősség értelmezésénél lényeges azonban, hogy az alkalmazott próbamolekula milyen kölcsönhatásba lép a savas centrum környezetével (konjugált bázisával) [8,43]. Feltételezve, hogy az adszorbeált gyenge bázis és a savas hely környezete közötti összes kölcsönhatás energiája elhanyagolható a szilárd sav Brönsted-centrumjaihoz való hidrogénhidas kötés energiájához képest, akkor fent említett eltolódások mértéke a savas hely deprotonálódási energiájával,

azaz annak valódi (intrinsic) saverősségével lesz arányos [60,64-80]. Ellenkező esetben, amikor ún. szolvatációs- és közeghatások is érvényesülnek (különösen a zeolitok molekuláris méretű csatornáiban, üregeiben), a mért jellemző nem a valódi savasságtól, hanem az ún. látszólagos (apparent) savasságtól függ. Mivel említett hatások az adszorbens és a bázis szerkezetétől és összetételétől, valamint a mérés körülményeitől (hőmérséklet, borítottság) is függenek, az adott szilárd sav különféle bázisokkal szemben más saverősséget mutathat [8,43,67].

Fentiek alapján a valódi Brönsted-savasság vizsgálatához olyan próbamolekulát kell választani, amelynek a kölcsönhatása a szilárd savval, a Brönsted-sav centrumhoz való hidrogénkötést kivéve, elhanyagolható [69,70], s ugyanakkor adszorpciója (pl. a zeolitok kisméretű üregeiben) szterikusan nem gátolt [40]. Ezeknek a feltételeknek a mikropórusos zeolitok vizsgálatakor az olyan kisméretű molekulák felelnek meg leginkább, mint a CO, N₂, O₂, vagy H₂ [64-75]. Ezek közül a nitrogén alkalmazása – különösen az infravörös spektroszkópiai vizsgálatoknál – tekinthető a legelőnyösebbnek, mivel kémiaiilag inert, ugyanakkor jelenléte a gázfázisban, IR inaktivitása miatt, a kapott spektrumot nem zavarja [65-70,75]. Felmerül azonban a kérdés, hogy pl. az adott szénhidrogén reakcióban mutatott katalitikus tulajdonságokat mennyire jól tükrözi a valódi Brönsted-savasságra jellemző paraméter, mivel a zeolit pórusaiban reagáló szénhidrogén molekula rendszerint a savas centrum környezetével is kölcsönhatásba lép [18,81].

Savasság és aktivitás közötti összefüggések

A zeolitikatalizátorok savassága és katalitikus tulajdonságai közötti összefüggések jobb megértése elősegíti a katalitikus aktivitás mögötti okok megismerését. Azonban a talált összefüggések értelmezése rendszerint nem egyszerű, mivel a savasság egyensúlyi termodinamikai jellemző, míg a katalitikus aktivitás egy összetett kinetikai jelenség [43]. Habár jelentős előrelépés mutatkozik a H-zeolitok alkánkonverziós aktivitása és savassága közötti összefüggések megértésében, számos részlet tisztázatlansága miatt a savkatalizált reakciók mechanizmusát tekintve teljes konszenzus még nem alakult ki [18,43,82-86]. A két markánsan eltérő nézet egyike szerint (i) a különböző krisztallográfiai pozíciókban és kémiai környezetben elhelyezkedő Brönsted-sav centrumok eltérő valódi saverősségűek, és a reakciósebességet a saverősség határozza meg; a másik szemlélet szerint (ii) ezeknek a savas centrumoknak a valódi saverőssége a koncentrációjuktól és a zeolitszerkezettől függetlenül azonos, ezért az aktivitásbeli különbségek a mikropórusokban lejátszódó reakciókra jellemző és az adszorpciós hőben kifejeződő adszorpciós és diffúziós hatásoknak tulajdoníthatóak [43].

Lunsford és munkatársai [82,83] eredményei arra engednek következtetni, hogy mivel a hexán átalakulás valódi sebességi állandója különböző szerkezetű és összetételű H-zeolitokon különböző, ezért a Brönsted-sav centrumok saverösségének is különböznie kell. Ezzel összhangban a meghatározott sebességi állandók többnyire jó egyezést mutattak a fenti gyenge bázis adszorpcióval meghatározott saverösségekkel. Ezzel szemben Williams és munkatársai [84-86] arra a következtetésre jutottak, hogy a reakcióban aktív Brönsted-sav centrumok valódi saverössége a különböző zeolitokban közel azonos, és az eltérő aktivitások elsősorban a katalizátorok eltérő alkán adszorpciós tulajdonságaiból adódnak. Nyilvánvaló, hogy a zeolit mikropórusain áthaladó reaktáns molekulák a molekuláris méretű zeolit csatornáknál jelentős kölcsönhatásba léphetnek a pórusfalakkal [18,81]. A kölcsönhatás erőssége, s így az adszorpciós hő nagymértékben függ a pórusok, valamint a reaktáns molekula alakjától és méretétől is, ami kihat a reaktáns koncentrációjára a pórusok belsejében.

A paraffin konverziós reakcióban a krakkolási termékek képződése unimolekulás vagy bimolekulás reakcióúton mehet végbe [82,85,87]. Az előbbi, unimolekulás reakcióút kis borítottságoknál (magas hőmérsékleten és kis alkán parciális nyomásnál) dominál. Az utóbbi, bimolekulás reakcióút akkor kerül előtérbe, amikor az aktív Brönsted-sav centrumok borítottsága a stacionárius állapotban alakkal nagy, ezért ez a reakcióút rendszerint alacsony hőmérsékleten és nagy alkán parciális nyomás mellett dominál. Az unimolekulás reakcióút azonos mennyiségű alkán és alkén terméket eredményez, míg a bimolekulás úton szinte csak telített szénhidrogének keletkeznek. A hexán krakkolási reakcióra a kinetikai sebességi egyenletek vizsgálatával megállapították, hogy amikor az unimolekulás reakcióút dominált, a krakkolás valódi sebességi állandója (k_U) jobb korrelációt mutat a valódi saverösséggel, mint a látszólagos sebességi állandó ($k_U' = k_U K$, ahol K az alkán adszorpciós egyensúlyi állandója) [81,87]. Ez arra vezethető vissza, hogy csak a valódi sebességi állandó tükrözi a savas helyek számát és saverösségét, míg a K adszorpciós egyensúlyi állandó különböző zeolitokra eltérő lehet [18,81]. Az alkalmazott reakciókörülményektől függően azonban a H-zeolitokon a monomolekulás és a bimolekulás reakcióút is hozzájárulhat a termékképződéshez [81,85]. Ekkor a kinetika nagymértékben összetetté válik és rendszerint csak látszólagos sebességi állandót tudunk meghatározni. Akár a valódi, akár a látszólagos sebességi állandót határozzuk meg, kérdéses, hogy a valódi vagy a látszólagos saverösséggel kapunk-e jobb összefüggést. Feltehetően a savasság és aktivitás közötti összefüggés feltárásánál akkor járunk el helyesen, ha egymáshoz kapcsolódó paramétereket korreláltatunk, nevezetesen ha a valódi saverösség értékeit hozzuk összefüggésbe a valódi aktivitásokkal (sebességi állandókkal), vagy a megfelelő látszólagos értékeket vetjük össze.

2.2. Hidrogénező-dehidrogénező fémcentrumok bifunkciós zeolitkatalizátorokban

A savas zeolitkatalizátorokon az egyenes szénláncú paraffinok krakkolódása és izomerizációja (itt a szénlánc rövidülése nélküli vázizomerizációt értjük) egyaránt lejátszódik, miközben a katalizátor gyorsan fárad. Azonban hidrogénező-dehidrogénező fém, pl. Pt, és H_2 jelenlétében az aktivitás időbeli stabilizálódása mellett a reakció nagymértékben az izomerizáció felé tolódhat el [26,88,89]. Jelenlegi ismereteink szerint a bifunkciós katalizátorok eltérő katalitikus tulajdonságai annak tulajdoníthatók, hogy (i) a karbéniumion intermedier képződése másfajta aktív alakulatokon és/vagy reakció utakon 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 a krakkolódását [17,90-93]. A bifunkciós katalizátorokon lejátszódó izomerizáció mechanizmusa – különösen a fém és hidrogén szerepét tekintve – nem teljes mértékben tisztázott. A jobb megértés érdekében érdemes először a savas zeolitok Brönsted-sav centrumain lejátszódó vázizomerizáció mechanizmusáról szóló ismereteinket áttekinteni.

Paraffinok vázizomerizációja savas zeolitkatalizátorokon

A paraffin szénhidrogének vázizomerizációja savas zeolitokon az alábbi lépéseken keresztül mehet végbe [17,88]:

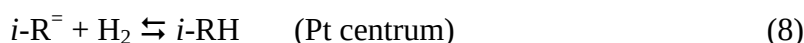
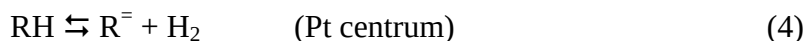


Az első, iniciálási lépésben (1) a feltételezés szerint pentakoordinált karbóniumion átmeneti állapoton keresztül [17,87] a reaktáns szénatom számával megegyező szénatomszámú karbéniumion (R^+) és molekuláris hidrogén képződik. A következő lépésben (2) a karbéniumion izomerizálódik, és végül (3) az átalakult karbéniumion ($i-R^+$) bimolekulás folyamatban egy másik reaktáns molekulával lejátszódó hidridion transzfer reakciója révén izoparaffinná ($i-RH$) alakul, miközben egy új karbéniumion (R^+) keletkezik, amellyel azután a lánc folytatódik. Meg kell jegyezni, hogy hidrogén jelenlétében és különösen nagy hidrogénnyomáson a hidridion transzfer reakció a (3) egyenlettel analóg módon hidrogénnel

is végbemehet [88,91]. Lényeges, hogy az iniciálási lépésben keletkezett karbéniumion a krakkolódás köztiterméke is lehet. A krakkolódás, amely a legalább hét szénatomot tartalmazó egyenes láncú karbéniumionoknál energetikailag kedvezővé váló β -hasadással (a pozitív töltést hordozó szénatomhoz képest β -helyzetben lévő szénatomnál bekövetkező hasadás) különösen könnyen játszódhat, egy rövidebb szénláncú karbéniumiont és alként eredményez. Ha a karbéniumionból protonleadással képződik alkén, a láncfolyamat megszakad. A keletkező olefin gyors másodlagos átalakulásokban vehet részt, oligomerizálódik, polimerizálódik, miközben további dehidrogéneződéssel kokszt prekursor képződhet a katalizátor gyors fáradását eredményezve.

Paraffinok vázizomerizációja bifunkciós zeolitkatalizátorokon

A paraffinok ipari léptékű heterogén katalitikus hidroizomerizációját elsőként alumínium-oxid hordozós Pt katalizátorokon, a reakció játszódásához szükséges magas, 723-773 K hőmérsékleten valósították meg. Elsősorban kinetikai vizsgálatokra alapozva az alábbi lépéseken keresztül végbenő bifunkciós mechanizmust feltételezték [88,94]:



A fenti, ma már klasszikusnak nevezett mechanizmus elképzelés szerint a paraffin molekula először a fémcentrumokon dehidrogéneződik (4), majd az így képződött olefin (R^-) egy Brönsted-sav centrumon karbéniumiont (R^+) képez (5). Ezt követően a karbéniumion izomerizációjával izoalkil-karbéniumion ($i\text{-R}^+$) képződik (6), amely proton leadásával izoalkénné ($i\text{-R}^-$) alakul (7), végül pedig az így kapott izoalkén fémcentrumon játszódó hidrogéneződésével (8) izoalkán termék ($i\text{-RH}$) képződik. Az aktív helyek a két utóbbi lépésben regenerálódnak. A bázikusabb alkén sokkal könnyebben protonálódik, mint a reaktáns alkán. A mechanizmus elképzelés elkerüli, hogy „szuper” erős Brönsted-sav centrumokat igénylő alkán aktiválási lépést kelljen feltételezni. Lényegében ezt a bifunkciós mechanizmust adaptálták a későbbiekben az olyan szilársav-hordozós Pt katalizátorokra is, mint pl. a Pt/(klórozott Al_2O_3), Pt/(szulfátozott ZrO_2), és a Pt/H-zeolit izomerizációs katalizátorok [26,92]. Ezek az ún. újgenerációs bifunkciós katalizátorok azonban jelentősen

eltérnek a $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátoroktól. A hordozók lényegesen erősebb Brönsted-sav centrumokat tartalmaznak, ezért a katalizátorok már sokkal alacsonyabb, 423-523 K hőmérsékleten nagy aktivitást mutatnak [88,89,95,96].

A fenti klasszikus mechanizmussal értelmezett hidroizomerizáció kinetikáját tekintve a folyamat sebességmeghatározó lépése az alkil-karbéniumion (6) egyenlet szerinti izomerizációja, feltéve, hogy elegendő mennyiségű Pt és H_2 , valamint Brönsted-sav centrum jelenlétében reakció közben az alkán/alkén/ H_2 rendszer kvázi termodinamikai egyensúlyban van [88,92]. A mechanizmus elképzelésből levezethető kinetikával rendszerint az erős szilárd-sav-hordozós Pt katalizátorokon lejátszódó reakció is leírható [91,97], ezért az ezeken a katalizátorokon kapott eredményeket is a klasszikus mechanizmussal értelmezték [26,92,98,99]. Más megfigyelések azonban nem voltak összhangban ezzel a mechanizmus elképzeléssel. A H-zeolitok és a szulfátzott cirkónium-oxid például hidrogénező-dehidrogénező fémkomponens nélkül is jelentős izomerizációs aktivitást mutatnak [88,100,101,D5]. Az alkének, mint reakció intermedierek (lásd (4) és (5) egyenlet) szerepe is erősen megkérdőjelezhető. Chu és munkatársai [91] szerint nem valószínű, hogy a savas zeoliton vázizomerizációval képződő izomerek a (4) iniciálási lépésben keletkezett alkén köztitermékből származnak. Az egyensúlyi alkén koncentráció rendkívül kicsi abban a hőmérséklettartományban (423-523 K), ahol a Pt/(erős szilárd sav) rendszerek aktívak [88,91,93,97,98]. Ellentmondások mutatkoznak a hidrogénre meghatározott reakciórendekben is. Míg Pt/H-zeolit katalizátorokon hidrogénre a klasszikus mechanizmussal összhangban a (4) egyenlet szerint várható negatív reakciórendet állapítottak meg, addig Pt/(szulfátzott ZrO_2) katalizátoroknál meglepő módon pozitív reakciórendet kaptak [93,102,103]. Nyilvánvaló, hogy a (4) – (8) egyenlet szerinti klasszikus mechanizmus nem lehet bármely hidroizomerizációs reakciórendszer leírására alkalmas. A paraffinok vázizomerizációja feltehetően az (1) – (3) egyenletekkel leírt mechanizmus szerint játszódik le [91,97], vagyis a Pt az alkán aktiválási lépésben nem, vagy nem a (4) egyenlet szerinti módon vesz részt.

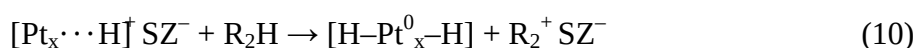
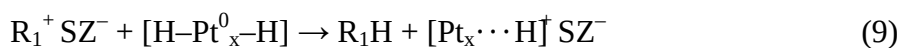
A fém- és Brönsted-sav centrumok, valamint a hidrogén szerepe a hidroizomerizációban

A katalitikus mechanizmussal kapcsolatos dilemmák a hidrogénező-dehidrogénező fémkomponensnek (leggyakrabban Pt-nak vagy Pd-nak) a reakcióban játszott szerepére irányítják a figyelmet, aminek értelmezésében fontos a fém állapotának a vizsgálata. Gyengén savas vagy inert hordozókon (Al_2O_3 , SiO_2) hidrogénes redukciókor jól definiált fémrészecskék alakulnak ki. Erősen savas hordozókon azonban az alapos hidrogénes redukció ellenére is rendszerint (parciális) pozitív töltést hordozó fémcentrum mutatható ki. Így például

szulfátzott ZrO_2 hordozón a Pt nagymértékben redukálatlan állapotban maradt [104,105]. A visszamaradó pozitív töltést rendszerint a redukált platina és a hordozó erősen savas hidroxil-csoportjai között kialakult erős kölcsönhatásnak tulajdonítják [106,107]. Az eredmények arra utalnak, hogy ez az erős fém-hordozó kölcsönhatás különleges elektronikus és katalitikus tulajdonságokat kölcsönöz mind fémes, mind a savas helyeknek [106-117]. Sachtler és munkatársai [26,106,107,111,114] a bifunkciós zeolitkatalizátorokban a katalitikusan aktív centrumot a fém ($\text{Me} = \text{Pt}$ vagy Pd) és egy erős Brönsted-sav centrum együtteseként ($[\text{Me}_x \cdots \text{H}]^{n+}$) képzelik el. Az aktív centrum Me_x komponense az elgondolás szerint elektronhiányos, nagy diszperzitású fémklaszter, vagy akár egyetlen fématom ($\text{Me}^{\delta+}$), amely a Brönsted-sav centrummal kölcsönhatásban ún. „hibrid” vagy „egybeolvadt” centrumot alkot [26,118]. Ekkor tehát a sav- és fémcentrum együtt alkotja az aktív alakulatot, amelyhez kötött intermedier (4) – (8) egyenlet szerinti többlépéses átalakulása egyetlen adszorpciós-deszorpciós cikluson belül végbemehet, s ez által a hidroizomerizáció már viszonylag alacsony hőmérsékleten lejátszódhat [13,26]. Amint azonban a fentiekben láthattuk, számos eredmény arra utal, hogy a Pt/(szilárd sav) katalizátorokon a reakció feltehetően nem a (4) – (8) egyenleteknek megfelelő klasszikus mechanizmus szerint, alkén köztiterméken keresztül játszódik le, s így a hidrogénező-dehidrogénező fém és hidrogén szerepe is más lehet, mint ami a mechanizmusképből következne [91,93,97].

A tapasztalatok szerint a bifunkciós Pt/H-zeolit katalizátorokon Pt és H_2 jelenlétében a krakkolódás visszaszorul és az alkán átalakulás a vázizomerizáció felé tolódik el. Fémkomponens hiányában, savas katalizátorokon a krakkolódással szemben az izomerizációt úgy lehetne elősegíteni, hogy a láncátvivő lépés, azaz a hidridion transzfer reakció sebességének növelésével (lásd (3) egyenlet) a felületi intermedier karbéniumion élettartamát, s így a krakkolódás esélyét csökkentjük. Az intermolekuláris hidridion transzfer reakció, s ezáltal az izomerizáció sebességének növelését a hidridtranszfer reakcióban aktívan résztvevő adamantán (trciklo[3.3.1.1^{3,7}]dekán) kokatalizátor hozzáadásával érték el [119-121]. Az adamantánból hidridion átadással adamantil-karbéniumion keletkezik, míg a hidridiont felvevő karbéniumionból reakciótermék. A reaktáns és az adamantil-karbéniumion között a fordított folyamat játszódik le. Iglesia és munkatársai szerint a bifunkciós katalizátorokon a hidrogén Pt jelenlétében ugyanúgy kokatalizátorként működik, mint az adamantán [93,122]. Az eredményeik arra engednek következtetni, hogy a hidrogén az alkán izomerizációt azáltal promóveálja, hogy a felületi karbéniumionnal lejátszódó hidridion transzfer reakcióban láncátvivő ágensként vesz részt. A hidrogénnek e szerep betöltéséhez valamilyen módon aktiválódnia kell a katalizátor felületén.

A hidridion képződést molekuláris hidrogénből a fém és a hordozó együttműködésének eredményeként írják le. A megfigyelések szerint zeolitokba bevitt redukálható kationokon, mint pl. Ag^+ [123,124], vagy Zn^{2+} [125,126] kationon a hidrogénből könnyen képződhetnek H^+ - és H^- -ionok. Hordozós Pt katalizátorokon azonban nem számolnak a H_2 heterolitikus disszociációjával, mivel azt feltételezik, hogy a Pt a reakció körülményei között hidrogén jelenlétében fémes állapotban kell, hogy legyen. A fémfelületen a H_2 homolitikus disszociációja játszódik le. Hidrogén ion a hidrogénatomok fémről a hordozóra vándorlásával, az ún. hidrogén „spillover” révén keletkezhet. Az átvándorlási mechanizmust számos bifunkciós katalizátoron, többek között Pt/H-zeoliton is vizsgálták, azonban a részletek még nem teljesen tisztázottak [95,103,127-132]. Bizonyos eredménynek arra utalnak, hogy a homolitikusan disszociált hidrogén atomok egy hányadának elektronjai valamilyen módon a Pt klasztereken delokalizálódnak, miközben az oxidhordozóra protonok vándorolnak, míg más következtetések szerint a fémről az aktivált hidrogén H^+ - és H^- -ionokként vándorol a hordozóra. Ez utóbbi elképzelésben a felületi karbéniumion a H^- -ion felvételével stabilizálódik és alakul terméké [95,131,132]. Iglesia és munkatársai [93,102] arra a következtetésre jutottak, hogy a hidridtranszfer reakció Pt/(szulfátózott ZrO_2) katalizátoron a (9) és (10) egyenletek szerint játszódik le:



Elképzelésük szerint a hordozóhoz kötött karbéniumion ($\text{R}_1^+ \text{SZ}^-$, ahol SZ a szulfátózott ZrO_2 hordozót jelenti) váltja ki a Pt fémklaszttereken disszociált hidrogénatom pár ($[\text{H}-\text{Pt}_x^0-\text{H}]$) töltés-szeparációját. A folyamatban a karbéniumion egy hidridion felvételével alkán (R_1H) terméké alakul, miközben a felületen visszamaradó $[\text{Pt}_x \cdots \text{H}]^+$ vagy a hordozó egy negatív töltését kompenzálja, vagy a (10) egyenletnek megfelelően egy újabb karbéniumiont (R_2^+) generál azáltal, hogy a reaktáns alkán (R_2H) molekulából hidridiont von el. Ezzel szemben a Lunsford és munkatársai [91] Pt/H-zeolit katalizátorokon az alkán izomerizációt savkatalizált láncreakcióként (lásd (1) – (3) egyenlet) képzeli el. Ezen alternatív reakciómechanizmus szerint a reakciólánc megszakad, ha a karbéniumionból proton visszaadással vagy krakkolódással alkén keletkezik és az egy másik felületi karbéniumionnal reagálva további nem kívánt mellékreakciók (krakkolódás, kokszképződés) lejátszódásához vezet. Ezért azt feltételezik, hogy a Pt (és H_2) elsődleges szerepe az alkének hidrogénezése, s ezáltal lokális koncentrációjuk elhanyagolható szinten tartása. Felmerül a kérdés, hogy az egymásnak többé-

kevésbé ellentmondó mechanizmus elképzelések közül a Pt/H-zeolit rendszerekre melyik érvényes. Ennek eldöntésére a katalitikusan aktív centrumok fizikai-kémiai tulajdonságai és a katalitikus tulajdonságok közötti kapcsolatok, azaz a katalizátorszerkezet és aktivitás közötti összefüggések jobb megértése szükséges.

2.3. Átmenetifém-ion centrumok zeolitkatalizátorokban

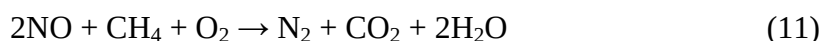
Az átmenetifém-zeolitok alkalmazásának egyik kiemelkedő fontosságú területe a környezetvédelmi katalízis, azon belül a nitrogénoxidok (NO_x) katalitikus ártalmatlanítása [11,12,133,134]. A különféle fosszilis üzemanyagok magas hőmérsékletű égésekor keletkező NO_x az atmoszférába kerülésekor mintegy 95% nitrogén-monoxidot és 5% nitrogén-dioxidot tartalmaz. Jelenleg a benzinüzemű gépjárművek (mozgó kibocsájtók) belsőégésű motorjainak kipufogógázával, valamint a különféle ipari, kereskedelmi és lakossági égetési folyamatok (álló kibocsájtók) NO_x emissziójának ártalmatlanítására léteznek kiforrott katalitikus eljárások. A benzinüzemű gépjárműveknél a további fejlesztéseket az teszi szükségessé, hogy az üzemanyag felhasználás gazdaságosságának fokozása érdekében célszerűbb a motort nagy légfeszüléssel működtetni. Azonban a jelenleg elterjedten alkalmazott három-utas katalizátorok nagy maradék oxigéntartalmú, s így megfelelő NO_x -re szelektív redukáló komponenst nem tartalmazó kipufogógázokkal nem működnek. A légfeszüléssel üzemelő dízelmotorok NO_x emissziójának csökkentésére sincs megfelelő eljárás. Nehézségek adódnak az álló forrásokból származó, jelentős mennyiségű maradék oxigént tartalmazó pl. erőműi füstgázok tisztításánál is. Az NO_x ártalmatlanítására a leggazdaságosabb eljárás a nitrogénné és oxigénné bontás lenne. Ehhez a termodinamikailag kedvező, de kinetikailag erősen gátolt átalakításhoz azonban a gyakorlat számára elfogadható hatékony katalizátort eddig még nem találtak [11,12]. Amint a fentiekből kitűnik, az NO_x ártalmatlanításához redukálószer és olyan katalizátor szükséges, amely az NO_x és a redukálószer közötti reakciót még oxigén jelenlétében is szelektíven katalizálja. A nagyméretű dízelmotorokból és főleg az ipari forrásokból származó NO_x kibocsájtás semlegesítésére a szelektív katalitikus redukcióhoz ($\text{NH}_3/\text{NO-SCR}$) redukálószerként ammóniát használnak. A jelenleg is elterjedten alkalmazott ammóniás eljárás hátránya, hogy egyrészt a felhasznált NH_3 viszonylag magas ára költségessé teszi a folyamatot, másrészt a véggázban maradó el nem reagált ammónia (ún. NH_3 „slip”) újabb, a környezetre káros kibocsájtáshoz vezet [11,133,134]. További nehézséget jelent, hogy az NH_3/NO_x arányt a számos lehetséges, nem kívánt mellékreakció elkerülése végett az oxigénkoncentrációt is figyelembe véve optimális értéken kell tartani, s emiatt a folyamat

nehezen szabályozható [11]. A fenti nehézségek kiküszöbölésére az elmúlt évtizedekben kiterjedt kutatások indultak ammónia helyett más redukálószer alkalmazására. Jelentős előrelépésnek számított az a felismerés, hogy szénhidrogének is alkalmasak lehetnek az NO_x szelektív redukálására [11,12,133-137]. Különösen érdekes volt annak a felismerése, hogy megfelelően kialakított katalizátorokon redukálószerként a viszonylag olcsó és könnyen hozzáférhető metán is alkalmazható [11,12,135,138-140], ami különösen a földgázüzemű erőműveknél, kazánoknál, és motoroknál rendelkezésre áll.

Az NO szelektív katalitikus redukciója metánnal

Az NO-SCR reakcióban a metán redukálószer más, hosszabb szénláncú és/vagy telítetlen szénhidrogén redukálószeréhez képest sokkal nehezebben aktiválható, s ezért a folyamat nehezen megvalósítható. Egyes szénhidrogénekkel jól működő NO-SCR katalizátorok metánnal hatástalannak bizonyultak, mert a metán vagy nem aktiválódott a katalizátoron, és/vagy, mert a reakciója molekuláris oxigénnel sokkal gyorsabb volt, mint NO-val [11,135].

A metántól eltérő szénhidrogéneket alkalmazó szelektív katalitikus redukcióhoz hasonlóan a gyakorlati szempontok figyelembevételével a metános redukciót is a redukálószerhez képest nagy sztöchiometriai feleslegben jelenlévő oxigén mellett kell lejátszatni. Az oxigén szerepét jól mutatja a (11) egyenlet [11,134].



A konverziót és a szelektivitást vonatkoztathatjuk az NO és a CH₄ átalakulására is. Az N₂-szelektivitás akkor 100%-os, ha az NO kizárólag nitrogénné, és nem más nitrogén-oxiddá (NO₂, N₂O), vagy egyéb nitrogéntartalmú vegyületté alakulva jelenik meg a termék gázelegyenben. Hasonló módon a CH₄-szelektivitás akkor 100%-os, ha a metán csak a fenti (11) főreakcióban fogy, és oxidációja molekuláris oxigénnel (elégése) egyáltalán nem megy végbe.

A metános NO-SCR reakció katalizátorai és aktív centrumai

Az NO redukálásához nehezen aktiválható metán miatt a metános redukcióban csak bizonyos hordozós fémek mutatnak megfelelő aktivitást és szelektivitást. Elsőként Li és Armor [135,139] mutatott rá a zeolit hordozós kobalt katalizátorok jelentős aktivitására. A későbbiekben néhány más oxid- és zeolit hordozós fémről is (pl. Pt, Pd, Mn, Ni, Ga, és In tartalmú egy és kétfémes katalizátorok) bebizonyosodott, hogy aktivitásuk számottevő [12,141]. Kiemelkedő katalitikus tulajdonságaik miatt a Co- és az In-zeolitok a leggyakrabban

tanulmányozott katalizátorok közé tartoznak. Jelen munka a Co- és az In-zeolit katalizátorok hatásmechanizmusával foglalkozik.

Az oxidált Co-zeolitokban a kiindulási zeolittól és az előállítás módjától függően különféle kobalt centrumok alakulhatnak ki, úgy, mint (i) a zeolit ioncsere pozícióiban elhelyezkedő Co^{2+} kationok, (ii) Co-oxokationok vagy oxidszerű kobalt képződmények a zeolit csatornáiban, és (iii) Co-oxid klaszterek a zeolit krisztallitok külső felületén [12,142-151]. A különböző kobalt centrumok részvételének és szerepének tisztázása az NO-SCR reakcióban a jelen dolgozatban összefoglalt munkák egyik fontos eredménye.

A Co^{2+} kationok reakcióban játszott szerepéről eltérőek a nézetek. Rendszerint ezeket tekintik az NO-SCR reakció aktív centrumainak, más vélemények szerint a reakció valódi aktív centrumai a zeolit pórusaiban kialakuló oxidos kobalt képződmények [150,151]. A legtöbb eredmény azonban arra enged következtetni, hogy a Co-oxid és az oxidszerű kobalt képződmények inkább az NO katalitikus oxidációját gyorsítják molekuláris oxigénnel NO_2 -vé (NO-COX reakció) [12,143,146,147,152], és emellett a metán káros égési mellékreakcióját is elősegítik [141,145,147,150,153]. Az NO_2 az NO-nál jobb oxidáló szer, s így eredményesebben versenyez az oxigénnel a metán oxidációjában, mint maga az NO. A különféle kobalt centrumok mellett Brönsted-sav centrumok is lehetnek a katalizátorban. Brönsted-sav centrumok a részleges kobalt ioncsere miatt maradhatnak a zeolitban és/vagy a víz Co^{2+} centrumokon lejátszódó, (12) egyenlet szerinti heterolitikus disszociációja révén (ahol ZO^- a zeolítváz egy negatív töltésű együttesét jelenti) keletkezhetnek [146,154]:



A Brönsted-sav centrumok reakcióban játszott szerepe a kobalt centrumokéhoz hasonlóan vitatott [143,152,155]. Kaucky és munkatársai [143] arra a következtetésre jutottak, hogy a Brönsted-sav centrumok, ahogy az oxidos kobalt-centrumok is, az NO_2 képződés elősegítésével járulnak hozzá az SCR aktivitáshoz. Ezzel szemben Resini és munkatársai [155] szerint a Brönsted-sav centrumok főleg az NO adszorbeálásával (a felületi nitrogéntartalmú intermedier képződés elősegítésével) és/vagy a metán adszorbeálásával (a metán és az intermedier reakciójának elősegítésével) működnek közre az SCR reakcióban. Ugyanakkor Campa és munkatársai [153,154,156] eredményei arra utalnak, hogy aktív Co^{2+} centrumok jelenlétében a Brönsted-sav centrumoknak nincs számottevő szerepe a reakcióban.

A metános NO-SCR reakcióban az In-zeolitok aktivitása és szelektivitása kiemelkedő [144,145,157-172]. A kobalt zeolitokhoz hasonlóan az előállítás módjától és körülményeitől

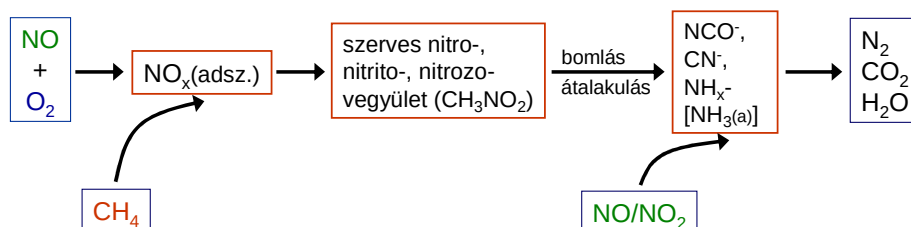
függően az indium ioncsere pozíciót elfoglaló kationként In^+ vagy InO^+ formában, illetve indium-oxid képződményként (In_xO_y) is jelen lehet a mintában. Ez utóbbi többnyire a zeolit ioncsere kapacitását meghaladó mennyiségű indium bevitelekor („túlcserével”, impregnálással), vagy bizonyos szilárdfázisú reakciók alkalmazásával képződik.

Az SCR aktivitást rendszerint a zeolitváz töltését kompenzáló indium kationoknak tulajdonítják. Mivel az In^+ kationok molekuláris oxigénnel könnyen InO^+ kationokká oxidálódhatnak [173,174], az SCR reakció körülményei között (oxidáló gázban) utóbbi aktív centrumok jelenléte a legvalószínűbb. Az oxidos indium képződmények (In_xO_y) a metán égési mellékreakcióját gyorsíthatják [157,171]. Feltételezik, hogy az In_xO_y képződmények a kobalt-oxid képződményekhez hasonlóan az NO_2 képződéshez vezető NO-COX reakció promóveálásával az SCR reakciót is elősegíthetik [166]. Ha az indium-ioncsere nem teljes, a zeolitban Brönsted-sav centrumok maradnak. Ezek vagy az NO-COX reakció katalizálásával járulnak hozzá az SCR aktivitáshoz [138,157,175], vagy a metán aktiválását segítik elő [163,171]. Az sem zárható ki, hogy az indium centrumokon kialakuló reakcióintermedier továbbalakulásában játszanak szerepet.

Amint a fentiekből látható, mind a Co-, mind az In-zeolitok katalitikus tulajdonságai a zeolit szerkezetétől, Si/Al arányától, savasságától (lásd 2.1. fejezet), valamint a kialakuló aktív kobalt, illetve indium centrumok minőségétől és koncentrációjától is függenek. Arra következtethetünk, hogy az aktivitást a fématomok és a savas alakulatok kémiai környezete határozza meg, s ezért a katalizátorszerkezet és aktivás közötti összefüggések, valamint a katalitikus mechanizmus leírásakor elsősorban erre a tényezőre kell figyelnünk.

A metános NO-SCR reakció mechanizmusa

A szénhidrogénnel átmenetifém-zeolitokon lejátszódó NO-SCR reakció mechanizmusára számos elképzelést tettek közzé [11,12,134,176]. Részleteiben egymásnak



2. ábra. Metános NO-SCR reakció általános mechanizmusa.

többé-kevésbé ellentmondó mechanizmus elképzelés létezik a metános redukcióra is [142,151,157,160,177-183], ami jól mutatja a kérdés összetettségét. Az eltérések ellenére a

reakció mechanizmusára tett javaslatokban bizonyos főbb lépések többnyire közősek [183]. Ezeket szemléltetjük a 2. ábrán látható sémával. Mivel NO redukció – különösen a 723-773 K alatti hőmérséklettartományban – rendszerint csak oxigén jelenlétében játszódik le (lásd 11. egyenlet), feltételezhető, hogy molekuláris oxigén valamely köztitermék kialakulásához szükséges. Ez a köztitermék az NO₂ lehet. A legtöbb javasolt mechanizmus megegyezik abban, hogy az NO reaktáns legalább egy részének – akár a gázfázisban a (13) egyenlet szerint, akár adszorbeált állapotban a katalizátor felületén – először NO₂-vé kell oxidálódnia, hogy kialakulhasson az a felületi NO_x (x= 2 vagy 3) képződmény, amely a gázfázisú metánnal reagálni képes [142,155,159,160,165,172,176-180,184,185].



Nem világos azonban, hogy mi ez a felületi NO_x alakulat, és hogyan keletkezik. A feltételezések szerint kobalt-zeolitokon az aktív NO_x alakulatok vagy a Co²⁺ ionokon kötött NO molekuláris oxigénnel lejátszódó oxidációja révén jönnek létre [142,177,178], vagy az NO és azoknak az O₂⁻ szuperoxid ionoknak a reakciójában képződnek, amelyek az O₂ és a Co²⁺ centrumok kölcsönhatásakor alakulnak ki [140,186]. Régóta ismert, hogy a zeolit pórusaiban a kationok környezetében kialakuló erős elektrosztatikus erőter töltés-szeparációt válthat ki, ami során pl. NO+NO₂ elegyből NO⁺/NO₂⁻ ionpár alakulhat ki [187]. Ugyanígy infravörös spektroszkópiás bizonyítékok szólnak amellet, hogy alkáli- vagy alkáliföldfém-zeolitokon NO/O₂ gázelegy vagy NO₂ adszorpciójával NO⁺/NO₃⁻ ionpárok képződhetnek, amelyek közül az NO₃⁻ a fém kationhoz kötődik, míg az NO⁺ részben vagy teljesen átveszi a kation töltéskompenzáló szerepét [140,188,189]. Ez alapján feltételezhető, hogy a kobalt zeolitokban is a kobalt-ionok pozitív töltése és a zeolitváz negatív töltése olyan erős elektrosztatikus teret biztosít a zeolit üregeiben, ami az NO₂ diszproporcionálódását és töltés-szeparációt is kiváltva NO⁺/NO₃⁻ ionpár kialakulását eredményezi. Lényegét tekintve hasonló folyamat játszódik le a víz (12) egyenlet szerinti heterolitikus disszociációjakor is. A kobalt-zeolitoktól eltérően az indium-zeolitokon az aktív NO_x alakulatok képződését egyszerűen az NO₂ kemisorpciójaként írják le, amely során az InO⁺ centrumokon kötött NO₂ és NO₃⁻ felületi képződmények alakulnak ki [159,160,165,172]. Ezeknek a felületi képződményeknek a keletkezési módja nem ismert. Felmerül a kérdés, hogy az InO⁺ centrumokon nem mehet-e végbe az előbbihez hasonló ionpár képződéséhez vezető folyamat.

Ahhoz, hogy a fenti töltés-szeparációs és diszproporcionálódási folyamattal NO₃⁻ és NO⁺ képződmények alakuljanak ki, először NO₂-nek kell keletkeznie. A (13) reakció

termodinamikai egyensúlya a körülbelül 723 K alatti hőmérséklettartományban az NO_2 képződésének kedvez, e fölötti hőmérsékleten azonban az NO oxidációja termodinamikailag egyre inkább gátolt. A reakció kinetikáját nézve a tapasztalatok szerint nagy NO koncentrációnál az $\text{NO}/\text{NO}_2/\text{O}_2$ rendszer már szobahőmérséklet körül gyorsan egyensúlyba kerül, azonban kisebb koncentrációknál (≤ 4000 ppm) a hőmérséklet emelésével az NO_2 képződés gyorsan csökken és 573 K fölött csak katalizátor jelenlétében megy [175]. Ennek megfelelően az egyensúly gyors beállásához, s hogy így a metánnal reakció mehessen végbe, szükséges az aktív NO_x alakulatok képződésének gyorsítása. Mivel az NO-SCR reakció sebességmeghatározó lépése bizonyítottan éppen a metán aktiválása a molekulában a C-H kötés hasítása révén [176,190], ezért a gyorsabb NO_2 képződés feltehetően végül az NO-SCR reakció gyorsításához vezet. Meg kell jegyezni azonban, hogy az NO_2 , mint fontos reakció intermediér szerepét tekintve nincs teljes egyetértés. A megfelelően nagy aktivitású és szelektivitású NO-SCR katalizátoron NO_2 nem jelenik meg a termékelegyen [12], viszont bizonyos kisebb szelektivitású katalizátorokon és reakciókörülmények között (rendszerint kb. 700 K alatti hőmérsékleten) igen. Ebből kiindulva Busca és munkatársai [142,155] arra a következtetésre jutottak, hogy az NO_2 nem játszik szerepet az NO-SCR mechanizmusban. Elképzelésük szerint az NO_2 képződés a nitrogén képződéséhez vezető reakcióval versengő nem kívánt mellékreakció, különösen a kb. 723 K alatti hőmérséklettartományban, ahol az NO_2 képződése termodinamikailag kedvező. A tanulmányok nagy többsége ezzel szemben azt támasztja alá, hogy az NO-COX reakció, vagyis az NO_2 képződése az NO-SCR reakció fontos és szükséges lépése, bár a keletkező NO_2 továbbalakulásának és felhasználódásának módja az NO-SCR reakcióban nem teljesen tisztázott.

A katalizátor és az NO/O_2 elegy érintkezéséből kialakuló aktív felületi NO_x alakulatok és szénhidrogének reakciójában különböző szerves nitrogén tartalmú (nitro-, nitrito-, és nitrozo-) vegyületek keletkezhetnek (2. ábra) [11,12,183]. A metános redukcióban nitro-metán (CH_3NO_2) a legvalószínűbb intermediér [176,177,181], amely további bomlási és átalakulási folyamatokban feltehetőleg izocianát (NCO^-), nitril (CN^-), vagy NH_x (többnyire NH_3 vagy NH_4^+) felületi képződménnyé alakul ([183] és az abban hivatkozott közlemények). Fontos megjegyezni, hogy ezeknek a képződményeknek a keletkezési mechanizmusára vonatkozó elképzelések zömmel a feltételezett nitro-metán köztitermékkel végzett katalitikus kísérletek eredményein alapulnak, amiből nehéz következtetni arra, hogy az adott katalizátor felületén ténylegesen milyen folyamatok játszódnak le. A metános NO-SCR reakcióban valójában sem metilgyököt sem nitro-metán köztiterméket nem lehetett kimutatni feltehetően a reakció során bekövetkező gyors átalakulásuk miatt [181,190], s az utóbbi köztitermék

átalakulásából származtatható izocianát, nitril, és NH_x felületi képződményeket is csak bizonyos körülmények között és bizonyos katalizátorok felületén lehetett azonosítani. A stacionárius reakciókörülmények között az aktív felületi intermedierek képződésének és fogyásának sebessége szükségszerűen azonos, azonban ha az utóbbi fogyási reakció sebességi állandója sokkal nagyobb, akkor alacsony felületi koncentrációjuk miatt nemigen detektálhatók és így kísérletileg részvételük a reakcióban nehezen bizonyítható. Közvetlen bizonyíték hiányában a fenti képződmények közül bármelyik lehet az NO-SCR reakció aktív felületi intermediere.

Az NO-SCR reakció nitrogén képződéséhez vezető záró lépésében a leggyakoribb feltevés szerint az aktív felületi NO_x képződmények és a metán reakciójából származó fent említett felületi intermedierek reagálnak gázfázisú vagy adszorbeált NO-val vagy NO_2 -vel (2. ábra) [151,159,160,169,176-178,181,183]. Ez a mechanizmuskép azonban erősen vitatható. Molekuláris nitrogén képződése nagy valószínűséggel két olyan nitrogéntartalmú közttermék reakciójával megy végbe, amelyek közül az egyik vagy mindkettő a katalizátor felületéhez kötődik, s ugyanakkor az egyik közttermék -3 -as, a másik $+3$ -as oxidációs állapotban tartalmazza a nitrogént. Ezt izotóp-jelzett nitrogént tartalmazó reaktánsokkal végzett kísérletekkel bizonyították [140,181]. A kísérletek során csak ^{14}N atomot tartalmazó modellvegyületekből a katalizátor felületén kialakított képződményeket ^{15}NO -val reagáltatták. A reakcióban keletkező nitrogén szinte teljes egészében heteronukleáris molekula, azaz $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ volt. Ebből az következik, hogy az N_2 keletkezéséhez vezető lépést megelőzően a $+2$ -es formális oxidációs állapotú nitrogént tartalmazó NO egy részének -3 -as oxidációs állapotig kell redukálnia, míg másik részének viszont $+3$ -as oxidációs állapotig szükséges oxidálnia. Ez alapján megkérdőjelezhető, hogy a záró lépésében lehet-e az egyik reakciópartner gázfázisú vagy akár adszorbeált NO vagy NO_2 , minthogy ezekben a molekulákban a nitrogén formális oxidációs állapota $+2$ illetve $+4$. Mivel a feltételezett aktív felületi intermedierekben (izocianát, nitril, NH_x) a nitrogén formális oxidációs állapota -3 , sokkal valószínűbb, hogy az N_2 képződéséhez előbb ezeknek a feltételezett reakciópartnereknek (NO vagy NO_2) adszorpció után át kell alakulniuk a katalizátor felületén úgy, hogy a megfelelő, $+3$ -as formális oxidációs állapotú nitrogént tartalmazó felületi képződmény keletkezzen.

A fentiekben tárgyalt reakciómechanizmust tovább árnyalják a reakció további gyorsítására irányuló kísérletek eredményei. Számos eredmény utal arra, hogy bizonyos második fém, vagy fémoxid bevitelével mind a kobalt-, mind az indium-zeolit katalizátorok

promóveálhatók. A Co-mordenit katalizátorok aktivitása és szelektivitása kis mennyiségű (~0,1 m/m%) Pt [191,192], vagy Pd [193,194] bevitel hatására jelentősen növekedett. Ugyanúgy jelentős promóveáló hatást figyeltek meg különféle In-zeolitoknál, amikor Ir [159], Pt [161,169], Pd [169], vagy Co [144,145] átmenetifém módosítókat, illetve CeO_x [163,170], kolloid Al_2O_3 [164], In_2O_3 [166], Fe_xO_y [168], és Mn_3O_4 [169] formájában különféle fémoxidokat vittek be. Fontos megjegyezni, hogy a fenti promótorok hatására nem csak a katalitikus tulajdonságok javultak, hanem a katalizátorok vízgőzzel szembeni toleranciája is jobb lett, ami a gyakorlati alkalmazás szempontjából kulcsfontosságú kérdés. A promóveáló hatást rendszerint annak tulajdonítják, hogy a promótor az NO-COX reakció sebességét növeli meg, s ez által a metán reakcióba viteléhez szükséges aktív NO_x alakulatok képződését gyorsítja. Ennek pontos mechanizmusa és a promóveáló hatást kiváltó aktív hely mibenléte azonban nem ismert.

3. CÉLKITŰZÉSEK

Jelen munka általános célja a zeolitkatalizátorok néhány jellemző aktív centrumán lejátszódó katalitikus reakció mechanizmusának jobb megértése a katalizátor összetétele és szerkezete, valamint az adott reakcióban mutatott katalitikus tulajdonságok közötti összefüggések feltárásával. A Brönsted-sav centrumokat tartalmazó zeolitok, illetve a savcentrumok mellet hidrogénező-dehidrogénező fémet (Pt) is tartalmazó bifunkciós zeolitkatalizátorok aktív helyeinek tulajdonságai és katalitikus viselkedése közötti összefüggéseket a korszerű motorhajtó anyagok előállításában kiemelkedően fontos paraffin szénhidrogének krakkolási, illetve vázizomerizációs reakciójában tanulmányoztuk. Az átmenetifém (pl. Co, In) redoxi centrumokat tartalmazó zeolitok aktív centrumainak tulajdonságai és katalitikus viselkedése közötti összefüggéseket a nitrogén-oxid metánnal végbemenő szelektív katalitikus redukciójában vizsgáltuk, amely a környezetvédelmi katalízis kiemelkedő fontosságú területe.

Jelen munka egy további fontos célja a zeolitok Brönsted-savassága (a savcentrumok koncentrációja és főleg sűrűsége) és a Brönsted-sav centrumokon lejátszódó szénhidrogén reakciókban mutatott katalitikus aktivitás közötti összefüggések feltárása. Ehhez elengedhetetlenül szükséges annak megértése, hogy az adott savasság-vizsgálati módszerrel kapott jellemző a savcentrum valódi vagy látszólagos sűrűségét (lásd később) tükrözi-e és hogy ez összevethető-e a szénhidrogén átalakítási reakcióban mutatott katalitikus aktivitással.

A bifunkciós, platinatartalmú, savas zeolitokkal végzett vizsgálatainkkal a hidrogénező-dehidrogénező fémnek és a hidrogénnek a paraffinok vázizomerizációs reakciójában játszott szerepét kívántuk feltárni, és ez által jobban megérteni az izomerizációs reakció mechanizmusát.

A zeolitok átmenetifém redoxi centrumain lejátszódó metános szelektív katalitikus nitrogén-oxid redukció mechanizmusának bizonyos fontos részletei – különösen a metán aktiválására képes, valamint a nitrogén képződését elősegítő aktív felületi képződmények mibenléte és kialakulásának módja – kevésbé tisztázottak. Ennek érdekében vizsgálataink elsősorban a katalitikusan aktív centrumok, és a reakcióban a katalizátor felületén kialakuló aktív és inaktív felületi képződmények azonosítására irányultak. Célunk volt továbbá a szelektív katalitikus redukciót elősegítő különféle promótorok hatásmechanizmusának alaposabb feltárása is. A mechanizmus részleteinek tisztázása mellett a promóveálás mechanizmusának megértése is fontos a nitrogén-oxidok ártalmatlanításában hatékonyabb katalizátorok megtervezéséhez és kialakításához.

4. KÍSÉRLETI RÉSZ

4.1. Katalizátorok előállítása

Katalizátorkészítéshez használt kereskedelmi és saját szintetizálású zeolit készítmények

A különféle savas, átmenetifém-ionnal ioncserélt, és nemesfém (Pt, Pd) bevitelével módosított zeolitkatalizátorok előállításához az 1. táblázatban megadott szintetikus zeolitokat használtuk fel:

1. táblázat. Felhasznált zeolit készítmények.

Zeolit	Si/Al _{tot.} ^a	Gyártó (márkanév, vagy megjelölés)	Összetétel ^b
ZSM-5	15,0	PQ Co. (CBV-3020)	(NH ₄) _{0,463} Na _{0,016} (AlO ₂)(SiO ₂) _{15,0}
	15,5	VEB Chem. Komb. (T-3ZIPC)	Na _{0,960} (AlO ₂)(SiO ₂) _{15,5}
	26,0	MTA KKKI (BFN 06/03)	(NH ₄) _{0,668} Na _{0,006} (AlO ₂)(SiO ₂) _{26,0}
	29,7	MTA KKKI (BFN 03/15)	(NH ₄) _{0,842} Na _{0,058} (AlO ₂)(SiO ₂) _{29,7}
Mordenit	6,7	Süd-Chemie AG	(NH ₄) _{0,990} Na _{0,010} (AlO ₂)(SiO ₂) _{6,70}
	6,8	UOP (LZ-M6)	(NH ₄) _{0,962} Na _{0,037} (AlO ₂)(SiO ₂) _{6,80}
	8,9	UOP (LZ-M8)	(NH ₄) _{0,907} Na _{0,02} (AlO ₂)(SiO ₂) _{8,90}
	10,0	PQ Co. (CBV-21A)	Na _{0,913} (AlO ₂)(SiO ₂) _{10,0}
Y-zeolit	2,5	Linde Co. (LZ-Y62)	Na _{1,00} (AlO ₂)(SiO ₂) _{2,50}
	2,9	Linde Co. (LZ-Y82, ultrastabilizált)	(NH ₄) _{0,528} Na _{0,031} (AlO ₂)(SiO ₂) _{2,90}
	2,5	Grace-Davison GmbH	(NH ₄) _{0,700} Na _{0,300} (AlO ₂)(SiO ₂) _{2,50}
	5,2	MTA KKKI, (D1Y, dezaluminált) ^c	(NH ₄) _{0,673} Na _{0,230} (AlO ₂)(SiO ₂) _{5,20}
	10,4	MTA KKKI, (D2Y, dezaluminált) ^c	(NH ₄) _{0,828} Na _{0,065} (AlO ₂)(SiO ₂) _{10,4}
	16,9	MTA KKKI, (D3Y, dezaluminált) ^c	(NH ₄) _{0,985} Na _{0,015} (AlO ₂)(SiO ₂) _{16,9}
Ferrierit	10,0	PQ Co. (CP914C)	(NH ₄) _{0,590} Na _{0,011} (AlO ₂)(SiO ₂) _{10,0}
	28,0	PQ Co. (CP914)	(NH ₄) _{0,727} Na _{0,010} (AlO ₂)(SiO ₂) _{28,0}
β-zeolit	12,5	PQ Co. (CP841E)	H _{0,995} Na _{0,005} (AlO ₂)(SiO ₂) _{12,5}
	17,8	MTA KKKI ([Al,B]β-zeolit) ^d	(NH ₄) _{0,983} Na _{0,016} (AlO ₂) _{0,727} (BO ₂) _{0,273} (SiO ₂) _{13,0}
MCM-22	13,1	MTA KKKI (Al]MCM-22)	(NH ₄) _{0,948} Na _{0,009} (AlO ₂)(SiO ₂) _{13,1}
	~800	MTA KKKI ([Fe,Al]MCM-22) ^e	(NH ₄) _{0,750} Na _{0,025} (FeO ₂) _{0,975} (AlO ₂) _{0,025} (SiO ₂) _{20,0}

^a A teljes alumíniumtartalomból számolt Si/Al arány. ^b Kémiai analízisből meghatározott összetétel.

^c Y-zeolitból (Grace-Davison GmbH) kémiai dezaluminálással ((NH₄)₂[SiF₆]-os kezeléssel) előállított minták [195,196]. ^d Izomorf szubsztitúcióval előállított börtartalmú zeolit. ^e Izomorf szubsztitúcióval előállított vastartalmú zeolit.

H-zeolitok előállítása

A különféle zeolitok savas, ún. H-formáját az ammónium-forma (NH_4^+ -zeolit) termikus bontásával állítottuk elő. Az ammónium-formát, amennyiben nem állt rendelkezésre, az Na-forma folyadékfázisú ioncseréjével állítottuk elő. A zeolitot szobahőmérsékleten, keverés közben kb. 3 órán át 0,5-2,0 mólos NH_4Cl vagy NH_4NO_3 oldattal érintkeztettük, majd szűrést és mosást követően 393 K-en megszáritottuk. Az ioncserélő kezelést 2-3-szor megismételtük. Az ioncserével kapott ammónium-forma termikus bontásához a mintát O_2 -áramban $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ felfűtési sebességgel 773 K-re fűtöttük és legalább 1 órán át ezen a hőmérsékleten tartottuk. A termikus bontás során ammónia felszabadulása közben a zeolit H-formája keletkezik (NH_4^+ -zeolit $\rightarrow$ H^+ -zeolit + $\text{NH}_3(\text{g})$).

Átmenetifémmel módosított zeolitok előállítása

A különféle átmenetifém-tartalmú zeolitkatalizátorokat folyadékfázisú ioncserével, szilárdfázisú reakcióval, illetve impregnálással állítottuk elő.

Platinatartalmú zeolitkatalizátorokat $(\text{NH}_3)_4\text{PtCl}_2$ oldatos ioncserével, illetve H_2PtCl_6 oldattal végzett impregnálással állítottunk elő. Az ioncserét folyamatos keverés és reflux alkalmazása mellett 333-353 K hőmérsékleten hajtottuk végre oly módon, hogy a zeolitot (H-forma) grammonként 10 ml, számított mennyiségű platinát tartalmazó $(\text{NH}_3)_4\text{PtCl}_2$ oldattal 12 órán át érintkeztettük. Ezt követően a szuszpenziót leszűrtük, majd a szilárd anyagot desztillált vízzel mostuk. Az impregnált minták előállításához $23 \times 10^{20} \text{ Pt atom} \cdot \text{dm}^{-3}$ tartalmú H_2PtCl_6 oldatot használtunk. A zeolit port először 773 K hőmérsékleten egy éjszakán át kalcináltuk, majd szobahőmérsékleten a kívánt Pt tartalom eléréséhez szükséges, számított mennyiségű impregnáló oldattal érintkeztettük. A szuszpenzióból a vizet 383 K-en folyamatos keverés közben lassan elpárologtattuk. A beszárított, impregnált mintát őrléssel tovább homogenizáltuk. Végül az így kapott Pt tartalmú mintákat 373 K-en megszáritottuk, majd $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ felfűtési sebességgel 773 K-re fűtöttük és ezen a hőmérsékleten 3 órán át kalcináltuk.

A palládium-tartalmú zeolit mintákat az impregnálással előállított platinatartalmú mintákhoz hasonló módon készítettük. A palládium beviteléhez a zeolitot a kívánt Pd tartalom eléréséhez szükséges, számított mennyiségű $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ oldattal érintkeztettük, majd szárítás után az anyagot O_2 -áramban 623 K-en 4 órán át kezeltük.

Indium-tartalmú zeolitokat szilárd fázisú reakcióval állítottunk elő. A H-zeolitot a kívánt In tartalom eléréséhez szükséges mennyiségű In_2O_3 porral kevertünk össze és a keveréket intenzív őrléssel mozsárban homogenizáltuk. Az így kapott $\text{In}_2\text{O}_3/\text{H-zeolit}$

keveréket H_2 -áramban $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ felfűtési sebességgel 773 K hőmérsékletre fűtöttük és egy órán át ezen a hőmérsékleten tartottuk. Mivel ekkor a szilárd fázisú reakció H_2 jelenlétében redukzív körülmények között megy végbe, és az indium túlnyomó részt In^+ kationként ioncsere pozícióba kerül a zeolitba, ezt az eljárást redukzív szilárdfázisú ioncserének is nevezik. Az előkezelés végén a H_2 áramot hélium áramra váltva a mintát szobahőmérsékletre hűtöttük, végül O_2 -áramban ismételt felfűtve 673 K -en oxidáltuk, amely során az In^+ kationok InO^+ kationokká oxidálódtak (lásd később).

Kobalttartalmú zeolitokat kétféleképpen, folyadékfázisú ioncserével és szilárdfázisú reakcióval állítottunk elő. A folyadékfázisú ioncsere során 10 g zeolitot 500 cm^3 $0,1 \text{ M}$ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ oldattal érintkeztettünk és a szuszpenziót 343 K -en reflux alkalmazása közben 6 órán át kevertük. Ezt követően a szilárd anyagot szűréssel elválasztottuk, desztillált vízzel mostuk, és szárítószekrényben 383 K -en megszáritottuk. A szilárdfázisú reakcióhoz a H-zeolitot a kívánt kobalttartalom eléréséhez szükséges mennyiségű $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ porral intenzív együttes őrlés közben mozsárban összekevertük, majd a keveréket $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ felfűtési sebességgel He-áramban 823 K -re fűtöttük és 2 órán át ezen a hőmérsékleten tartottuk. A folyadékfázisú ioncserével bevitt kobalt túlnyomórészt ioncsere pozícióba kerül a zeolitba, míg az utóbbi szilárdfázisú reakcióban főként oxid formában került a mintába (lásd később).

4.2. Katalizátorok fizikai-kémiai tulajdonságainak jellemzése

4.2.1. Kémiai összetétel, fajlagos felület, és kristályszerkezet

Az előállított katalizátor minták kémiai összetételét hidrogén fluoridos feltárás után atomabszorpciós spektrometriás (AAS) módszerrel határoztuk meg. A feltárással kapott oldatból meghatároztuk a minta alumínium- (Al_2O_3), és nátriumtartalmát (Na_2O), míg a szilíciumtartalmát (SiO_2) az előbbiek mennyiségét a bemért minta tömegéből levonva kaptuk meg. A zeolit módosításakor bevitt egyéb fémek (Pt, Pd, In, Co) koncentrációját ugyancsak feltárás után, AAS módszerrel határoztuk meg.

A minták röntgendiffrakciós (XRD) spektrumát grafit monokromátorral felszerelt Phillips PW 1810/1870 típusú diffraktométerrel vettük fel. A mérésekhez $\text{Cu K}\alpha$ sugárzást használtunk. A diffraktogramokból egyrészt a zeolitszerkezetben a különféle módosítások hatására esetleg bekövetkező károsodásra következtettünk, másrészt a platinatartalmú

mintáknál a redukció során kialakuló Pt fázis átlagos szemcseméretét határoztuk meg. Ez utóbbinál a katalizátort *in situ* kezeltük elő H_2 -áramban 723 K-en 1 órán át, majd a minta diffraktogramját szobahőmérsékleten vettük fel. A Pt fémszemcsék átlagos szemcseméretét a $2\Theta = 39,8^\circ$ -nál jelentkező Pt[111] reflexiós csúcs félértékszélességéből becsültük a Scherrer egyenlet segítségével.

4.2.2. Savassági jellemzők

Ioncsere kapacitás meghatározása

A zeolitváz alumínium tartalmát (Al_F), s ezzel azonosnak tekinthető lehetséges Brönsted-sav centrum koncentrációt az ioncsere kapacitás mérésével határoztuk meg. A zeolit folyadékfázisú ioncserével előállított NH_4^+ -formáját N_2 -áramban $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ felfűtési sebességgel 923 K-re fűtöttük, miközben a fejlődő ammóniát desztillált vízben abszorbeáltattuk. Az oldat pH-értékét 5,5 és 6,0 között tartottuk oly módon, hogy az abszorbeált ammóniát automatikus titráló készülék segítségével 0,1M HCl oldattal titráltuk. Az ioncsere kapacitást a 453 és 923 K között fejlődött ammónia mennyiségével vettük azonosnak. A mérés eredménye a hőmérséklet-programozott ammónia felszabadulási (NH_3 -TPE) görbe a hőmérséklet függvényében, amelynek derivált görbéjéből, úgy, mint a hőmérséklet-programozott ammónia deszorpció (NH₃-TPD, lásd lentebb) görbéből, a Brönsted-sav centrumok sűrűség eloszlására lehet következtetni.

NH₃-TPD mérés

A H-zeolit minták NH₃-TPD görbéjét hővezetőképességi detektorral (TCD= thermal conductivity detector) felszerelt átáramlásos mikroreaktor alkalmazásával vettük fel. A detektor jelét ismert mennyiségű ammóniát tartalmazó adagokkal kalibráltuk. Az adatokat számítógépes adatgyűjtéssel rögzítettük. A 4 mm belső átmérőjű kvarc mikroreaktorba kb. 150 mg mintát helyeztünk, majd O_2 -áramban 773 K-en 1 órán át aktiváltuk. Ezt követően a mintát a reaktorrendszerhez kapcsolódó vákuumrendszerrel 773 K-en 30 percen át evakuáltuk, szobahőfokra hagytuk hűlni, majd 13,3 kPa nyomású NH_3 gázzal érintkeztettük. A gázfázisú és gyengén kötött ammóniát rendszerint 423 K-en végzett 30 perces evakuálással távolítottuk el, majd a mintát a TPD görbe felvételéhez He-áramban $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ felfűtési sebességgel 973 K-re fűtöttük. A reaktorból kilépő gázt az esetlegesen keletkező víz eltávolítására a TCD elé helyezett szárazjéggel hűtött csapdán vezettük át. A mintát 973 K-en

tartottuk mindaddig, amíg a görbe vissza nem tért az alapvonalra. A görbe alatti terület a deszorbeált ammónia mennyiségével arányos, míg az adott csúcsmaximumhoz tartozó hőmérséklet (ahol a deszorpciós sebesség maximális) több, más tényező mellett az ammóniát kötő savas hely saverősségétől függ. Fontos megjegyezni, hogy a NH_3 -TPE módszertől eltérően, a Brönsted- és a Lewis-sav helyeken kötött ammónia deszorpcióját is detektáljuk.

N_2 adszorpciós vizsgálatok

A Brönsted-sav centrumra jellemző O-H vegyértékrezgési sáv az IR spektrumban a nitrogén molekulával kölcsönhatásba lépve alacsonyabb hullámszámok felé tolódik el. Az eltolódás mértéke a Brönsted-sav centrum saverősségével arányos. A vizsgálatokat COLLECTOR II típusú tükörrendszerrel és magas hőmérsékletű és nagynyomású Diffúz Reflektancia Infravörös Furier-transzformációs Spektroszkópiás (DRIFTS) cellával (Spectra-Tech, Inc.) felszerelt Nicolet 5PC típusú spektrofotométerrel végeztük. A cella mintatartóját a zeolit finom porával töltöttük meg, majd a mintát 50% O_2/N_2 áramban $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ felfűtési sebességgel 773 K-re fűtöttük és 1 órán át ezen a hőmérsékleten tartva kezeltük elő. Ezt követően a mintát 773 K-en He-árammal 10 percig öblítettük, héliumban szobahőmérsékletre (293 K) hűtöttük és felvettük a spektrumát. A He-áramot ezután N_2 -áramra váltottuk, majd 5 perc öblítés után újabb spektrumot vettünk fel. Az aktivált zeolit abszorpciós spektrumát úgy kaptuk meg, hogy a héliumban felvett spektrumot az azonos körülmények között a cellába a minta helyére helyezett tükörrel héliumban felvett spektrumhoz arányítottuk ($A = \ln(I/I_0)$, ahol I a mintával, I_0 pedig a tükörrel felvett spektrum, míg A az abszorbancia értéke). Ugyanígy határoztuk meg a nitrogénnel kölcsönhatásban lévő zeolit spektrumát is. A nitrogénadszorpció okozta spektrális változásokat legjobban tükröző spektrumot a nitrogénben és héliumban felvett abszorbancia spektrumok különbségeként kaptuk. További spektrumokat vettünk fel nagyobb, 1 – 8 bar között szabályozott nitrogénnyomásokon is. A spektrumokat 2 cm^{-1} névleges felbontás mellett 512 spektrum átlagolásával vettük fel.

Hexánadszorpciós vizsgálatok

A hexánadszorpciós vizsgálatok célja lényegében megegyezett a fent ismertetett nitrogénadszorpciós vizsgálatokéval, azaz a hexánnal kölcsönhatásba lépő Brönsted-sav centrumhoz rendelhető O-H vegyértékrezgési sáv eltolódásából következtettünk a savcentrum erősségére. (A későbbiekben ugyanis a katalizátorok hexán átalakítási reakcióban mutatott katalitikus tulajdonságait vizsgáltuk.) A kísérleti berendezés és módszer megegyezett a nitrogénadszorpciós vizsgálatoknál ismertetettekkel, azzal a különbséggel, hogy az aktivált

zeolitot nem nitrogénnel, hanem 6,1% hexán/He elegyével érintkeztettük 298 K-en, illetve a hexán katalitikus átalakítási reakciójában alkalmazott 553 K hőmérsékleten is. A hexán/He elegy előállításához a hélium áramot gáztelítőben 273 K hőmérsékleten hexán gőzzel telítettük.

4.2.3. Átmenetifém-centrumok jellemzése

H₂-kemisorpció vizsgálatok

A platinatartalmú katalizátorokon a hidrogén kemisorpció vizsgálatokat Edwards 591 típusú Barocel nyomásmérővel felszerelt, üvegből készült, gázcirkuláltatásra és gázmennyiségek volumetrikus mérésére alkalmas készülékkel végeztük. A mérésekhez 3 g katalizátort helyeztünk a rendszerhez kapcsolt kvarc mérőedénybe. A katalizátort először atmoszférikus O₂-áramban 723 K hőmérsékleten kezeltük, majd ugyan ezen a hőmérsékleten evakuáltunk és szobahőfokra hűtöttünk. Ezt követően a katalizátort hidrogénnel redukáltuk: kb. 26,7 kPa hidrogént engedtünk az evakuált recirkulációs rendszerbe. A hidrogént a kvarc mérőedényen és az utána elhelyezkedő cseppfolyós nitrogénnel hűtött csapdán keresztül folyamatosan cirkuláltattunk, majd a katalizátort 10 K·min⁻¹ felfűtési sebességgel 723 K-re fűtöttük, miközben a redukációs folyamatban keletkező vizet a cseppfolyós nitrogénnel hűtött csapdával összegyűjtöttük. A hidrogénfogyást mértük. Amikor már nem volt további hidrogénfogyás, a rendszerből a hidrogént evakuálással eltávolítottuk. A csapdában összegyűlt víz mennyiségét volumetrikusan meghatároztuk. A hidrogénfogyásból a Pt redukció mértékére, a keletkezett víz mennyiségéből pedig az oxidált mintában a platinához kötődő, redukálással eltávolítható oxigén mennyiségére következtettünk.

Az erősen kötött (kemisorbeált) H₂ mennyiségének meghatározásához az úgynevezett kettős izoterma módszert használtuk. A fentiek szerint redukált mintát 723 K-en evakuáltuk, majd az első H₂-adszorpció izoterma felvételéhez 298 vagy 473 K-re hűtöttük. Az izoterma felvétele után a mintát az adszorpciónál alkalmazott a hőmérsékleten 30 percig evakuáltuk, majd ugyanolyan módon felvettük a második H₂-adszorpció izotermát is. Az evakuálással el nem távolítható, erősen kötött H₂ mennyiségét a két egymást követő mérésből meghatározott hidrogénfelvétel különbségeként határoztuk meg, és a katalizátor platinatartalmához arányítottuk (H/Pt arány). Ez utóbbi érték lényegében a hidrogén kemisorpcióval meghatározott fémdiszperzitás.

Hőmérséklet-programozott redukció hidrogénben (H_2 -TPR)

A platinatartalmú mintákon a H_2 -TPR méréseket ugyanabban a készülékben hajtottuk végre, mint a fentiekben ismertetett NH_3 -TPD vizsgálatokat. A mérés előtt a mintát O_2 -áramban 723 K-en kezeltük elő, majd az előkezelés hőmérsékletén evakuáltuk és szobahőmérsékletre hűtöttük. Bizonyos esetekben az oxigénes előkezelés után a mintát 10% H_2/N_2 áramban 723 K-en redukáltuk, majd ugyanezen a hőmérsékleten, vagy alacsonyabb hőmérsékletre (523 K vagy szobahőmérséklet) hűtve N_2 -árammal öblítettük. Az előkezelt katalizátort $30\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ 10% H_2/N_2 gázeleggyel érintkeztettük és $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ felfűtési sebességgel 973 K-re fűtöttük. A reaktorból kilépő gázt szárazjéggel hűtött csapdán és TCD-n vezettük át, miközben a detektor jelét számítógéppel gyűjtöttük.

A kobalt- és/vagy indium-tartalmú mintákon hasonlóan végeztük el a H_2 -TPR méréseket, kivéve, hogy az előkezelést O_2 -áramban 773 K-en hajtottuk végre, majd a mintát ezen a hőmérsékleten N_2 -árammal öblítettük és szobahőfokra hűtöttük. Ezt követően az előkezelt katalizátort $30\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ 10% H_2/N_2 gázeleggyel érintkeztettük és $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ felfűtési sebességgel 1073 K-re fűtöttük.

A redukcióban fogyott hidrogén mennyiségét a H_2 -TPR görbe alatti területből számítottuk ki az ismert mennyiségű CuO redukálásával korábban meghatározott kalibrációs érték segítségével, majd a katalizátor fémtartalmára vonatkoztattuk. Az így kapott H/fématom arányból a redukcióban bekövetkező átlagos oxidációs állapot változásra következtettünk.

Hőmérséklet-programozott oxidáció (TPO)

Az indium-tartalmú zeolitokban kialakult indium centrumok oxidálhatóságát vizsgáltuk oxigénnel (O_2 -TPO) és nitrogén-monoxiddal (NO-TPO). A TPO méréseket a fenti TPR mérésekhez hasonló módon végeztük. A mintát egy 4 mm belső átmérőjű kvarc reaktorba helyeztük és H_2 -áramban 773 K-en redukáltuk, majd ezen a hőmérsékleten He-árammal öblítettük és szobahőmérsékletre hűtöttük. Az O_2 -TPO mérésnél a He-áramot 10% O_2/He áramra, míg az NO-TPO mérésnél 3% NO/He áramra váltottuk, majd a mintát $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ felfűtési sebességgel 773 K-re fűtöttük. A reaktorból kilépő gázáramot on-line tömegspektrometriás módszerrel analizáltuk. Az O_2 -TPO mérésnél az O_2 fogyási sebességét, míg az NO-TPO mérésnél az NO redukációjában keletkező N_2O és N_2 keletkezési sebességét ábrázoltuk a hőmérséklet függvényében.

Az adszorbeált CO in situ DRIFT spektroszkópiai vizsgálata

A különböző állapotú fémcentrumokon adszorbeált szén-monoxid az infravörös spektrumban az adott fémcentrumra jellemző karbonil sávot ad, ezért a CO adszorpció vizsgálat a fémtartalmú katalizátorok jellemzésére kiválóan alkalmas módszer. A platinatartalmú zeolitkatalizátoron adszorbeált CO spektrumát a nitrogén-adszorpció vizsgálatoknál (4.2.2.) használt készülékkel mértük. A mintát 50% O₂/N₂ gázáramban 10 K·min⁻¹ felfűtési sebességgel 723 K-re fűtöttük és 1 órán át ezen a hőmérsékleten tartottuk, majd He-árammal átöblítettük és szobahőmérsékletre hűtöttük (oxidált minta). Ezt követően a katalizátort 293 K-en 1 percig 3% CO/He áramával érintkeztettük, majd a cella gázteréből a szén-monoxidot 5 perces héliumos öblítéssel eltávolítottuk és felvettük a minta spektrumát. Amikor a szén-monoxidos kezelés oxidált katalizátorra gyakorolt hatását *in situ* vizsgáltuk, a mintát 3% CO/He áramban 10 K·min⁻¹ felfűtési sebességgel a kívánt hőmérsékletre (373-673 K) fűtöttük, 5 perc hőmérsékleten tartás után szobahőmérsékletre hűtöttük, majd 5 perces héliumos öblítést követően vettük fel a minta spektrumát.

A redukált katalizátort a fenti módon oxidált mintából állítottuk elő úgy, hogy a He-áramot a kívánt hőmérsékleten (373-823 K) 30 percre H₂-áramra váltottuk. A hidrogénes redukálást követően a mintát héliummal 723 K-en átöblítettük, majd szobahőmérsékletre hűtöttük. Ezután a CO adszorpciót ugyan úgy hajtottuk végre, mint az oxidált mintánál. A spektrumok felvételénél minden esetben az aktivált (oxidált vagy redukált) minta szobahőmérsékleten felvett spektrumát használtuk háttér spektrumnak a különbség spektrumok meghatározásához. A spektrumokat 2 cm⁻¹ névleges felbontással, 512 spektrum átlagolásával kaptuk.

Röntgen fotoelektron spektroszkópiai (XPS) vizsgálatok

A kobalt- és/vagy indium-tartalmú zeolitkatalizátorokban kialakult különféle kobalt és indium képződményeket XPS módszerrel azonosítottuk. A méréseket Omicron Nanotechnology GmbH által gyártott többfunkciós készüléken hajtottuk végre. A rendszer kettős Mg/Al röntgenforrással és rögzített analizátor transzmissziós (FAT) üzemmódban működő hemiszférikus EA 125 típusú analizátorral volt felszerelve. A katalizátor mintákat az XPS mérés előtt *ex situ*, O₂-áramban, 773 K-en 1 órán át kezeltük elő. A spektrumok felvétele előtt az előkezelt katalizátor porából préselt lapkát *in situ*, 673 K-en 1 órán át kezeltük vákuumban, majd szobahőmérsékletre hűtöttük. A spektrumokat 30 eV energiánál vettük fel, miközben az Al K α röntgenforrást 150W és 15 kV értéken működtettük. Az analizáló

kamrában a nyomás 1×10^{-9} mbar alatt volt. A Co 2p, In 3d, O 1s, C 1s, Si 2p, Si 2s, és az Al 2p szinteknek megfelelő spektrális tartományokban mértünk. A BE (kötési energia, BE= binding energy) referencia érték a $\text{Si}_{2p} = 102,9$ eV érték volt [197,198]. Az adatok feldolgozását Casa XPS programmal (Casa Softwear Ltd., UK) végeztük.

4.3. Katalitikus tulajdonságok jellemzése

Hexán konverziója savas zeolitokon

A H-zeolit porából préssel, aprítással és szitálással 0,25 – 0,50 mm szemcseméretű frakciót állítottunk elő, amelyből a minta katalitikus aktivitásától függően 10 – 500 mg-ot töltöttünk a 4 mm belső átmérőjű kvarc reaktorba. A mintát O_2 -áramban $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ felfűtési sebességgel 773 K-re fűtöttük, és kb. 16 órán át ezen a hőmérsékleten tartottuk, végül 10 perces héliumos öblítés után ugyancsak He-áramban 553 K-re hűtöttük. A katalitikus mérés indításakor a He-áramot 6,1 kPa hexán/He-áramra váltottuk, amit úgy állítottunk elő, hogy a héliumot gáztelítőben 273 K-en hexán gőzével telítettük. Az egységnyi tömegű katalizátorra, egységnyi idő alatt betáplált hexán mennyiségét ($F/W, \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), azaz a térsebességet úgy állítottuk be, hogy kb. 20% alatti hexán konverziót kapjunk. A termékelegyet Petrocol DH kapilláris kolonnával és lángionizációs detektorral (FID= flame ionization detector) felszerelt on-line gázkromatográffal (GC) elemeztük. Az első mintát 5 perc reakcióidő után vettük, majd a katalizátorfáradás nyomon követésére 15 percenként további mintákat vettünk. A hexán konverziót (X) a reaktorból kilépő gázelegyben megjelenő termékek koncentrációjából számítottuk az alábbi egyenlet szerint:

$$X = (1/6) \sum_{j=1}^6 j x_j \quad (14)$$

ahol j és x_i az i -edik termékkomponens szénatom-száma és móltörtje a termékben. Mivel a savas zeolitok katalitikus aktivitása a reakcióidő előrehaladásával rendszerint jelentősen csökken, ezért az aktivitások megfelelő összehasonlításához a reakcióidő függvényében felvett konverziós görbe nulla reakcióidőre extrapolálásával meghatároztuk az X_0 kezdeti konverziós értékeket [82]. Feltételezve, hogy a reakció hexánra elsőrendű (lásd később), a k' látszólagos sebességi állandót a $-\ln(1-X_0)$ vs. τ egyenes meredekségeként kaptuk meg, ahol τ a téridőt ($W/F, \text{g}_{\text{kat}} \cdot \text{s} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$) jelenti.

Hexán hidrokonzverziója bifunkciós Pt,H-zeolitokon

A hexán hidrokonzverzióját az előbb leírt katalitikus berendezésben vizsgáltuk. A reaktorba 10 – 50 mg, 0,25 – 0,50 mm szemcseméretű platinatartalmú zeolitot helyeztünk, majd *in situ* oxidáltuk vagy redukáltuk. Az oxidált minta előállításához a katalizátort O₂-áramban 723 K hőmérsékleten 1 órán át előkezeltük, végül ezen a hőmérsékleten 10 percen keresztül He-árammal átöblítettük. A különböző hőmérsékleteken redukált mintákat az oxidált minta redukálásával állítottuk elő oly módon, hogy a katalizátort a kívánt hőmérsékleten H₂-áramban 1 órán át redukáltuk. Az oxidált vagy redukált mintát He-ban, illetve H₂-ben a reakció hőmérsékletére, 523 K-re hűtöttük. A katalitikus mérés indításakor a He vagy H₂-áramot 6,1 % hexán/H₂-áramra váltottuk. A reaktáns térsebességét úgy szabályoztuk, hogy 10 – 20 % hexán konverziót kapjunk. A termékelegyet ugyanúgy analizáltuk, mint a fenti savas zeolitokon végzett katalitikus kísérletekben.

Nitrogén-monoxid szelektív katalitikus redukciója (NO-SCR) metánnal

Az NO-SCR reakciót az előbb bemutatott katalitikus rendszerben vizsgáltuk. A reaktorba kb. 100 mg, 0,25 – 0,50 mm szemcseméretű katalizátort helyeztünk, amit 10%O₂/He áramban 823 K hőmérsékleten 1 órát kezeltünk, héliummal átöblítettünk, és végül 573 K-re hűtöttünk. A reakció elindításához a He-áramot 4000 ppm NO/4000 ppm CH₄/2% O₂/He áramra (a továbbiakban NO/CH₄/O₂ elegy) váltottuk, amelyet 100 cm³·min⁻¹ sebességgel áramoltatunk át a katalizátorágyon. Ez a betáplálási sebesség (a katalizátor kb. 0,5 g·cm⁻³ térfogati sűrűségét figyelembe véve) hozzávetőlegesen 30.000 h⁻¹ óránkénti gáz térsebességnek (GHSV= Gas Hourly Space Velocity) felel meg. A téridő változásának hatását a katalitikus konverzióra és a termékszelektivitásokra a GHSV értékének 60.000 és 6.000 h⁻¹ tartományában vizsgáltuk 573 és 823 K között. A reaktorból kilépő gázelegyet on-line tömegspektrométerrel (MS, VG ProLab, Thermo Fischer Scientific) analizáltuk. Az egyes komponensek koncentrációját a termékelegyen a készülékhez tartozó kvantitatív analízis szoftver (GasWorks) segítségével egyidejűleg és folyamatosan mértük. A mérés előtt a készüléket ismert összetételű gázelegyekkel kalibráltuk.

Az NO és a metán konverziót (X_{NO} és X_{CH_4}) az alábbi képletekkel számítottuk:

$$X_{\text{NO}} = \frac{[\text{NO}]^0 - [\text{NO}]}{[\text{NO}]^0} \cdot 100\% \quad (15)$$

$$X_{CH_4} = \frac{[CH_4]^0 - [CH_4]}{[CH_4]^0} \cdot 100\% \quad (16)$$

A képletekben az $[NO]^0$ és $[CH_4]^0$ az NO és CH_4 koncentrációja a reaktáns elegyben, míg $[NO]$ és $[CH_4]$ ugyanezek koncentrációja a termékelegyben.

A nitrogén termék koncentrációjának meghatározása az $m/z=28$ jelből a lehetséges CO termék ($m/z=28$) miatt bizonytalan, ezért az NO konverzió (X_{NO}) azt a részét, amiből a kívánt N₂ termék keletkezett (X_{NO→N₂}), az alábbi képlettel számítottuk:

$$X_{NO \rightarrow N_2} = \frac{[NO]^0 - [NO] - [NO_2] - 2[N_2O]}{[NO]^0} \cdot 100\% \quad (17)$$

Az egyenlet számlálója a nitrogén mérlegből számított N₂ koncentráció. Az $[NO_2]$ és $[N_2O]$ az NO-ból estelegesen képződő NO₂ és N₂O koncentrációját jelenti a termékelegyben. N₂O terméket rendszerint nem, vagy csak nyomnyi mennyiségben tudtunk kimutatni. Az $m/z=28$ jelből számított koncentráció és a fenti, számítással meghatározott N₂ koncentráció maximálisan ±5% eltérést mutatott, ami arra utal, hogy az alkalmazott nagy O₂ felesleg mellett CO nem, vagy csak elhanyagolható mennyiségben keletkezhetett a reakcióban.

A (11) egyenlet alapján az NO-SCR reakcióban fogyott metánra a konverziót az alábbi egyenlettel számítottuk:

$$X_{CH_4/SCR} = X_{NO \rightarrow N_2} / 2 \quad (18)$$

A (15) – (18) egyenletek alapján az N₂- és CH₄-szelektivitás az alábbi (19), illetve (20) egyenlettel adható meg:

$$S_{N_2} = X_{NO \rightarrow N_2} / X_{NO} \quad (19)$$

$$S_{CH_4/SCR} = X_{CH_4/SCR} / X_{CH_4} \quad (20)$$

Az NO-SCR reakción kívül az NO (13) egyenlet szerinti katalitikus oxidációját is vizsgáltuk oxigénnel (NO-COX reakció). A reakcióban az NO konverziót az alábbi képlettel számoltuk:

$$X_{NO \rightarrow NO_2} = \frac{[NO_2]}{[NO]^0} \cdot 100\% \quad (21)$$

Az NO-COX reakciót ugyanúgy hajtottuk végre, mint a fentiekben ismertetett NO-SCR reakciót, kivéve, hogy a reaktáns elegy metánt nem tartalmazott (4000 ppm NO/2% O₂/He, a továbbiakban: NO/O₂ elegy).

4.4. Operando DRIFT spektroszkópiai vizsgálatok

Hexán konverzió bifunkciós Pt/H-zeolit katalizátorokon

Az operando DRIFT spektroszkópiai vizsgálatokat a nitrogénadszorpció vizsgálatoknál (4.2.2.) használt készülékkel végeztük. A DRIFTS reaktorcellába helyezett katalizátor mintát először O₂-áramban 723 K hőmérsékleten 1 órán át előkezeltük, ezt követően 10 percen keresztül He-árammal átöblítettük, majd 723 K-en H₂-áramban 1 órán át redukáltuk. A minta hőmérsékletét 523 K-re csökkentettük és H₂-áramban felvettük az aktivált katalizátor por spektrumát. A katalitikus mérés elindításához a H₂-áramot 6,1 % hexán/H₂-áramra váltottuk és 5 perc elteltével ismét felvettük a minta spektrumát. További spektrumokat vettünk fel 15 percenként 95 percen keresztül, majd a mintát 523 K-en H₂-árammal átöblítettük és ismét felvettük a (használt) katalizátor spektrumát. Végül a mintát He-árammal 523 K-en átöblítettük, szobahőmérsékletre hűtöttük és a fentiekben (4.2.3.) ismertetett módon CO adszorpciót hajtottunk végre a Pt állapotának tanulmányozására.

NO-SCR és NO-COX reakció Co- és/vagy In-tartalmú zeolitkatalizátorokon

A reaktánsok elegyének (NO/CH₄/O₂, ill. NO/O₂) és reakciótermékeik adszorpciójából kapott felületi képződményeket tanulmányoztuk a fentiekben ismertetett DRIFT spektroszkópiai módszerrel. A DRIFTS reaktorcellában alkalmazott aktiválási és reakciókörülmények (hőmérséklet, reaktáns koncentrációk, és térsűrűség) megegyeztek a katalitikus reaktorkísérleteknél alkalmazottakkal (lásd 4.3.). Mielőtt az aktivált katalizátort a reaktáns eleggyel érintkeztettük volna, a kiválasztott reakcióhőmérsékleteken, He-áramban felvettük a katalizátorpor spektrumát, amit azután kivontunk a reaktáns eleggyel érintkező katalizátor megfelelő spektrumából. Az így kapott különbségspektrum a keletkező felületi képződményekre és a gázfázisra jellemző sávok (pozitív sávok) mellett a kölcsönhatásban módosult vagy átalakult felületi képződményekre jellemző sávokat (negatív sávok) mutatja. Mivel a gázfázis hozzájárulása a spektrumhoz rendszerint elhanyagolható, ezért a kapott különbségspektrumok a katalizátor felületén adszorbeált képződményekre jellemzőek. A reaktorcellából kilépő gázáramot a katalitikus kísérleteknél alkalmazott on-line MS

módszerrel (lásd 4.3.) analizáltuk. A felületi képződmények keletkezését és/vagy fogyását stacionárius állapotban a reakcióhőmérséklet függvényében, illetve a tranziens kísérletekben a CH_4 vagy az O_2 koncentrációjának hirtelen megváltoztatásával tanulmányoztuk. A mérőberendezéshez kiépített gázadagoló rendszer az $\text{NO}/\text{CH}_4/\text{O}_2$ és az NO/O_2 reaktáns elegyek közötti gyors átváltást teszi lehetővé oly módon, hogy az egyes komponensek koncentrációja a vivőgáz héliumban mindkét elegyben azonos legyen. A tapasztalatok szerint az átváltás után a rendszer kb. 4-8 perc alatt éri el az új állandósult állapotot, amire az MS jelintenzitásának stabilizálódásából következtethetünk.

5. EREDMÉNYEK és ÉRTÉKELESLŐK

5.1. H-zeolitok savassága és katalitikus tulajdonságai a hexán átalakítási reakcióban

5.1.1. Savas zeolitkatalizátorokkal végzett kísérletek eredményei

5.1.1.1. Savas zeolitkatalizátorok jellemzői

A különféle zeolitokból (lásd 1. táblázat) előállított H-zeolitok összetételét és NH_4^+ -ioncsere kapacitását az alábbi 2. táblázatban adjuk meg.

2. táblázat. H-zeolitok összetétele és NH_4^+ -ioncsere kapacitása.

H-Zeolit	Si/Al _{tot.}	Na ₂ O, m/m%	Al _{tot.} ^a , mmol/g	NH ₄ ⁺ i.cs. kap. ^b , mmol/g
H-ZSM-5(15)	15,0	0,05	1,04	0,48
H-ZSM-5(15,5)	15,5	0,01	0,99	0,95
H-ZSM-5(26)	26,0	0,01	0,62	0,41
H-MOR(6,8)	6,8	0,2	2,06	2,05
H-MOR(8,9)	8,9	0,1	1,69	1,53
H-MOR(10)	10,0	0,1	1,52	1,36
H,Na-Y(2,5)	2,5	4,2	4,77	2,52
H-D1Y(5,2)	5,2	1,9	2,69	1,75
H-D2Y(10,4)	10,4	0,3	1,46	1,19
H-USY(2,9)	2,9	0,46	4,29	1,54
H-β(12,5)	12,5	<0,01	1,21	0,71
H-[Al,B]β(17,8)	17,8	0,04	0,88(0,33) ^c	1,21
H-FER(10)	10	0,1	1,56	0,92
H-FER(28)	28	0,05	0,55	0,40
H-[Al]MCM-22(13,1)	13,1	0,04	1,19	1,09
H-[Fe]MCM-22(800)	800	0,16	0,02(0,81) ^c	-

^a Kémiai analízissel meghatározott Al-tartalom. ^b NH_4^+ -ioncsere kapacitás (Brönsted-sav centrumok koncentrációja). ^c Zárójelben a minta bór-, illetve vastartalma.

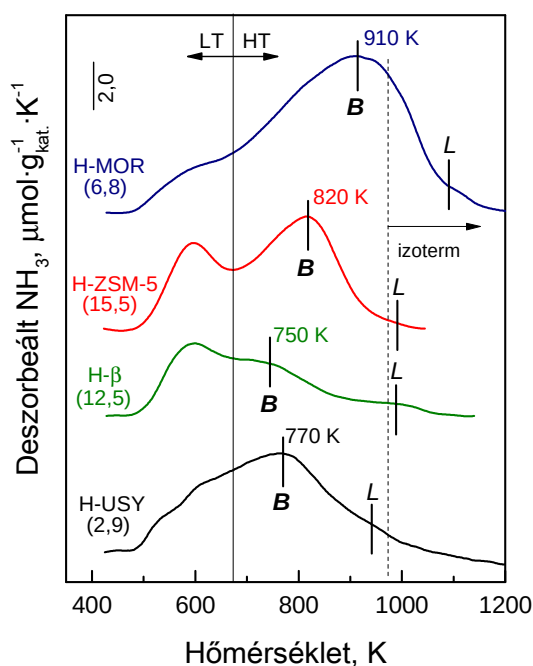
A H-zeolitokat az NH_4^+ -forma termikus bontásával állítjuk elő. Mivel a bontást rendszerint nem kíséri számottevő dehidroxileződés és a zeolitváz dezaluminálódása, az NH_4^+ -ioncsere kapacitás jó közelítéssel a zeolitban kialakuló Brönsted-sav centrumok koncentrációjával vehető azonosnak. Ugyanakkor a Brönsted-sav centrumok koncentrációja jelentős mértékben eltérhet a zeolit alumíniumtartalmától. Ennek egyik oka lehet, hogy a

zeolitváz negatív töltéseit kompenzáló (rendszerint nátrium) kationok közül nem mindet sikerül az ioncsere során NH_4^+ -kationra kicserélni (lásd a H,Na-Y(2,5) minta jelentős maradék nátriumtartalmát). A kis maradék nátriumtartalomnál (vagyis közel 100%-os ioncsere foknál) megfigyelhető jelentős eltérés azonban arra utal, hogy az alumíniumatomok csak egy része van a zeolitvázban, míg másik része a zeolitvázon kívül helyezkedik el. Ekkor gyaníthatóan vagy a zeolit szintézise során nem minden Al atom épült be a zeolitvázba, vagy valamilyen másodlagos módosítás révén jelentős mennyiségű alumínium lépett ki a vázból. Így például az ún. ultrastabilizált, azaz magas hőmérsékletű hidrotermális előkezeléssel előállított H-USY(2,9) minta jelentős mennyiségű vázon kívüli alumínium képződményt (szokásos jelölése: EFAl, „extra framework aluminum”) tartalmaz [39,199], amelyen Brönsted-sav centrumok nem tudnak kialakulni.

5.1.1.2. Brönsted-sav centrumok sűrűsége H-zeolitokban

NH_3 -TPD mérések

A különböző típusú H-zeolitok közül kiválasztott mintákon mért NH_3 -TPD görbéket a 3. ábrán mutatjuk be. A H-MOR, H-ZSM-5, és H- β zeoliton két jól elkülönülő, alacsony- és magas hőmérsékletű tartomány figyelhető meg, amelyek szokásos jelölése LT (low temperature, <673 K), ill. HT (high temperature, >673 K). E két tartomány a H-USY mintán jelentős mértékben átfed egymással.



3. ábra. A H-MOR(6,8), H-ZSM-5(15,5), H- β (12,5), és H-USY(2,9) zeolitokon mért NH_3 -TPD görbék. A mintákat 773 K-en O_2 -áramban kezeltük elő. Az NH_3 adszorpcióját követően a gyengén kötött ammóniát 423 K-en végzett evakuálással távolítottuk el. A TPD görbe felvételéhez a mintákat He-áramban $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ felfűtési sebességgel 973 K-re fűtöttük, majd az eredeti alapvonal eléréséig ezen a hőmérsékleten tartottuk. Az LT és HT az alacsony, illetve magas hőmérsékletű tartományt jelöli. Az erős Brönsted-sav, illetve Lewis-sav centrumokról deszorbeálódó NH_3 -hoz rendelhető deszorpciós csúcsot B-vel, illetve L-lel jelöltük.

Az LT és HT tartományban deszorbeálódó ammóniához rendelhető savas centrumok azonosítását az NH_3 -TPD méréssel párhuzamos infravörös spektroszkópiás vizsgálattal végeztük el [D4]. Eredményeink arra engedtek következtetni, hogy a HT tartományban megjelenő domináns csúcs a korábbi hozzárendelésnek megfelelően az erős Brönsted-sav centrumokról deszorbeálódó NH_3 -hoz (az NH_4^+ -kationok bomlásához) rendelhető, míg a magasabb hőmérsékletnél jelentkező kisebb komponens csúcs az erős Lewis-sav centrumokról végbemenő NH_3 deszorpcióhoz [50,200]. Ez utóbbi Lewis-sav centrumok dezaluminálódással keletkezett, feltehetően pozitív töltést hordozó EFAl (AlO^+) képződmények [37-39,199]. Az LT tartományban megjelenő deszorpció csúcsról megállapítottuk, hogy a H-MOR és H-ZSM-5 mintán az NH_4^+ -kationon, mint gyenge Lewis-sav centrumon kötött NH_3 deszorpciójából származik [D4]. Ugyanakkor a H- β zeolitnál ugyanez az alacsony hőmérsékletű csúcs főleg a β -zeolit sajátos vázszerkezetében előforduló koordinációs telítetlen Al-atomokhoz, mint gyenge Lewis-sav centrumokhoz kötött NH_3 deszorpciójához rendelhető [201]. A H-USY zeoliton az LT tartomány deszorpció csúcsainak azonosítása jelentős nehézségekbe ütközik amiatt, hogy az ultrastabilizáláskor többféle, egymástól eltérő saverősségű centrum alakul ki (lásd lentebb). Valószínű, hogy az LT tartományban kivehető erősen átfedő deszorpció csúcsok gyenge Lewis-, és Brönsted-sav centrumokon kötött NH_3 deszorpciójához egyaránt rendelhetők [202].

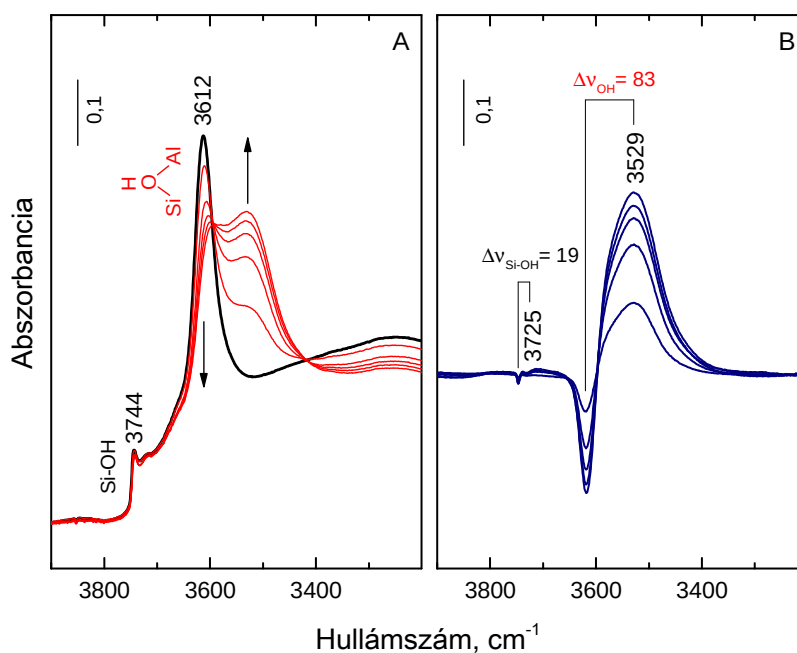
Az erős Brönsted-sav centrumokon kötött ammónia deszorpciójához rendelhető csúcs maximumának hőmérsékletéből arra következtethetünk (3. ábra), hogy a korábbi eredményekkel összhangban [53,203] a vizsgált H-zeolitok saverősségi sorrendje – az NH_3 -TPD módszerrel vizsgálva – H-MOR > H-ZSM-5 > H- β $\approx$ H-USY.

Nitrogénadszorpció mérések

A zeolit OH-csoportjai és egy nem protonálódó gyenge bázis (B) közötti hidrogénhidás kölcsönhatás abban nyilvánul meg, hogy az infravörös spektrumon a kölcsönhatásba lépő OH-csoport ν_{OH} sávjának intenzitása csökken, míg az $\text{OH}\cdots\text{B}$ adszorpció komplexre jellemző $\nu_{\text{OH}\cdots\text{B}}$ sáv az O-H kötés gyengülése miatt kisebb hullámszámok felé tolódva jelenik meg [70,204]. Továbbá az eltolódott sáv intenzitása az O-H kötés polarizálódása miatt megnövekszik és főleg a magas frekvenciájú $\nu_{\text{OH}\cdots\text{B}}$ és az alacsony frekvenciájú $\nu_{\text{O}\cdots\text{B}}$ rezgések anharmonikus csatolódása következtében ki is szélesedik. Ezek a jelenségek jól megfigyelhetők a gyenge bázis nitrogén adszorpciójakor a jelen munkában vizsgált savas zeolitokon is. A H-zeolitok adszorpció helyeinek borítottságát a nitrogénnyomás növelésével növelve az infravörös spektrumon az OH-csoportok eredeti ν_{OH}

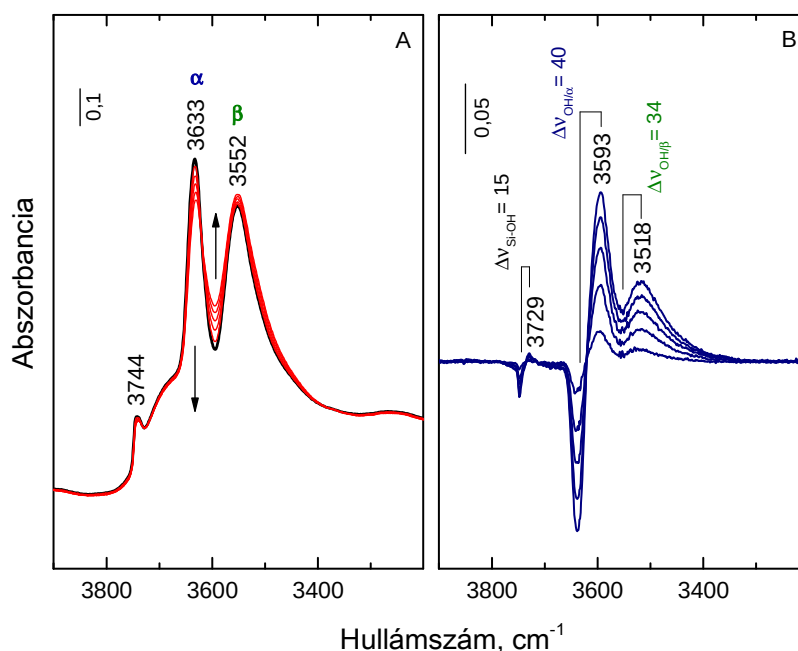
sávjainak intenzitása csökken, miközben alacsonyabb hullámszámok felé tolódva új, kiszélesedett és nagyobb intenzitású $\nu_{\text{OH}\cdots\text{N}_2}$ sávok jelennek meg (4-6. ábra).

A vizsgálattal meghatározhattuk a nitrogén által kiváltott sáveltolódás mértékét ($\Delta\nu_{\text{OH}}$), azaz a ν_{OH} és $\nu_{\text{OH}\cdots\text{N}_2}$ sáv frekvenciái közötti különbséget. A felvett spektrumokon azonban bizonyos esetekben nehéz az összes, a nitrogén adszorpciója miatt csökkenő és növekvő, egymással gyakran átfedő abszorpciós sávot megkülönböztetni (4A-6A. ábra). A sávok elkülönítését és azonosítását jelentős mértékben megkönnyíti, ha különbség spektrumok generálásával csak az adszorpcióval indukált spektrális változásokat vizsgáljuk (4B-6B. ábra). Ekkor az erodálódó ν_{OH} sávok negatív, míg a keletkező $\nu_{\text{OH}\cdots\text{N}_2}$ sávok pozitív sávként jelentkeznek a különbség spektrumon. A sávok megkülönböztetése viszonylag egyszerű, ha a H-zeolit spektrumának sáv szerkezete is egyszerű a ν_{OH} tartományban (H-ZSM-5), azonban bonyolult sáv szerkezetenél (H-USY) a jelentős átfedések miatt már nehézségekbe ütközhet.



4. ábra. A H-ZSM-5(15,5) zeolit DRIFT spektruma a ν_{OH} tartományban. **(A)** 298 K hőmérsékleten He-áramban, illetve 1, 2, 4, 6, és 8 bar N_2 egyensúlyi nyomáson felvett spektrumok. A lefelé mutató nyíl az N_2 adszorpció miatt erodálódó, savas OH-csoportokhoz rendelhető ν_{OH} sávot, míg a felfelé mutató nyíl a megfelelő eltolódott $\nu_{\text{OH}\cdots\text{N}_2}$ sávot mutatja. **(B)** Az N_2 nyomás alatt felvett spektrumokból a He-ban felvett spektrum levonása után kapott különbség spektrumok.

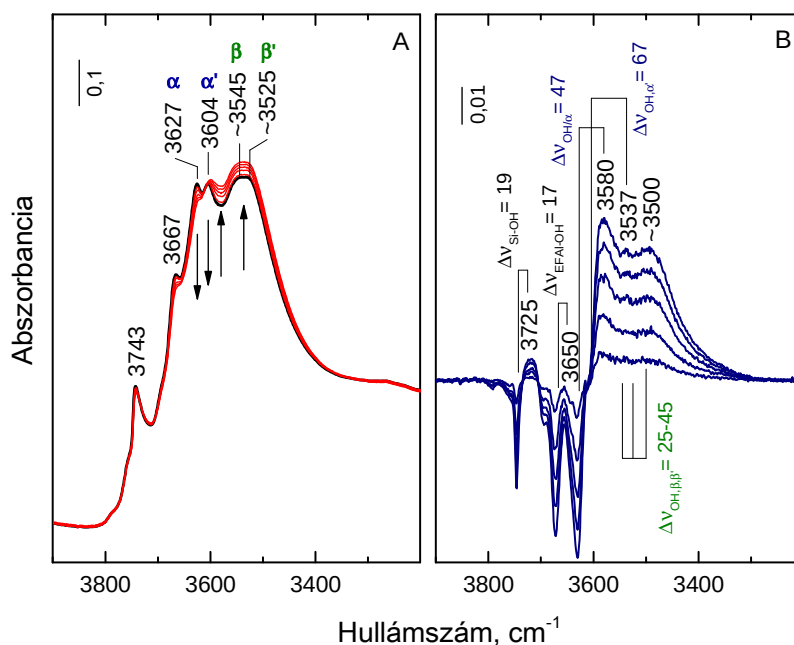
A H-ZSM-5 zeoliton a 3744 cm^{-1} -nél megjelenő karakterisztikus ν_{OH} sáv az úgynevezett terminális szilanol csoportokhoz, míg a 3612 cm^{-1} -nél megfigyelhető sáv a zeolitvázban az Al és Si atomok között hídszerkezetben elhelyezkedő OH-csoportokhoz rendelhető (4A. ábra) [40,205]. Ez utóbbiak a zeolit Brönsted-sav centrumai, ugyanis az aktivált (dehidratált) H-zeolitban a váz negatív töltését kompenzáló protonok a vázban lévő oxigén külső elektronburkába hatolnak, és így szerkezeti hidroxil-csoportok jönnek létre. Az igen gyengén savas szilanol csoportokhoz [40,205] rendelt ν_{OH} sáv nitrogénadszorpcióval kiváltott eltolódása viszonylag csekély, míg a sáveltolódás mértéke a hídszerkezetű hidroxil-csoportokra lényegesen nagyobb (4B. ábra). Ez utóbbi erős Brönsted-sav centrumoknál a $\nu_{\text{OH}\cdots\text{N}_2}$ sáv 3529 cm^{-1} -nél jelenik meg, ami az eredeti ν_{OH} frekvenciához képes 83 cm^{-1} eltolódásnak felel meg.



5. ábra. A H-D1Y(5,2) zeolit DRIFT spektruma a ν_{OH} tartományban. **(A)** 298 K hőmérsékleten He-áramban, illetve 1 – 8 bar N_2 egyensúlyi nyomáson felvett spektrumok, és **(B)** az N_2 -ben és He-ban felvett spektrumok különbségspektrumai. Az egyes spektrumok a 4. ábrán látható spektrumoknak felelnek meg.

A H-Y zeolitok spektruma a szerkezetből adódóan a ν_{OH} rezgések tartományában összetettebb, mint a fenti H-ZSM-5 zeolité. A spektrumban a szilanol csoportokhoz rendelhető sáv ($\sim 3745\text{ cm}^{-1}$) mellett legalább két karakterisztikus ν_{OH} sáv jelenik meg 3640 és 3545 cm^{-1} körül, amelyek az Y-zeolit szerkezetében lévő nagyobb α -, ill. kisebb β -üregekben elhelyezkedő hídszerkezetű OH-csoportokhoz rendelhetők [206]. Ezek a sávok a kémiai dezaluminálással előállított H-D1Y mintán 3633 , ill. 3552 cm^{-1} -nél jelentek meg (5A. ábra),

míg a nitrogénadszorpcióval kiváltott $\Delta\nu_{\text{OH}}$ sáveltolódás 40 (α -OH), ill. 34 cm^{-1} (β -OH) (5B. ábra). Hasonló eltolódásokat kaptunk a H,Na-Y zeoliton is azzal az eltéréssel, hogy a β -OH eltolódott sávja lényegesen kisebb intenzitással jelent meg, mint az előbbi H-D1Y zeoliton [D5,D6].



6. ábra. A H-USY(2,9) zeolit DRIFT spektruma a ν_{OH} tartományban. **(A)** 298 K hőmérsékleten He-áramban, illetve 1 – 8 bar N_2 egyensúlyi nyomáson felvett spektrumok, és **(B)** az N_2 -ben és He-ban felvett spektrumok különbségspektrumai. Az egyes spektrumok a 4. ábrán látható spektrumoknak felelnek meg.

A tapasztalatok szerint az ultrastabilizálással módosított Y-zeolitok spektrumán a ν_{OH} tartomány még inkább összetetté válik amiatt, hogy a hidas szerkezetű OH-csoportok egy része a zeolítvázból kilépett EFAl képződményekkel kölcsönhatásba kerül [39,199,207]. Lényegében ez látható a H-USY zeolit spektrumán is (6A. ábra). Az EFAl képződmények jelenlétére a 3667 cm^{-1} -nél megjelenő sávból következtethetünk, amely egyértelműen az EFAl-hoz kötődő OH-csoport karakterisztikus ν_{OH} sávjához rendelhető [39,199,207]. Az EFAl képződmények jelenlétében az α -OH és β -OH csoportok sávjai (3627 és $\sim 3545 \text{ cm}^{-1}$) mellett új sávok jelennek meg 3604 és $\sim 3525 \text{ cm}^{-1}$ -nél (6A. ábra). Ezek az új sávok kétségtelenül az EFAl hatása alatt lévő perturbált α -, illetve β -OH csoportokhoz (α' -, ill. β' -OH) rendelhetők [39,199,207]. Fontos megjegyezni, hogy a fenti H-D1Y minta előállításánál alkalmazott kémiai dezaluminálással (lásd 1. táblázat) bizonyíthatóan nem keletkezik

számottevő mennyiségű EFAl képződmény [195,196,207,D6], így az általuk perturbált OH-csoportokra jellemző ν_{OH} sávok sem jelenhetnek meg a spektrumban.

A H-USY zeolit spektrumában megjelenő ν_{OH} sávok hozzárendeléseinek ismeretében és az EFAl képződményeket nem tartalmazó H-D1Y zeoliton kapott eredmények figyelembevételével (lásd fent) a különféle OH-csoportokra kiszámíthatók a megfelelő $\Delta\nu_{\text{OH}}$ eltolódások (6B. ábra). A gyengén savas szilanolos OH-ra (3743 cm^{-1}) és EFAl-OH-ra (3667 cm^{-1}) a várakozásnak megfelelő csekély eltolódásokat kaptunk, míg az EFAl által nem perturbált α -OH csoportokra hasonló eltolódás figyelhető meg, mint a H-D1Y zeolit megfelelő OH-csoportjaira (v. ö. 5B. és 6B. ábrákat). Ugyanakkor lényegesen nagyobb eltolódás adódik az EFAl hatása alatti α' -OH csoportokra ($\Delta\nu_{\text{OH}/\alpha'} = 67\text{ cm}^{-1}$), ami új, erősebben savas centrumok kialakulására utal. Sajnos a sávok kiszélesedése és átfedése miatt a β -, és β' -OH csoportok eltolódott sávjai összeolvadva jelentkeznek, ezért a megfelelő eltolódások sem határozhatók meg pontosan, habár minden bizonnyal a $25 - 45\text{ cm}^{-1}$ tartományba kell esniük. A H-USY zeoliton ez az eltolódott sáv nagyobb intenzitással jelenik meg, mint a H-D1Y zeoliton. Ezzel kapcsolatban meg kell jegyezni, hogy a $0,36\text{ nm}$ kinetikus átmérőjű N_2 molekula nem fér be az Y-zeolitra jellemző faujazit szerkezetben $0,26\text{ nm}$ átmérőjű 6-tagú gyűrűvel határolt β -üregekbe, így kölcsönhatásba sem léphetne a β -OH csoportokkal. A megfigyelt kölcsönhatás csak úgy alakulhatott ki, hogy az ultrastabilizálással, illetve kisebb mértékben a kémiai dezaluminálással is, erősen hibahelyes szerkezet alakult ki, s így a β -üregben elhelyezkedő savas OH-csoportok is hozzáférhetővé váltak az N_2 számára [39,D6]. A H-USY erősen hibahelyes szerkezetére és ebből következően a kisméretű β -üregekben elhelyezkedő savas OH-csoportok elérhetőségére kisebb méretű próbamolekulákkal és reaktánsokkal már korábban is rámutattak [208-210].

A 2. táblázatban felsorolt további H-zeolitok a H-ZSM-5 zeolitéhoz hasonló egyszerű sáv szerkezetet mutatnak, s így ezek savas OH-csoportjaira a $\Delta\nu_{\text{OH}}$ eltolódásokat ugyanolyan egyszerű módon meg tudtuk határozni, mint az előzőekben bemutatott H-ZSM-5 zeoliton. Ezeken a H-zeolitokon végzett mérések részletes bemutatásától itt eltekintünk és csak a kapott $\Delta\nu_{\text{OH}}$ eltolódás értékeket adjuk meg a 3. táblázatban. A vizsgált H-zeolitok többségére, így a H-ZSM-5 [D5,D7,D8], H-MOR [D5,D7,D8], H- β [D5], H-FER [D9], és a H-[Al]MCM-22 [D3] zeolitokra hasonló, $76 - 86\text{ cm}^{-1}$ eltolódásokat kaptunk, ami összemérhető sáverősségű Brönsted-sav centrumok jelenlétére utal. Ugyanakkor a β -zeolit vázban a bór beépítésével kialakított B-OH centrumokra (lásd H-[Al,B] β (17,8) mintát a 3. táblázatban) lényegesen kisebb eltolódás adódik, mint a váz Al-atomok által generált Brönsted-sav centrumokra (37,

ill. 80 cm⁻¹) [D3], ami a várakozásnak megfelelően gyengébb sáverősségű centrumok kialakulására utal.

3. táblázat. H-zeolitok savassági jellemzői és katalitikus aktivitása a hexán konverzióban.

H-Zeolit	$\Delta\nu_{\text{OH}}^a$, cm ⁻¹			TOF _B ' ^b (·10 ³) s ⁻¹
	N ₂ , 298 K	Hexán, 298 K	Hexán, 553 K	
H-ZSM-5(15)	85	147	117	3,55
H-ZSM-5(15,5)	83	144	113	4,22
H-ZSM-5(26)	85	147	116	3,47
H-MOR(6,8)	82	107	85	0,995
H-MOR(8,9)	81	114	85	1,16
H-MOR(10)	81	127	94	1,98
H,Na-Y(2,5)	45(30) ^c	53(47)	41(42)	0,007
H-D1Y(5,2)	40(34) ^c	56(58)	40(49)	0,011
H-D2Y(10,4)	39(30) ^c	63(73)	45(52)	0,019
H-USY(2,9)	47-67(25-45) ^{c,d}	54-86(62-82) ^{c,d}	43-79(45-69) ^{c,d}	0,39
H-β(12,5)	80	116	106	6,63
H-[Al,B]β(17,8)	88(37) ^e	-	-	-
H-FER(10)	78	-	-	-
H-FER(28)	76	-	-	-
H-[Al]MCM-22(13,1)	86	-	-	-
H-[Fe]MCM-22(800)	64 ^f	-	-	-

^a Az OH-csoportok ν_{OH} sávjának N₂-vel vagy hexánnal indukált eltolódása az infravörös spektrumon.

^b A Brönsted-sav centrumok koncentrációjára (S) vonatkoztatott látszólagos bimolekulás sebességi állandó (TOF_B' = k_B'/S); k_B' értékét a $-\ln(1-X_0)$ vs. τ egyenes meredekségeként határoztuk meg (lásd 8. ábra). ^c Az Y-zeolit α -, illetve zárójelben a β -üregében lévő savas OH-csoportok sávjának eltolódása.

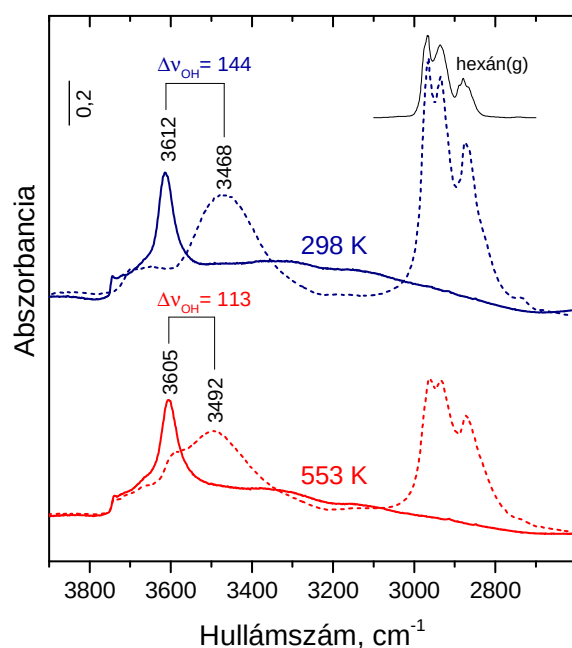
^d Az ultrastabilizált Y-zeolitban az α -, és a β -üregben lévő savas OH-csoportok, és a vázon kívüli alumínium képződmények hatása alatt álló savas OH-csoportok sávjainak eltolódása. ^e A zeolitvázban az alumíniumhoz, illetve zárójelben a bórhoz rendelhető savas OH-csoportok sávjának eltolódása. ^f A zeolit vastartalmához rendelhető savas OH-csoport sávjának eltolódása.

Hasonlóan gyengébben savas centrumok alakultak ki az Fe izomorf beépítésével is az MCM-22 zeolitba ($\Delta\nu_{\text{Fe-OH}}$ = 64 cm⁻¹) [D2].

Hexánadszorpció mérések

A fentiekben ismertetett nitrogénadszorpció vizsgálatokhoz hasonlóan a különböző H-zeolitokra meghatároztuk a hexánadszorpcióval kiváltott $\Delta\nu_{\text{OH}}$ eltolódásokat is (3.táblázat). A sáveltolódás mértékét szobahőfokon és a hexán konverzió reakcióhőmérsékletén, 553 K-en

is elvégeztük. Példaként az egyik H-ZSM-5 mintán végzett mérések eredményeit mutatjuk be a 7. ábrán.



7. ábra. A H-ZSM-5(15,5) zeolit DRIFT spektruma a ν_{OH} és ν_{CH} tartományban aktiválás után He-áramban (folyamatos vonal) és 6,1% hexán/He áramban (szaggatott vonal) 298 K hőmérsékleten (felső spektrumok) és 553 K-en (alsó spektrumok), azaz a hexán konverziós reakció körülményei között. A gázfázisú hexán (6,1% hexán/He) spektrumát (legfelső spektrum az ábra tetején) referenciaként adjuk meg.

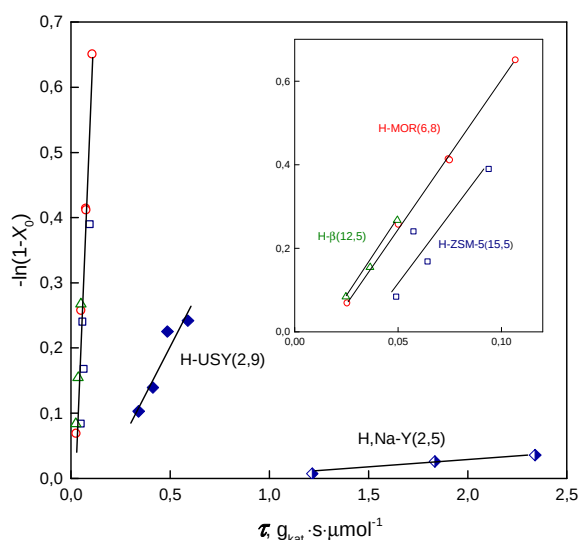
Szobahőmérsékleten a savas OH-csoportra jellemző ν_{OH} sáv 3612 cm⁻¹-nél, míg 553 K-en kissé lefelé tolódva 3605 cm⁻¹-nél jelenik meg, ami legvalószínűbben a rezgés frekvenciájának a hőmérséklet emelkedésével bekövetkező megváltozásának köszönhető. A katalizátort a hexán gőzével szobahőmérsékleten érintkeztetve a savas OH-csoportokra jellemző ν_{OH} sáv (3612 cm⁻¹) gyakorlatilag teljes mértékben erodálódik, miközben 3468 cm⁻¹-nél egy új, a hexánnal kölcsönhatásban lévő OH-csoportokra jellemző abszorpciós sáv ($\nu_{\text{OH}\cdots\text{C}_6\text{H}_{14}}$) jelenik meg. Ugyanakkor a ν_{CH} rezgések tartományában (~3000 – 2800 cm⁻¹) is új abszorpciós sávok jelennek meg, amelyek az adszorbeált és gázfázisú hexántól egyaránt származhatnak. A külön kísérletben felvett gázfázisú hexán spektrumában megjelenő sávok intenzitása alapján (7. ábra) a gázfázis hozzájárulása megbecsülhető, s ebből kitűnik, hogy a megjelenő ν_{CH} sávok főleg az adszorbeált szénhidrogénből (ill. magasabb hőmérsékleten esetleg annak reakciótermékeiből) erednek. Érdekes módon az eltolódott $\nu_{\text{OH}\cdots\text{C}_6\text{H}_{14}}$ sáv frekvenciája ugyanúgy hőmérsékletfüggő, mint az eredeti ν_{OH} sáv (7. ábra). Mivel az előbbi eltolódott sáv magasabb hőmérsékleten (553 K) magasabb hullámszámnál (3492 cm⁻¹) jelenik meg, mint szobahőfokon, ezért ebből adódóan a hexánadszorpcióval kiváltott $\Delta\nu_{\text{OH}}$ eltolódás mértéke 553 K-en kisebb, mint 298 K-en (144, illetve 113 cm⁻¹). Hasonló módon, magasabb hőmérsékleten kisebb $\Delta\nu_{\text{OH}}$ eltolódást mértünk a többi vizsgált H-zeolitra is (3. táblázat), amiből arra lehet következtetni, hogy a H-zeolitok magasabb hőmérsékleten gyengébb savak,

mint alacsonyabb hőmérsékleten. Fontos megjegyezni, hogy a spektrumok alapján a Brönsted-sav centrumok a katalitikus reakció hőmérsékletén (lásd lentebb) is nagymértékben főleg telített szénhidrogénnel borítottak.

Amint a 3. táblázatból kitűnik, a nitrogénnél bázikusabb hexánnal (a protonaffinitások: $PA_{N_2} = 498 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $PA_{C_6H_{14}} = 665 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) nagyobb Δv_{OH} eltolódásokat kaptunk a különféle H-zeolitokra, azonban az eltolódások mértékében mutatkozó tendenciák lényegében megegyeznek.

5.1.1.3. H-zeolitok aktivitása a hexán konverziójában

Kísérleti tapasztalat, hogy miután a katalizátort a hexán reaktánsal (6,1 kPa hexán/He-áram) érintkeztetésbe hozzuk, az első 2-3 percben a katalizátor először a hexán reaktánsal és átalakulásából származó termékekkel telítődik, míg elreagálatlan hexán csak ezen kezdeti tranziens periódus után jelenik meg a termékelegyenben. Ezt követően a vizsgált H-zeolit katalizátorok aktivitása az alkalmazott reakciókörülmények között az idő előrehaladásával a Brönsted-sav centrumok mérgeződése miatt gyorsan csökken, miközben az aktivitáscsökkenés időbeli lefutása a katalizátor típusától jelentős mértékben függ. Így például az 1-dimenziós pórusrendszerű H-MOR aktivitása sokkal gyorsabban csökken, mint a 3-dimenziós pórusrendszerű H-ZSM-5 aktivitása amiatt, hogy az előbbi katalizátoron a pórusok belsejében a savas centrumokon kialakuló polién-típusú oligomerek hatékonyabban mérgeznek, mint az utóbbi pórusain kívül, a zeolit krisztallitok külső felületén keletkező aromás jellegű kokszerakódás [D7]. Az aktivitás eltérő lecsengése jelentősen megnehezíti a különféle H-zeolitok katalitikus aktivitásának összehasonlítását. Ezért az egyes H-zeolit mintákon az üzemidő függvényében kapott konverziós görbéket Lunsford és munkatársai módszerét alkalmazva [82] nulla üzemidőre extrapoláltuk és így a kezdeti konverziós értékeket (X_0) határoztuk meg. Feltételezve, hogy a reakció a hexán reaktánsra nézve elsőrendű (lásd lentebb), a téridő (τ , $g_{kat}\cdot s\cdot\mu\text{mol}^{-1}$) függvényében a $-\ln(1-X_0)$ értékeket ábrázolva az illesztett egyenes meredekségéből meghatározható a k' látszólagos sebességi állandó [82,84,85]. Néhány jellemző eredményt a 8. ábrán mutatunk be. A kapott, jó közelítéssel lineáris összefüggések összhangban vannak a feltételezett elsőrendű kinetikával. A nagy Si/Al arányú H-zeolitokra (H-ZSM-5, H-MOR, H- β) meghatározott egyenesek meredekebbek és közel esnek egymáshoz, ami arra utal, hogy ezeknek a katalizátoroknak az aktivitása hasonló és lényegesen nagyobb, mint a H,Na-Y katalizátoré, míg a H-USY a kettő közötti aktivitást mutat. Fontos megjegyezni, hogy a vizsgált zeolitok közül a H-MOR



8. ábra. A H-ZSM-5(15,5) ($\square$), H-MOR(6,8) ($\circ$), H- β (12,5) ($\triangle$), H,Na-Y(2,5) ($\blacklozenge$) és H-USY(2,9) ($\blacklozenge$) zeolitokon a hexán konverziós reakcióban kapott, elsőrendű kinetikát feltételező $-\ln(1-X_0)$ vs. téridő összefüggések. A reakciót minden esetben 6,1 kPa hexán parciális nyomáson és 553 K reakcióhőmérsékleten hajtottuk végre. A beillesztett ábrán a nagy Si/Al arányú H-zeolitokon kapott eredmények kinagyítva láthatók.

zeolitban csak a 12-tagú gyűrűvel határolt (0,67 nm $\times$ 0,70 nm méretű) egyenes csatornák hozzáférhetők a hexán számára, így az anyagtranszport szempontjából a mordenit pórusrendszere egydimenziós. Ugyanakkor a H-MOR zeolit aktivitása összemérhető az ugyancsak 12-tagú gyűrűvel határolt pórusnyílásokat tartalmazó, de háromdimenziós pórusrendszerű H- β zeolit aktivitásával. Ebből arra következtethetünk, hogy diffúziós hatások – legalább is az átalakulásnak ebben a kezdeti állapotában – valószínűleg nem befolyásolják számottevő mértékben a H-MOR katalitikus aktivitását.

A hexán krakkolódása H-zeolitokon a reakciókörülményektől függően unimolekulás és bimolekulás mechanizmussal is végbemehet (lásd 2.1. fejezet) [82,84,87]. A domináns reakcióútra a termékeloszlásból következtethetünk. A 8. ábrán bemutatott H-zeolitokon 5 perc üzemidő után kapott konverziós értékeket és termékeloszlásokat a 4. táblázatban adjuk meg. Az egyes katalizátoroknál a térszerűséget – amennyire tudtuk (lásd H,Na-Y) – úgy változtattuk, hogy a termékeloszlásokat összemérhető konverzióknál hasonlíthassuk össze. Telítetlen termék kimutatható mennyiségben egyik katalizátoron sem keletkezett. A fő termékek a propán és a butánok voltak. A reakcióban keletkezett pentán mennyiségéhez képest a metán minden katalizátoron lényegesen kevesebb, vagy elhanyagolható volt, míg a butánok az etánhoz képest hasonló módon mindig nagy feleslegben keletkeztek. A jelentős izobután képződés arra utal, hogy az izomerizáció és másodlagos krakkolódási folyamatok is befolyásolták a termékeloszlást. Az összetett termékeloszlásból és az olefinek hiányából arra következtethetünk, hogy az alkalmazott reakciókörülmények között (viszonylag alacsony, 553 K reakcióhőmérsékleten és aránylag nagy, 6,1 kPa hexán parciális nyomáson) a bimolekulás reakcióút dominál [82,84,87]. A bimolekulás folyamat a megfigyelések szerint ugyan úgy elsőrendű kinetikával írható le, mint az unimolekulás reakció [82,85,87,211]. A fentiekből

következően a $-\ln(1-X_0)$ vs. τ összefüggésből (8. ábra) meghatározott látszólagos sebességi állandók látszólagos bimolekulás sebességi állandóknak (k_B') felelnek meg.

4. táblázat. Hexán konverziója H-zeolitokon.^a

	H-ZSM-5 (15,5)	H-MOR (6,8)	H- β (12,5)	H,Na-Y (2,5)	H-USY (2,9)
F/W, $\mu\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{kat.}}^{-1} \text{s}^{-1}$	20	20	20	0,8	2,0
Konverzió, mol %	5,82	8,52	12,68	0,86	16,39
Krakk, mol %	4,99	6,03	7,35	0,23	6,93
Izomerizáció ^b , mol %	0,83	2,48	5,33	0,63	9,46
Termékeloszlás, mol %					
CH ₄	<0,02	2,4	<0,02	<0,02	1,1
C ₂ H ₆	0,9	<0,02	0,4	<0,02	<0,02
C ₃ H ₈	25,7	25,9	14,1	10,1	17,1
C ₄ H ₁₀	25,9	15,8	6,2	0	3,5
i-C ₄ H ₁₀	20,6	18,5	29,0	12,1	19,0
C ₅ H ₁₂	10,9	7,2	5,7	6,1	1,8
i-C ₅ H ₁₂	7,0	9,7	12,0	6,1	10,7
i-C ₆ H ₁₄	9,0	20,5	32,6	65,6	46,8

^a A hexán térszámát (F/W) a kevésbé aktív mintáknál (H,Na-Y(2,5) és H-USY(2,9)) lecsökkentettük annak érdekében, hogy mérhető konverziót kapjunk. A reakciót 553 K-en és 6,1 kPa hexán parciális nyomáson hajtottuk végre. A hexán konverziót, valamint azon belül a krakk és izomerizációs konverziót az 5 perc reakcióidő után mért termékösszetétel alapján számítottuk a (14) egyenlet szerint. ^b A szénlánc rövidülése nélküli vázizomerizáció.

Az aktivitások megfelelő összehasonlításához figyelembe kell vennünk, hogy az egyes H-zeolitokban a Brönsted-sav centrumok koncentrációja (NH_4^+ -ioncsere kapacitás) eltérő, ugyanakkor feltehetően a savcentrumoknak is csak egy bizonyos hányada vesz részt a reakcióban. Mivel ismeretlen azoknak a hatékony aktív helyeknek a száma, amelyek a hexán reaktáns számára hozzáférhetők és aktívak is a reakcióban, így aktív helyre vonatkoztatott aktivitásokat nem tudunk pontosan meghatározni és összehasonlítani. Ezért azt feltételezve, hogy a ténylegesen aktív helyek száma arányos a savcentrumok összes számával, az előzőekben meghatározott látszólagos bimolekulás sebességi állandókat a Brönsted-sav centrumok koncentrációjára (S) vonatkoztattuk (k_B'/S). Az így kapott látszólagos bimolekulás átalakulási frekvencia (turn-over frequency, TOF_B') értékeket a 3. táblázatban adjuk meg.

5.1.2. H-zeolitok savassága és katalitikus aktivitása közötti összefüggések

A Brönsted-savasság és a katalitikus aktivitás közötti összefüggések feltárásával közelebb juthatunk a H-zeolitok szénhidrogén átalakítási reakciókban mutatott aktivitása mögött rejlő okok jobb megértéséhez. Az összefüggések feltárása azonban nehézségekbe ütközhet amiatt, hogy míg a savasság termodinamikai egyensúlyi jellemzőkkel hozható összefüggésbe, addig a katalitikus aktivitás sokkal összetettebb kinetikai jelenség [18,43].

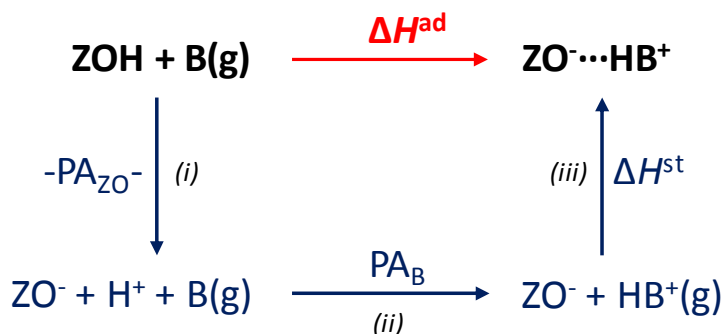
A Brönsted-sav centrumok által katalizált folyamatok szempontjából a katalitikusan aktív centrumok saverősségének alapvető jelentősége van. A különböző szilárd savak saverősségének összehasonlítására gyakran alkalmazott eljárás, hogy a savcentrumok és egy bázikus molekula közötti reakció szabadenergia változását hasonlítják össze. Ez az energiaváltozás azonban nem csak a Brönsted-sav centrum és a bázis közötti kölcsönhatásától, hanem az összes egyéb adszorpciós kölcsönhatástól is függ. Egy a saverősség jellemzésére alkalmazott Lewis-bázis a katalizátor Lewis-sav centrumaihoz is koordinálódhat, miközben az OH-csoportok O-H kötéseit polarizálja, vagy akár protont szakít le azokból. Ugyanígy van der Waals kölcsönhatások, sőt bizonyos esetekben egyéb hidrogénhidas kölcsönhatások is elősegíthetik, hogy a vizsgálatához alkalmazott bázis erőbben kötődjön a szilárd sav felületéhez. Ezeket az egyéb adszorpciós kölcsönhatásokat együttesen közeghatásoknak nevezzük, és lényegében ezek magyarázzák, hogy a savas OH-csoport látszólagos és valódi saverőssége miért tér el egymástól. A közeghatások a szilárd sav szerkezetétől és összetételétől, valamint az alkalmazott bázistól függenek, továbbá a hőmérséklettől és a borítottságtól is. Jelentősebb közeghatásokkal kell számolnunk a zeolitok mikropórusaiban, mint más típusú katalizátorok nagyobb pórusaiban vagy részecskéinek felületén. Egy adott zeolitszerkezetben különböző bázisokkal szemben eltérő közeghatások érvényesülnek. Emiatt különböző szilárd savak eltérő bázisokkal változó relatív savasságot mutathatnak [43,67]. Ezt különösen szem előtt kell tartanunk akkor, amikor jelentősen eltérő szerkezetű szilárd savak savasságát hasonlítjuk össze egy adott bázissal meghatározott savassági skálán, majd ugyanezeknek a szilárd savaknak a viselkedésére akarunk következtetéseket levonni más bázissal szemben, ami akár a savkatalizált reakcióban vizsgált reaktáns is lehet.

A különböző bázisokkal szemben érvénysülő eltérő közeghatások miatti különbségeket a Brönsted-sav centrum deprotonálódási energiáján alapuló, valódi saverősséget tükröző savassági skála felállításával lehetne kiküszöbölni. Savas zeolitokra az ilyen skála felállítását nagymértékben megnehezíti, hogy a kiterjedt térbeli szerkezetük és

különféle protondonor helyeik miatt a deprotonálódási energia elméleti számításokkal leginkább csak becsülhető [43], miközben a megfelelő kísérleti meghatározása vita tárgya. Ugyanakkor a különböző savas zeolitok katalitikus viselkedését akkor lehet megfelelően a savassági tulajdonságokkal összefüggésbe hozni, ha az egymással összevetett katalizátorokon ugyanaz a domináló katalitikus mechanizmus, és az összefüggés megállapításakor megfelelő módon figyelembe vesszük mindazokat az adszorpciós és diffúziós hatásokat, amelyek az aktivitást befolyásolják [8,18]. Ezért ha valódi saverősséggel akarjuk a katalitikus aktivitást összefüggésbe hozni, akkor a reakció valódi reakciósebességi állandóját és/vagy tényleges aktiválási energiáját kell meghatározni.

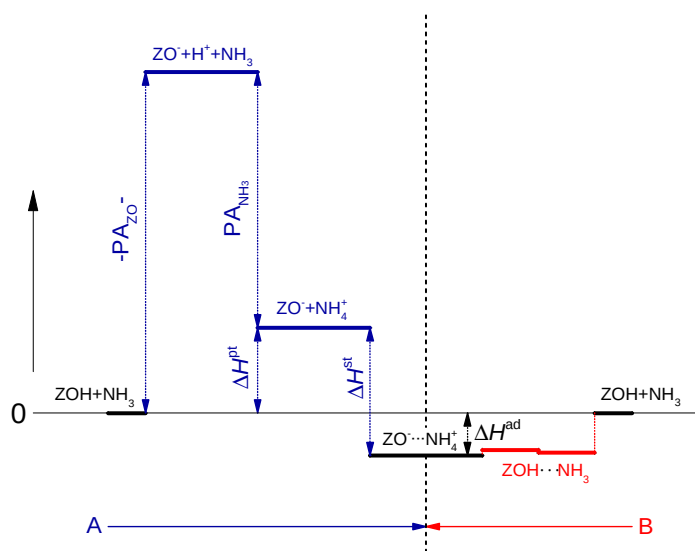
Erős bázis adszorpciójával meghatározott látszólagos saverősség

Az erős bázis ammónia az elegendően nagy saverősségű Brönsted-sav centrumokon protonálódik és NH_4^+ kationná alakul, amelynek termikus bomlása (a hozzákötött NH_3 deszorpciója) annál magasabb hőmérsékleten következik be, minél erősebb az a savcentrum, amelyhez kötődik. Az NH_3 -TPD görbén az NH_4^+ kationok bomlásához rendelhető csúcs maximumának hőmérséklete (ahol a deszorpció sebessége a legnagyobb) az ammónia adszorpciós hőjével és ezen keresztül a savas centrum saverősségével arányos. Az ammónia adszorpciója és protonálódása a zeolitok Brönsted-sav centrumain könnyen lejátszódó exoterm folyamat. Az adszorpciós hő az ammóniával kölcsönhatásban lévő savcentrum – ammóniával szembeni – látszólagos saverősségére jellemző, és az összes lehetséges közeghatást is magába foglalja. A közeghatásnak a fontos szerepére a H-zeolitokon lejátszódó ammónia protonálódás termokémiájának vizsgálatával mutatunk rá, amelyben az energetikai viszonyokat előnyösen a számítható és ismert energiaértékek felhasználásával tárhatjuk fel. A folyamat nettó energiáját (azaz az adszorpciós hőt) a Hess-tételt alkalmazva a 9. ábra szerinti hipotetikus reakcióúton számítjuk, amelyen (i) a Brönsted-sav centrum deprotonálódik, majd



9. ábra. Az NH_3 protonálódás termokémiai ciklusa zeolitok Brönsted-sav centrumain.

(ii) a proton összekapcsolódik a gázfázisú ammónia molekulával, és végül (iii) a protonált NH_3 molekula ("szabad" NH_4^+ ion) a savcentrum konjugált bázisán adszorbeálódik [43]. Az (i) folyamat a zeolit deprotonálási energiával (DE) azonos negatív protonaffinitását ($-\text{PA}_{\text{ZO}} \equiv \text{DE}$), míg az (ii) folyamat a bázis molekula protonaffinitását (PA_{B}) foglalja magába. E két folyamatra jellemző protonaffinitások összege a proton transzfer energia ($\Delta H^{\text{pt}} = -\text{PA}_{\text{ZO}} + \text{PA}_{\text{B}}$). Az (iii) folyamatra jellemző energiát stabilizációs energiának (ΔH^{st}) nevezzük, amely az összes adszorbátum-adszorbátum és adszorbátum-adszorbens kölcsönhatást magába foglalja [43,212]. A proton transzfer és stabilizációs energiák összegének ki kell adnia a mért adszorpció hőt ($\Delta H^{\text{ad}} = \Delta H^{\text{pt}} + \Delta H^{\text{st}}$). A fenti hipotetikus folyamat során lejátszódó energiaváltozásokat a 10. ábra A-felében látható reakcióúttal szemléltetjük. A különféle



10. ábra. H-zeolitokon lejátszódó NH_3 protonálódás energiadiagramja.

zeolitok savas OH-csoportjainak deprotonálásához szükséges energiaértéket Kazansky [55,213] az infravörös abszorpció sávok és felharmonikusaik mért frekvenciáiból számította ki oly módon, hogy először az O-H kötés homolitikus disszociációs energiáját határozta meg, majd ezt az energiát korrigálta a hidrogén atomról a zeolit felületére irányuló elektrontranszfer energiával ahhoz, hogy megkapja a heterolitikus disszociációs energiát, azaz a zeolit protonaffinitásával azonos deprotonálódási energiát (DE). Ezzel a módszerrel a H-Y zeolitra és H-mordenitre $1200 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ körüli DE érték határozható meg [55,213]. Datka és munkatársai [61] különféle próbamolekulákkal kölcsönhatásba hozott savcentrumok infravörös spektroszkópiás vizsgálatával H-ZSM-5 zeolitra hasonló, $1200\text{-}1320 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ közötti értékeket kaptak, míg a pusztán elméleti alapú *ab initio* kvantumkémiái

klaszterszámításokkal [214-218] az alkalmazott modelltől függően 1240 és 1650 kJ·mol⁻¹ közötti értékek adódtak. Ezekhez a nagy DE értékekhez viszonyítva a gázfázisú NH₃ protonaffinitása mindössze 820-900 kJ·mol⁻¹ [217,219-221], amiből következik, hogy a protonátmenethez szükséges energia ($\Delta H^{\text{pt}} = -PA_{\text{ZO}^-} + PA_{\text{B}}$) legalább 300 kJ·mol⁻¹ körüli érték. A protonátmenet energetikailag kedvezővé válásához a közeghatások által meghatározott ΔH^{st} stabilizációs energiának meg kell haladnia ezt a protontranszfer energiát (lásd 10. ábra **A**-felében látható reakcióút energetikai viszonyait). Például a H-ZSM-5 zeoliton mért adszorpció hő (ΔH^{ad}) 150 kJ·mol⁻¹ körüli érték, amiből arra lehet következtetni, hogy ehhez a zeolitváz több mint ~450 kJ·mol⁻¹ energiával kell, hogy stabilizálja az NH₄⁺-iont. E nélkül a közeghatás által biztosított extra energia nélkül (ΔH^{st}) a Brönsted-sav centrum és az NH₃ molekula közötti protonátmenet energetikailag nem lenne kedvező és nem is menne végbe.

Fontos megjegyezni, hogy a fentiekben részletezett hipotetikus reakcióúttal szemben a protonátmenet valójában egy igen összetett reakciókoordináta mentén megy végbe [212]. A savcentrum és az ammónia érintkezésekor [ZOH...NH₃] szorpciós komplex alakul ki, majd a rendszer egy feltehetően csekély energiagáton áthaladva [ZO⁻...NH₄⁺] ionpár-komplexxént stabilizálódik (lásd a 10. ábrán a **B**-tartomány szerinti reakcióutat). Az elméleti számítások azt mutatják, hogy pl. a H-ZSM-5 zeolitban az utóbbi ionos adszorpciós komplex mindössze 10 kJ·mol⁻¹ értékkel kedvezőbb energetikailag, mint az előbbi szorpciós komplex [218]. A protontranszfer folyamat olyan mechanizmussal képzelhető el, amely a felbomló és képződő kötések közötti maximális energiakompensációt teszi lehetővé. Ekkor a reakciókoordináta mentén a savcentrum deprotonálódási energiája és az NH₃ protonaffinitása egyidejűleg változik mindaddig, amíg az átmeneti állapotnak megfelelő komplexben ki nem kompenzálódnak, és a protonátmenet végbe nem megy [212]. Kazansky [55,213] hasonlóképpen magyarázta az alkoxid képződést alkének adszorpciójakor H-zeolitokon. Az alkoxid képződéshez ugyanúgy protonátmenet szükséges a savcentrumról az alkén molekulára, mint az alkéneknél erősebb bázis ammónia protonálódásakor. A protonátmenettel karbéniumion keletkezik, ami azután alkoxidként stabilizálódik a zeoliton. A folyamat lejátszódása ún. összehangolt mechanizmussal („concerted mechanism”) képzelhető el [55,213], kihangsúlyozva, hogy protonátmenet a Brönsted-sav centrumok és a szomszédos bázikus oxidionok összehangolt hatásának a következménye.

Az az NH₃-TPD mérések eredményeiből (3. ábra) a vizsgált H-zeolitok saverősségi sorrendje: H-MOR > H-ZSM-5 > H-β ≈ H-USY. Ez a sorrend azonban egyáltalán nincs

megfelelő összhangban a katalizátorok hexán konverziójában mutatott aktivitásával (3. táblázat). Így például a H-USY lényegesen kisebb aktivitású, mint a H- β , illetve a H-ZSM-5 zeolit is nagyobb aktivitást mutat, mint a H-MOR. Ezek a jelentős eltérések nagy valószínűséggel annak tulajdoníthatók, hogy a különböző zeolitszerkezetekben az erős bázis NH_3 próbamolekulával jelentősen eltérő közeghatások érvényesülnek, mint a kevésbé bázikus hexán reaktáns molekulával [43,67]. Valóban, hexánnal, mint próbamolekulával jelentősen eltérő és a katalitikus aktivitással sokkal inkább korreláló (lásd lentebb) relatív látszólagos saverősségi sorrendet állapíthatunk meg, mint ami az NH_3 -TPD mérésekből adódik (3. táblázat).

Gyenge bázis adszorpciójával meghatározott valódi saverősség

Számos korábbi tanulmányban arra a következtetésre jutottak, hogy a Brönsted-sav centrumokhoz rendelhető ν_{OH} sáv nitrogénadszorpcióval kiváltott $\Delta\nu_{\text{OH}}$ eltolódása az infravörös spektrumon jó közelítéssel a savas OH-csoportok perturbáció (közeghatás) nélküli, valódi saverősségét tükrözi [69,70,75], vagyis az eltolódás mértéke a deprotonálódási energiával arányos. Ez akkor lehetséges, ha az N_2 molekula és a savcentrum közötti hidrogénhidas kölcsönhatást kivéve a nitrogén más adszorpciós kölcsönhatásai elhanyagolhatók. Ekkor a közeghatásokkal összefüggő stabilizációs energia (ΔH^{st}) közelítőleg nulla, és mivel az N_2 protonaffinitása egy adott állandó érték, a $\Delta\nu_{\text{OH}}$ eltolódással arányos adszorpciós energia (ΔH^{ad}) lényegében csak a zeolit protonaffinitásától függ. Arra, hogy a H-zeolitokon az N_2 valóban nem lép számottevő kölcsönhatásba a Brönsted-sav centrum konjugált bázisával, legfeljebb a csekély, $\sim 20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ körüli adszorpciós hőből [222] lehet következtetni. Kísérleti úton, pl. spektrális jellemzőkből ez nehezen igazolható. Egy más típusú szilárd savkatalizátoron, nevezetesen szulfátzott cirkónium-oxidon ($\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$) kapott eredményeink egyértelműen erre engednek következtetni. Egy szilárd sav felületén végbemenő bázisadszorpció hatására a savcentrum konjugált bázisán az elektronsűrűségnek növekednie kell, ezért az adszorpció mind az adszorbeált molekula bázikusságát, mind a Brönsted-sav centrum saverősségét befolyásolja. A ZrO_2 felületén kialakult szulfát csoportokhoz rendelhető $\nu_{\text{S=O}}$ sávok jó indikátorai ezeknek a változásoknak [76,80]. Ha az elektronsűrűség az S=O kötésen növekszik, akkor a kötés kovalens jellege csökken, és egyre inkább ionos jellegűvé válik. Ennek eredményeképpen a $\nu_{\text{S=O}}$ sáv alacsonyabb hullámszámok felé tolódik a spektrumon. A feltételezések szerint ez az eltolódás a koordinatívan telítetlen Zr^{4+} felületi helyeken kötött bázis induktív hatásának a következménye [76,223], mértéke pedig az adszorbeált molekula bázikusságától függ. Alább (5. táblázat) néhány bázissal mért

$\Delta\nu_{\text{S=O}}$ eltolódás értéket adunk meg. Az $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ savkatalizátoron protonálódó erős bázis piridinnel indukált $\Delta\nu_{\text{S=O}}$ eltolódás $\sim 75 \text{ cm}^{-1}$, míg a protonátmenet nélkül adszorbeálódó viszonylag gyenge bázis benzollal és szénmonoxiddal mért eltolódás 15 cm^{-1} körüli érték.

5. táblázat. Bázisadszorpcióval kiváltott $\Delta\nu_{\text{S=O}}$ eltolódás $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ savkatalizátoron.

Bázis	piridin	benzol	hexán	CO	N_2
PA ^a , $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	930	750	665	594	498
$\Delta\nu_{\text{S=O}}$ ^b , cm^{-1}	~ 75 ^c	15 ^c	37	14 ^d	1 ^e

^a Protonaffinitás; ^b a felületi SO_4^{2-} csoport $\nu_{\text{S=O}}$ sávjának eltolódása; ^c [80]; ^d [76]; ^e [D5].

Érdekes módon a benzolnál kisebb protonaffinitású hexánnal nagyobb eltolódás mérhető, ami arra utalhat, hogy a hexán koordinációja a felülethez feltehetőleg kedvezőbb lehet, és emiatt a benzolnál erősebb kölcsönhatásba léphet a savcentrum konjugált bázisával. A fenti bázisokkal ellentétben a nitrogénadszorpció mindössze 1 cm^{-1} eltolódást váltott ki [D5]. Ezek az eredmények egyértelműen arra utalnak, hogy az N_2 gyakorlatilag nincs hatással a Brönsted-sav centrum konjugált bázisára. Ez alátámasztja, hogy az N_2 megfelelő bázikus próbamolekula a Brönsted-sav centrumok valódi saverősségének jellemzésére.

A korábbi N_2 adszorpciók savassági vizsgálatokat rendszerint a cseppfolyós nitrogén hőmérsékletéhez (77 K) közeli hőmérsékleten és atmoszférikus alatti nyomáson ($p < 1$ bar) végezték azért, hogy a detektáláshoz elegendően nagy nitrogén borítottságokat érjenek el [69,70,75]. A korábbi infravörös spektroszkópiái és ^1H NMR vizsgálatok eredményeivel összhangban az elméleti számítások is arra utalnak, hogy H-zeolitokban a Brönsted-sav centrumok protonjai hidrogénhidas kölcsönhatásba lépnek a zeolitváz környező oxigénatomjaival. Ennek következményeként a saverősségük a hőmérséklettől is függ [224]. A korábbiakban alkalmazott alacsony adszorpciók hőmérsékleten (< 100 K) a próbamolekula és a proton kis mobilitása feltehetően gátolja az adszorpciót a kevésbé hozzáférhető savcentrumokon, ezért e tekintetben célszerűbb magasabb hőmérsékletet alkalmazni. A jelen munkában alkalmazott magasabb hőmérsékleten (298 K) úgy értünk el a detektálhatósághoz megfelelő N_2 borítottságokat, hogy a vizsgálatokat atmoszférikus fölötti (1 – 8 bar) nyomástartományban végeztük. Méréseink azt mutatják, hogy ugyanúgy, mint a korábbi alacsony hőmérsékletű vizsgálatoknál (lásd pl. [70]), az itt alkalmazott körülmények között az N_2 mind a savas OH-csoportokhoz, mind a nagyon gyengén savas szilanol csoportokhoz

koordinálódik. Amint a fentiekben láttuk (5.1.1.2.), szobahőmérsékleten az Y-zeolitok kisméretű β -üregeiben lévő savcentrumok is többé-kevésbé hozzáférhetőek. Ez azonban nem a magasabb hőmérsékleten megnövekedett proton- és adszorptívum mobilitásnak köszönhető, hanem sokkal inkább az Y-zeolit szerkezetében bekövetkező kisebb-nagyobb mértékű károsodással kialakult mezopórusoknak, amelyeken keresztül ezek a centrumok is hozzáférhetővé váltak [D6].

A 3. táblázatban bemutatott, a nitrogénadszorpcióval kiváltott Δv_{OH} eltolódás értékek összevetésével megállapítható, hogy a H-ZSM-5, H-MOR és H- β zeolitok közel azonos valódi saverősségű Brönsted-sav centrumokat tartalmaznak. Ezek a viszonylag nagy Si/Al arányú zeolitok lényegesen erősebb savnak bizonyultak, mint a H-Y zeolit és a kémiai dezaluminálással előállított származékai (H-D1Y, H-D2Y), míg a H-USY zeolitban a Brönsted-sav centrumok egy részének saverőssége összemérhető a fenti H-ZSM-5, H-MOR, és H- β zeolitok savcentrumaival. Ez a saverősségi sorrend többnyire konzisztens a korábbiakban nitrogénadszorpcióval alacsony hőmérsékleten (<100 K) [67,83], valamint CO [64,71,74,83,225,226] és benzol adszorpcióval [78,80,227] meghatározott saverősségi sorrenddel [D5]. Hasonló mintákra, különböző bázikusságú próbamolekulákkal Pazé és munkatársai [71] lineáris korrelációt figyeltek meg az erősen savas OH-csoportokra és a gyengén savas szilanol csoportokra kapott Δv_{OH} eltolódás értékek között. Ebből az ún. BHW (Bellamy-Hallam-Williams) összefüggésből lényegében ugyanez a saverősségi sorrend állapítható meg [228].

Kotrel és munkatársai [83] a CO és N₂ próbamolekulával kiváltott Δv_{OH} eltolódásokból arra a következtetésre jutottak, hogy a H-USY zeolit a fenti H-zeolitok bármelyikénél erősebb Brönsted-sav centrumokat tartalmaz. Azonban a mért hexán konverziós aktivitások egyáltalán nem támasztották alá, hogy a H-USY erősebb sav lenne [83,225]. A jelen munkában az N₂ próbamolekulával kiváltott Δv_{OH} eltolódások viszont egyértelműen arra utalnak, hogy a H-USY zeolit a hexán konverziós aktivitásokkal összhangban gyengébb savcentrumokat tartalmaz, mint a H-ZSM-5, H-MOR, vagy a H- β zeolit (3. táblázat). Feltevésünk szerint a korábbi ellentmondások kialakulása a H-USY zeolit v_{OH} tartományának összetettségére vezethető vissza (lásd 6. ábra), amely spektrális tartományban az eredeti és eltolódott v_{OH} sávok egymáshoz rendelése nem egyszerű feladat [D6]. Amint a fentiekben láthattuk (5.1.1.2. fejezet), az Y-zeolit α - és β -üregeiben elhelyezkedő savas OH-csoportok és ezek EFAl képződményekkel perturbált hányada is külön-külön összesen 4 v_{OH} sávot ad, s ezek mellett a nitrogénnel kiváltott sáveltolódás révén

a megfelelő eltolódott ν_{OH} sávok is megjelennek a spektrumban. A β -OH csoportokra rendszerint kisebb eltolódásokat mértünk, mint az α -OH csoportokra (3. táblázat), ami a korábbi eredményekkel [229] összhangban arra utal, hogy a β -OH csoportok ez utóbbiaknál gyengébb Brönsted-sav centrumok. A savas OH-csoportok saverősségét minden bizonnyal a savcentrumokat körülvevő zeolitváz oxigénatomjaival létesített hidrogénhidas kölcsönhatások befolyásolják, amely kölcsönhatások a kisebb β -üregekben jelentősebbek lehetnek, mint a nagyobb α -üregekben [73,230]. Tulajdonképpen e kölcsönhatások eredménye, hogy a β -OH sávja az α -OH sávjához képest a kisebb hullámszámok felé tolódva és kiszélesedve jelenik meg [230]. Ugyanakkor a környező oxidionokkal létesített hidrogénhidas kölcsönhatásokkal ellentétben az EFAI képződményekkel kialakult kölcsönhatás növeli az adott Brönsted-sav centrum saverősségét. Egyértelműen kimutatható, hogy az EFAI képződmények, különösen azok közül a pozitív töltést hordozó erős Lewis-sav centrumok, mint pl. az AlO^+ , erős induktív hatásuk révén jelentősen növelik a közelükben lévő savas OH-csoportok saverősségét [39,199,207,D6]. Nitrogénadszorpció vizsgálatainkkal ezt a valódi saverősség növekedést az α -OH csoportokra egyértelműen, míg az erősen átfedő eltolódott sávok miatt a β -OH csoportokra kevésbé tudtuk kimutatni (3. táblázat).

A reaktáns molekula adszorpciójával meghatározott látszólagos saverősség

A nitrogénnél bázikusabb hexán (5. táblázat) adszorpciójakor H-zeolitokra lényegesen nagyobb, $\sim -70 - -90 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ adszorpció hő állapotítottak meg [82,84], mint a nitrogén adszorpciójakor rendszerint meghatározható $-20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ körüli érték [222]. Ez minden bizonnyal annak tulajdonítható, hogy a zeolit molekuláris méretű pórusaiban adszorbeálódó hexánmolekula a Brönsted-sav centrum környezetével (a konjugált bázisával) is jelentős kölcsönhatásba lép [18,81], míg ez a kölcsönhatás a nitrogénnél elhanyagolható. Ezt támasztja alá az a megfigyelés, hogy a H-Y zeolitokéval összemérhető saverősségű Brönsted-sav centrumokat tartalmazó szulfátzott zirkónium-oxid savkatalizátorokon a felületi szulfát csoportokra jellemző $\nu_{\text{S=O}}$ sáv eltolódása szobahőmérsékleten hexán adszorpciójakor jelentős, 35 cm^{-1} körüli érték, míg nitrogénnel lényegében elhanyagolható (5. táblázat). A fentiekből egyértelműen arra következtethetünk, hogy a hexán reaktánssal kiváltott $\Delta\nu_{\text{OH}}$ sáveltolódás a bázis és a savcentrum konjugált bázisa közötti kölcsönhatásokat, azaz a közeghatásokat is magába foglaló hexán reaktánssal szembeni látszólagos saverősséget tükrözi, vagyis a mérhető saverősséghez a közeghatásokkal összefüggő stabilizációs energia (ΔH^{st}) jelentős mértékben hozzájárul. A fentiekből az is valószínűsíthető, hogy a H-zeoliton reagáló

hexánmolekula aktiválására képes aktív centrumot a Brönsted-sav centrum és annak az oxidion környezete együttesen képezi (lásd lentebb).

Érdekes módon a magasabb hexánadszorpciós hőmérsékleten (553 K) mért kisebb Δv_{OH} sáveltolódásokból (lásd 3. táblázat) arra lehet következtetni, hogy a H-zeolitok magasabb hőmérsékleten gyengébb savak. Ez azért meglepő, mert az általános vélekedés szerint a hőmérséklet emelkedésével a proton mobilitásnak és ezzel együtt a saverősségnek növekednie kell. Feltevésünk szerint a hőmérséklet emelkedésével csökkenő saverősségnek a termodinamika által meghatározott oka van. A próbamolekula adszorpciójával kiváltott sáveltolódás ugyanis az adszorpciós hővel arányos paraméter, s ez utóbbi függ az adszorpciós hőmérséklettől. Az adszorpciós hő hőmérsékletfüggését a gázfázisú molekula moláris hőkapacitásának és az adszorbátum parciális moláris hőkapacitásának a különbsége határozza meg [231]. A hőkapacitások eltéréséből adódóan az izoszter (azonos borítottságnál meghatározott) adszorpciós hő a hőmérséklettel csökken és ennek megfelelően az azzal összefüggésben lévő mért saverősség is.

A savasság és katalitikus aktivitás közötti összefüggések

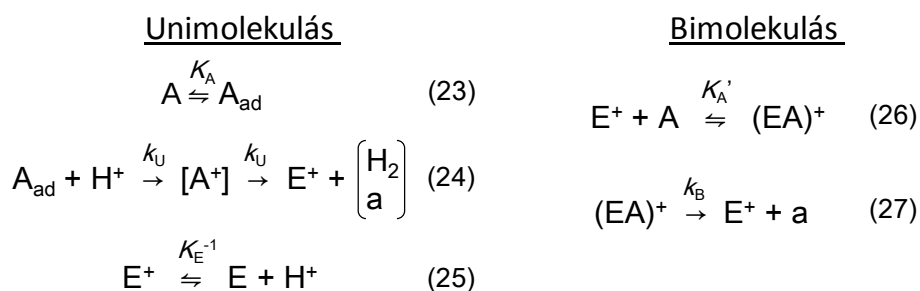
Amint a fentiekben láttuk, az N_2 adszorpcióval kiváltott Δv_{OH} eltolódás értékek alapján hasonlóan nagy valódi saverősségű Brönsted-sav centrumokat tartalmazó H-ZSM-5, H-MOR, és H- β zeolitokra a várakozásnak megfelelően lényegesen nagyobb savcentrum koncentrációra vonatkoztatott látszólagos bimolekuláris sebességi állandókat (TOF_B) kapunk, mint a gyengébb valódi saverősségű centrumokat tartalmazó H-Y zeolitokra (3. táblázat). Az előbbi erősebben savas zeolitokra megállapított TOF_B értékek azonban a közel azonos valódi saverősségű savcentrumok ellenére viszonylag jelentős eltéréseket mutatnak. Így például a H-MOR zeolitokon kapott TOF_B értékek jelentősen kisebbek, mint a H-ZSM-5 zeolitokon kapottak (3. táblázat). Ezzel szemben ugyanezekre a zeolitokra a hexánadszorpcióval meghatározott látszólagos saverősségek jobb korrelációt mutatnak a szintén látszólagos TOF_B értékekkel. A látszólagos saverősségre jellemző paraméter tehát jobban tükrözi az eltérő zeolitszerkezetekből és Si/Al arányokból adódó látszólagos aktivitásbeli különbségeket. A különböző savassági és aktivitási jellemzők közötti összefüggések jobb megértéséhez a hexán konverziós reakcióban mutatott aktivitást, mint összetett kinetikai jelenséget is meg kell vizsgálnunk.

Korábbi tanulmányok rámutattak arra, hogy a H-zeolitokon a paraffinok krakkolódása unimolekulás és bimolekulás folyamatban is lejátszódhat [85,87]. A reakció kinetikáját az alábbi Langmuir típusú sebességi egyenlettel írták le [85]:

$$r = r_U + r_B = k_U \theta_A + k_B \theta_E p_A \quad (22)$$

ahol az átalakulás sebessége, r az unimolekulás (r_U) és a bimolekulás (r_B) reakciók sebességeinek az összege, k_U és k_B a megfelelő valódi sebességi állandók, θ_A és θ_E az alkán, ill. alkén borítottság az aktív centrumon, míg p_A az alkán reaktáns parciális nyomása. Amint számos esetben rámutattak arra, kis konverzióknál és alacsony alkán parciális nyomásnál az alkén borítottság kicsi, s ekkor az unimolekulás mechanizmus dominál [82-86]. Kis borítottságnál a Henry tartományban $\theta_A = K_A p_A$, ahol K_A a hexán adszorpciós egyensúlyi állandója. Ekkor a kísérleti eredményekkel összhangban a reakció az alkán reaktánsra nézve elsőrendű, és a reakciósebesség a látszólagos sebességi állandóval, $k_U' = k_U K_A$ -val arányos. A domináns unimolekulás alkán krakkolódásra a termékeloszlásból egyértelműen lehet következtetni. Ekkor rendszerint az alkán termékek között metán és etán jelenik meg, illetve esetleg kevés hidrogén keletkezése is kimutatható, ugyanakkor a hidrogén és az alkán termékek együttesen az alkén termékekkel közel ekvimoláris mennyiségben keletkeznek.

Az unimolekulás krakkolódáskor kialakuló termékeloszlás a 11. ábrán látható reakcióséma alapján értelmezhető. Az egyik legelfogadottabb nézet szerint H-zeolitokon a



11. ábra. Az unimolekulás és bimolekulás alkán krakkolódás reakciólépései

folyamat a C-C vagy C-H kötés Brönsted-sav centrumon lejátszódó protolízisével írható le [13,17,87]. Az első, (23) lépésben az **A**-val jelölt alkán (CR_2H_2) adszorbeálódik a katalizátor felületén (**A_{ad}**). A következő, (24) reakciólépésben az adszorbeált alkán az [**A⁺**] protonált átmeneti állapotban ($CR_2H_3^+$) keresztül vagy dehidrogéneződéssel egy reaktáns molekulával azonos lánchosszúságú (CR_2H^+), vagy krakkolódással annál rövidebb (CRH_2^+) **E⁺** felületi karbéniumionná alakul, miközben H_2 illetve egy rövidebb szénláncú alkán termék (**a**) keletkezik. A karbéniumion és az utóbbi termékek keletkezési sebességét az adszorbeált alkán (**A_{ad}**) protonálódási sebessége határozza meg. Végül a (24) reakcióban keletkezett **E⁺** felületi

karbéniumionból **E** alkén termék keletkezik, miközben a Brönsted-sav centrum regenerálódik (25). Az E^+ és **E** egyensúlyát a K_E alkén adszorpciós állandó határozza meg.

A bimolekulás folyamat reakciókörülményei között, amikor az E^+ karbéniumionok élettartama elegendően hosszú, az aktív helyek nagymértékben karbéniumion intermedierekkel borítottak. Ezek a felületi képződmények olyan aktív helyeknek tekinthetők, amelyek egy gázfázisból érkező **A** alkán molekulával (EA^+) aktivált intermediert képeznek a (26) egyenlet szerint. A folyamat bimolekulás, mivel egy molekuláris felületi képződmény (karbéniumion) és egy alkán molekula részvételével megy végbe. Az (EA^+) az összes olyan karbéniumiont jelenti, amely valamely alkánból (**A** és **a**), illetve E^+ felületi karbéniumionból képződött. Az (EA^+) képződmény bomlásával (27) egy új E^+ felületi karbéniumion és **a** alkán molekula képződik, majd a láncfolyamat a (26) és (27) lépések ismétlődésével egészen addig folytatódik, amíg a karbéniumion a Brönsted-sav centrum regenerálódásával egyidejűleg alkénként deszorbeálódik és a láncfolyamat megszakad [13,17]. Az alkének és a karbéniumionok egyensúlyát ismét a (25) deszorpciós folyamat egyensúlyi állandója határozza meg.

Az aktív centrumok koncentrációjának ismeretében a sebességi egyenlet a reaktáns felületi koncentrációjával írható fel [232]. Az unimolekulás folyamatban ((23) – (25) egyenlet) az aktív Brönsted-sav centrumok koncentrációját (**S**), amelyet a reakció során állandónak tekintünk, a felületi karbénium-, és karbéniumion, valamint a borítatlan aktív Brönsted-sav centrumok koncentrációjának összegeként fejezhetjük ki az alábbi (28) egyenlet szerint:

$$S = [A^+] + [E^+] + [H^+] \quad (28)$$

A kvantumkémiai számítások azt mutatták, hogy az erős szilárd savak a rövidebb láncú E^+ alkil-karbéniumionokat kovalensen kötött alkoxidként képesek stabilizálni [233,234]. Ekkor a felületi alkoxid-csoportok a felületi karbéniumionokkal és a hidrogénhidasan kötött alkénnel vannak egyensúlyban. Azonban egy reakcióra felírható sebességi egyenlet független a reaktív intermedierek vagy átmeneti állapotok mibenlététől. Amennyiben a (24) egyenlet szerinti folyamat sebességéhez viszonyítva az A_{ad} és E^+ felületi képződmények egyensúlyi koncentrációját fenntartó alkán és alkén adszorpció – deszorpció ((23) és (25)) gyors folyamatok (azaz a (24) felületi reakció a sebesség meghatározó lépés), az unimolekulás reakció sebességét az alábbi (29) egyenlettel fejezhetjük ki [232]:

$$r_U = \frac{k_U K_A S p_A}{1 + K_E p_E + K_A p_A} \quad (29)$$

Kis borítottságoknál a nevező 1-hez közelít, így az elhanyagolás után a reakciósebesség:

$$r_U = k_U K_A S p_A \quad (30)$$

A fenti (29) és (30) egyenlet lényegében a Williams és munkatársai [85,86] által az unimolekulás folyamatra levezetett egyenletekkel azonosak.

A bimolekulás folyamatban ((26) – (27)) az aktív helyek koncentrációját a (28) egyenlethez hasonlóan írhatjuk fel:

$$S = [EA^+] + [E^+] + [H^+] \quad (31)$$

A (25) – (27) és a (31) egyenletek alapján a bimolekulás folyamatra a Williams és munkatársai által levezetett egyenlettől [85] némileg eltérő (32) sebességi egyenlet kapjuk:

$$r_B = \frac{k_B K_E K_A' S p_E p_A}{1 + K_E p_E + K_A' K_E p_E p_A} \quad (32)$$

A bimolekulás folyamatban az (EA^+) karbóniumion ugyan úgy átmeneti állapotnak tekinthető, mint az unimolekulás folyamatban feltételezett [A^+] karbóniumion [211], aminek élettartama szükségszerűen igen rövid és így felületi koncentrációja is alacsony. Ebből következően a (32) egyenletben $K_A' p_A \ll 1$. A továbbiakban (32) két szélsőséges esetet érdemes megvizsgálni, amikor az alkén borítottság (felületi karbéniumion koncentráció) kicsi, illetve nagy. Kis alkén borítottságnál a nevező 1-hez közelít, és az alábbi (33) egyszerűsített sebességi egyenlet ezek után gyakorlatilag a Williams és munkatársai által megadott egyenletnek felel meg:

$$r_B = k_B K_E K_A' S p_E p_A \quad (33)$$

A fenti sebességi egyenletről megállapították, hogy megfelelően írja le a reakciósebesség függését az alkén koncentrációtól H-USY katalizátoron 0,1 – 6,2 kPa hexán parciális nyomás tartományban és 673 K reakcióhőmérsékleten [85]. Amint a jelen munkában kapott termékeloszlásokból láthattuk (4. táblázat), az itt alkalmazott reakciókörülmények között (6,1 kPa hexán parciális nyomás és 553 K) a bimolekulás reakcióút dominál, s így az állandósult állapotban a Brönsted-sav centrumok alkénnel borítottsága feltehetően nagy, azaz $K_E p_E \gg 1$. Ekkor a fenti (32) egyenlet az alábbi (34) egyenletté egyszerűsödik:

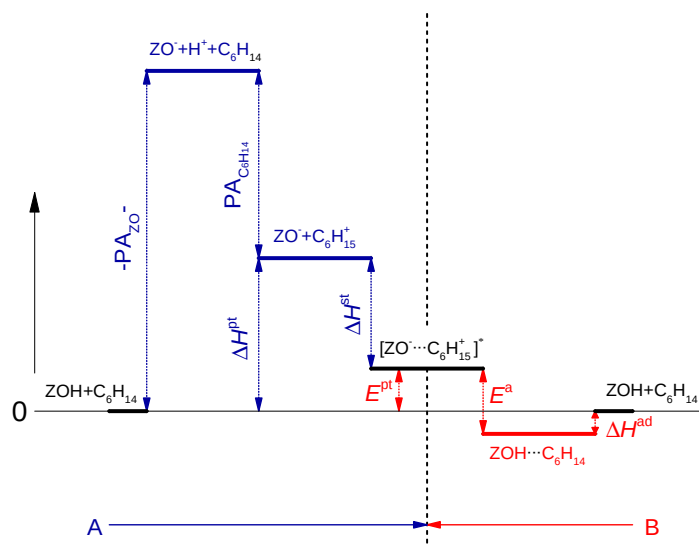
$$r_B = k_B K_A' S p_A \quad (34)$$

Nagy alkén borítottságnál tehát a reakció alkénre nézve zérusrendű. Amint a (34) és a (30) egyenletek összevetéséből látható, formálisan ugyanazt a sebességi egyenletet kaptuk a nagy alkén borítottságnál végbemenő bimolekulás krakkolódásra, mint kis borítottságnál az unimolekulás krakkolódásra.

Babitz és munkatársai [84] szerint a különböző H-zeolitokon (H-ZSM-5, H-MOR, H- β , H-USY) az unimolekulás hexán krakkolási reakcióban mért, aktív centrumok számára vonatkoztatott látszólagos sebességi állandók (TOF_U '), ill. ezekből a megfelelő látszólagos aktiválási energiák (E^a ') nagymértékben a hexán adszorpciós hőkből (ΔH^{ad}) mutatkozó különbségeknek tulajdoníthatók, míg a valódi aktiválási energiák ($E^a = E^a' - \Delta H^{\text{ad}}$) közel azonosak. Eredményeikből arra következtettek, hogy vagy a valódi aktiválási energiában nem mutatkoznak meg a saverősségbeli különbségek, vagy valószínűbben a Brönsted-sav centrumok erőssége ezekben a H-zeolitokban közel azonos. Ezzel ellentétben Kotrel és munkatársai [82,83] a fentiekhez hasonló H-zeolit katalizátorokon az unimolekulás hexán krakkolási reakcióra különböző savcentrum számra vonatkoztatott valódi sebességi állandókat (TOF_U) és valódi aktiválási energiákat (E^a) határoztak meg, amelyek a gyenge bázis (CO , N_2 , H_2) adszorpciójával meghatározott valódi saverősséggel viszonylag jó korrelációt mutattak. Azonban a későbbiekben Ramachandran és munkatársai [86] a kapott termékeloszlások összevetéséből azt feltételezték, hogy ezek a különféle zeolitokra kapott TOF_U és E^a értékek csak a bimolekulás reakcióút jelentős hozzájárulása miatt térhetnek el egymástól, azaz nem tisztán az unimolekulás krakkolódásra vonatkozó értékek. Ugyanakkor Kotrel és munkatársai [82,83] a bimolekulás hexán krakkolódásra is eltérő, savcentrum számra vonatkoztatott valódi sebességi állandókat (TOF_B) kaptak az egymástól eltérő szerkezetű és összetételű H-zeolitokra, amiből arra következtettek, hogy a vizsgált zeolitkatalizátorok eltérő saverősségű centrumokat tartalmaznak [82]. A jelen munkában viszonylag jó összefüggést találtunk az N_2 adszorpcióval meghatározott valódi saverősség és a bimolekulás hexán krakkolódás savcentrum számra vonatkoztatott látszólagos sebességi állandója (a jelen munkában $\text{TOF}_B' = k_B'/S$) között. Ebből arra következtethetünk, hogy az előbbi látszólagos átalakulási frekvencia (TOF_B') a különböző H-zeolitoknál alig, vagy hasonlóan tér el a valódi átalakulási frekvenciától (TOF_B). Ennek okát a fenti (34) egyenlet alapján magyarázzuk. Amint a fentiekben láttuk, az átmeneti állapotnak megfelelő karbóniumion koncentráció ($[\text{EA}^+]$) nagy valószínűséggel alacsony, ezért a (34) egyenletben a K_A' értékének a k_B -hez képest sokkal kisebbnek kell lennie. Ennél lényegesebb, hogy a K_A' az alkán és az E^+ felületi karbéniumion kölcsönhatására jellemző egyensúlyi állandó (lásd (26) egyenlet), ami valószínűleg sokkal kevésbé függ a zeolit szerkezetétől és összetételétől, mint a (23) egyenlet szerinti, K_a

adszorpciós állandóval jellemezhető alkán/H-zeolit kölcsönhatás. Következésképpen, míg az unimolekulás krakkolódás valódi sebességi állandója (k_U) jobb korrelációt kell, hogy mutasson a valódi saverősséggel, mint a megfelelő látszólagos sebességi állandó ($k_U' = k_U K_A S$), addig a bimolekulás krakkolódás valódi (k_B) és látszólagos ($k_B' = k_B K_A' S$) sebességi állandója is várhatóan együtt változik a valódi saverősséggel, feltéve, hogy a Brönsted-sav centrumok alkén borítottsága nagy.

Amint a fentiekben rámutattunk, az unimolekulás alkán krakkolódást leíró Haag-Dessau mechanizmus szerint [87] a reakció iniciálási lépésében teljes protonátmenet játszódását tételezik fel a H-zeolitról az alkán molekulára, ami a bimolekulás folyamat iniciálási lépése is [211] (11. ábra). A protonátmenet az alkán molekulára kötések szakadásával és ezzel összehangolt módon új kötések kialakulásával jár („concerted mechanism”). A folyamat lejátszódásához szükséges energiát az ammónia adszorpció energetikai viszonyainak feltárásánál használt sémához (lásd 9.-10. ábra) hasonló séma alapján számíthatjuk. Ekkor a hipotetikus reakcióúton (i) a Brönsted-sav centrum deprotonálódik, majd (ii) a proton összekapcsolódik a gázfázisú hexán molekulával, és végül



12. ábra. H-zeolitokon lejátszódó hexán aktiválódás energiadiagramja.

(iii) a protonált hexán molekula ("szabad" karbóniumion) a savcentrum konjugált bázisán adszorbeálódik. Az energetikai viszonyokat a 12. ábra **A**-felében látható reakcióúttal szemléltetjük (a jelölések megegyeznek a 10. ábrán használt jelölésekkel). A H-zeolitokra jellemző deprotonálódási energia ($DE = -PA_{ZO-}$) $1200 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ körüli érték [55,213], míg a hexán protonaffinitása ($PA_{C_6H_{14}}$) $665 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, amiből következően az (ii) folyamatban a

protonátmenethez szükséges energia ($\Delta H^{\text{pt}} = -\text{PA}_{\text{ZO}^-} + \text{PA}_{\text{C}_6\text{H}_{14}}$) $\sim 540 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ körüli érték. Az (iii) folyamatra jellemző, az összes adszorbátum-adszorbátum és adszorbátum-adszorbens kölcsönhatást magába foglaló energia a ΔH^{st} stabilizációs energia. A gyenge bázis hexán adszorpciójakor az erős bázis ammóniától eltérően a kölcsönhatás a Brönsted-sav centrummal – amint a spektrális jellemzőkből egyértelműen megállapítható (7. ábra) – döntően hidrogénhidas jellegű. A protonálódással keletkező feltételezett karbóniumion élettartama rövid, ezért aktivált átmeneti állapotnak tekinthető [211]. A folyamat energiamérlege az aktivált komplex ($[\text{ZO}^-\cdots\text{C}_6\text{H}_{15}^+]^*$) kialakulásához szükséges E^{pt} aktiválási energia (12. ábra):

$$E^{\text{pt}} = \Delta H^{\text{pt}} + \Delta H^{\text{st}} \quad (35)$$

Egy adott bázisra a ΔH^{pt} csak a szilárd sav valódi saverősségétől függ, míg a ΔH^{st} az összes zeolitszerkezettől függő energia hozzájárulást tartalmazza. Feltéve, hogy a hexán aktiválódása teljes protonátmeneten keresztül játszódik le, az E^{pt} energia egyenlő az unimolekulás hexán krakkolódás E_{U} látszólagos aktiválási energiájával, ami viszont a folyamat valódi aktiválási energiájának (E_{U}) és a hexán adszorpciós hőjének (ΔH^{ad}) az összegével azonos (lásd a 12. ábra **B**-felében szemléltetett reakcióutat):

$$E^{\text{pt}} = E_{\text{U}}' = E_{\text{U}} + \Delta H^{\text{ad}} \quad (36)$$

A különböző H-zeolitokon az unimolekulás hexán átalakulásra mért E_{U} látszólagos aktiválási energiák rendszerint $90 - 190 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ közé estek [82,84]. Ebből adódóan a hexánra a teljes protonátmenethez szükséges ΔH^{st} stabilizációs energia $390 - 310 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ értékre becsülhető. Ez a stabilizációs energia nyilvánvalóan jelentősen meghaladja a rendszerint mért $50 - 90 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ közötti ΔH^{ad} hexán adszorpciós hőt [82,84]. Ezért, amint a (35) és (36) egyenlet összevetéséből látható ($\Delta H^{\text{pt}} + \Delta H^{\text{st}} = E_{\text{U}} + \Delta H^{\text{ad}}$), az E_{U} valódi aktiválási energiának a zeolitszerkezettől és összetételtől függő ΔH^{st} stabilizációs energia jelentős részét is tartalmaznia kell. Ennek ellenére Babitz és munkatársai [84] azt találták, hogy az E_{U} valódi aktiválási energia független a különböző nagy Si/Al arányú zeolitok szerkezetétől és összetételétől. Ebből következően nagyon valószínű, hogy a Brönsted-sav centrumok által katalizált alkán átalakulás olyan reakcióúton megy végbe, amelyen a valódi aktiválási energia sokkal kisebb, mint a teljes protonátmenetre jellemző ΔH^{pt} energia. Ezért az alkán aktiválásához (lásd (24) egyenlet) feltehetően teljes protonátmenet, azaz a Haag-Dessau mechanizmus szerint feltételezett nagy energiájú átmeneti állapot (karbóniumion) kialakulása nem szükséges, hanem az aktiválódás valamilyen módon a savcentrummal kialakított H-kötés

révén is létrejön. Stabilis pentakoordinált karbóniumionok kialakulását Oláh és munkatársai [235] mutatták ki cseppfolyós szupersavakban lejátszódó alkán reakcióra és lényegében ezt a karbóniumionos mechanizmust adaptálták a szintén szupersavnak vélt (vagy magas hőmérsékleten azzá váló) H-zeolitokon lejátszódó folyamatokra is. Azonban Haw és munkatársai [236,237] arra a következtetésre jutottak, hogy a H-zeolitok sem alacsony, sem magas hőmérsékleten nem tekinthetők szupersavnak, s így az alkán aktiválódás karbóniumionos mechanizmussal nem értelmezhető. Vizsgálataik arra engedtek következtetni, hogy teljes protonátmenet a zeolitról az alkánra csak akkor játszódhatna le, ha az alkán gázfázisú protonaffinitása meghaladná a kb. $875 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ értéket. Az ennél lényegesen kisebb protonaffinitású hexán (5. táblázat) adszorpciójakor az egyensúlyi állapotban a proton sokkal inkább a zeoliton, mintsem az alkán molekulán helyezkedik el [237]. Valószínűleg a zeolitváz átmeneti állapotokat stabilizáló hatása révén a nagy energiájú intermedierek és a hozzájuk vezető még nagyobb energiájú átmeneti állapotok megkerülhetők. Ezzel összhangban az elméleti számítások azt mutatták, hogy az alkán krakkolódás olyan átmeneti állapotokon keresztül megy végbe, ahol a zeolitvázban a savcentrum közelében lévő oxigénatomok a protont és az alkán aktivált részét stabilizálják [238,239]. Habár a Haag-Dessau mechanizmus szerint feltételezett karbóniumion, mint átmeneti állapot nagy valószínűséggel a valóságos reakcióút leegyszerűsítése, ezzel a mechanizmus elképzeléssel a termékeloszlás viszonylag pontosan megjósolható [211] és az alkán átalakulási reakció kinetikájával is összhangban van. Hasonló megállapításra juthatunk a bimolekulás hexán krakkolódást illetően is. Operando DRIFT spektroszkópiai vizsgálatainkból arra következtethetünk, hogy a Brønsted-sav centrumok a reakció hőmérsékletén (553 K) is nagymértékben borítottak (7. ábra). A spektrális jellemzők azonban döntően a savas OH-csoportok és telített szénhidrogén közötti kölcsönhatásra utalnak, míg a reakció közben adszorbeált alként vagy felületi alkoxidot nem tudtunk detektálni [D5,D7]. Ezek az eredmények nem támasztják alá azt a feltételezést, hogy a bimolekulás hexán krakkolódás lejátszódásakor a katalizátor nagymértékben alkénnel borított lenne. Ebből arra következtetünk, hogy – bár a bimolekulás reakció a kinetikát tekintve összhangban van a Haag-Dessau mechanizmussal – utóbbi mechanizmuskép valószínűleg mégsem írja le pontosan a valóságos folyamatokat.

A H-zeolit katalizátorok gyors fáradása miatt jelen munkában nem kíséreltük meg a bimolekulás hexán krakkolásra az Arrhenius paraméterek (A_B ' látszólagos preexponenciális tényező és E_B ' látszólagos aktiválási energia) meghatározását. Ugyancsak kétséges lenne a meghatározott látszólagos aktiválási energiát az összetett bimolekulás katalitikus láncfolyamat valamelyik lépéséhez rendelni. Lunsford és munkatársai [82] megállapították,

hogy adott H-zeoliton a bimolekulás hexán konverzió valódi és látszólagos sebességi állandója is hozzávetőlegesen egy nagyságrenddel nagyobb, mint az unimolekulás folyamat megfelelő sebességi állandója. A jelen munkában a nagyobb valódi sűrűséget mutató H-ZSM-5, H-MOR, és H- β katalizátorok a bimolekulás hexán konverzióban aktívabbak voltak, mint a gyengébben savas H-Y és H-USY katalizátorok. A TOF_B ' értékek és a valódi savasság között talált összefüggés arra utalhat, hogy a látszólagos TOF_B ' és TOF_U ' eltérését nem lehet kizárólag a preexponenciális tényezők eltérésének tulajdonítani, hanem a bimolekulás folyamat látszólagos E_B ' aktiválási energiájának is kisebbnek kell lennie az unimolekulás folyamat látszólagos E_U ' aktiválási energiájánál. Ezt támasztják alá Williams és munkatársainak [240] az eredményei is, amelyek szerint a reakciókörülmények változtatásával az unimolekulás tartományból a bimolekulás tartományba haladva az aktiválási energia csökken. Számításaink szerint az aktiválási energiában bekövetkező mindössze $10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ csökkenés már elegendő lenne ahhoz, hogy az unimolekulás és bimolekulás folyamat sebességi állandóiban tízszeres különbséget eredményezzen. Ezt a különbséget a két folyamatban kialakuló eltérő átmeneti állapotra (aktivált komplexre) vezetjük vissza. Az asszociált molekulák protonaffinitása rendszerint nagyobb, mint egyetlen molekuláé [221], ezért a bimolekulás folyamatban feltételezett (EA^+) átmeneti állapot (26. egyenlet) valószínűleg stabilisabb, mint az unimolekuláris folyamatban feltételezett [A^+] átmeneti állapot (24. egyenlet). A nagyobb stabilitás nagyobb felületi koncentrációt és így nagyobb reakciósebességet eredményez. Ugyanakkor azt is figyelembe kell vennünk, hogy a bimolekulás folyamat átmeneti állapotában kialakuló szénlánc hossza szükségszerűen meghaladja az unimolekulás folyamat átmeneti állapotáét (lásd 11. ábra). Minthogy az alkánok reaktivitása a szénatom szám növekedésével nagymértékben növekszik [17], ezért a bimolekulás átalakulás sebességének várhatóan nagyobbnak kell lennie.

5.2. Bifunkciós Pt/H-zeolit katalizátorok hidroizomerizációs aktivitása

5.2.1. Bifunkciós Pt/H-zeolit katalizátorokkal végzett kísérletek eredményei

5.2.1.1. Pt/H-zeolitok jellemzői

A H-MOR, H- β , és H-USY zeolitokból (lásd 2. táblázat) előállított Pt/H-zeolitok legfontosabb jellemzőit az alábbi 6. táblázatban adjuk meg.

6. táblázat. Pt/H-zeolitok összetétele és jellemzői.

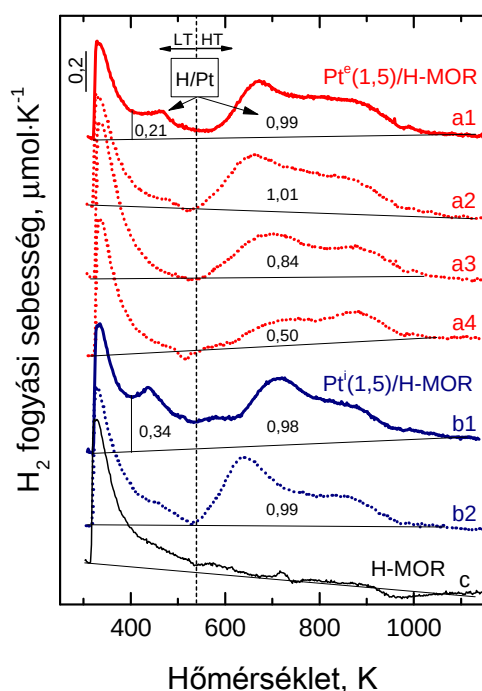
Katalizátor ^a	Kiindulási H-zeolit ^b	Pt prekursor vegyület	Pt beviteli eljárás	Pt-tartalom, m/m%	Pt/Al _F ^c
Pt ^e (1,5)/H-MOR	H-MOR(10)	(NH ₃) ₄ PtCl ₂	ioncsere	1,5	0,04
Pt ⁱ (1,5)/H-MOR	H-MOR(10)	H ₂ PtCl ₆	impregnálás	1,5	0,04
Pt ⁱ (2,6)/H-MOR	H-MOR(8,9)	H ₂ PtCl ₆	impregnálás	2,6	0,08
Pt ⁱ (1,9)/H- β	H- β (12,5)	H ₂ PtCl ₆	impregnálás	1,9	0,08
Pt ⁱ (2,1)/H-USY	H-USY(2,9)	H ₂ PtCl ₆	impregnálás	2,1	0,04

^a A katalizátor megjelölésénél az ioncsérével, ill. impregnálással bevitt platinát Pt^e, ill. Ptⁱ megjelöléssel különböztetjük meg. A zárójelben megadott szám a tömegszázalékban kifejezett Pt tartalom. ^b Összetételei adatok a 2. táblázatban. ^c A Pt/Al_F hányados a Pt atomoknak a zeolitváz Al atomjaihoz viszonyított atomarányát mutatja. Az Al_F a kiindulási H-zeolitban a Brönsted-sav centrumok koncentrációjával azonos.

A különféle Pt prekursor vegyülettel és Pt beviteli módszerrel (ioncsere és impregnálás) előállított katalizátorok kémiai analízissel meghatározott Pt tartalma 1,5 és 2,6 m/m% között változott. A Pt tartalomból megállapítható, hogy a számított mennyiségű platinát tartalmazó oldatból a Pt lényegében maradéktalanul a katalizátor mintába került. A Pt koncentráció a zeolitváz alumínium tartalmához (Al_F) viszonyítva a különböző Pt/H-zeolitokban 0,04 illetve 0,08, azaz a bevitt Pt atomok száma a Brönsted-sav centrumok számának a 4, illetve 8 %-a.

5.2.1.2. Előkezelés hatása a Pt oxidációs állapotára.

A vizsgált Pt/H-zeolitok közül az 1,5 % Pt tartalmú H-MOR katalizátorokon végzett H₂-TPR vizsgálatok eredményeit a 13. ábrán mutatjuk be. A referenciamintaként vizsgált, redukálható fémkomponenst nem tartalmazó H-MOR TPR görbájén (13. ábra, c) alacsony hőmérsékleten (~320 K) megjelenő csúcs az alkalmazott H₂/N₂ elegyből szobahőmérsékleten szelektíven adszorbeált N₂ deszorpciójából adódó hidrogénkoncentráció csökkenésnek



13. ábra. $\text{Pt}^{\text{e}}(1,5)/\text{H-MOR}$, $\text{Pt}^{\text{i}}(1,5)/\text{H-MOR}$ és H-MOR mintán mért H_2 -TPR görbék. A mintákat 723 K-en vagy O_2 -áramban oxidáltuk (a1,b1,c), vagy 10% H_2/N_2 -áramban redukáltuk (a2,b2), majd ugyanezen a hőmérsékleten N_2 -árammal öblítettük és szobahőfokra hűtöttük a TPR mérés előtt. Az a3 és a4 görbék felvétele előtt a mintát az a2-vel azonos módon kezeltük elő, kivéve, hogy a redukálás után a mintát 10% H_2/N_2 -áramban először 523 K-re, ill. szobahőfokra hűtöttük az N_2 -árammal végzett öblítést megelőzően. A függőleges szaggatott vonal az alacsony- (LT) és a magas hőmérsékletű tartományt (HT) különíti el. Az ábrán feltüntetett H/Pt atomarányokat az egyes hőmérséklet tartományokban a görbe alatti területből számított H_2 fogyasztásból és a minta Pt tartalmából számítottuk.

tulajdonítható. Ez a csúcs a Pt/H-MOR mintákon is megjelenik, azonban mivel nem redukációs folyamathoz tartozó hidrogénfogyásból ered, a TPR görbék értékelésénél nem vettük figyelembe. Az O_2 -áramban előkezelt mintákon (13. ábra, a1 és b1) a redukcióhoz rendelkezhető H_2 fogyás két viszonylag jól elkülönülő hőmérséklettartományban, kb. 550 K alatt és fölött figyelhető meg. Az alacsony hőmérsékletű tartományban (LT) jelentkező redukációs csúcs kissé átfed a fent említett N_2 deszorpciós csúccsal, míg a magas hőmérsékletű tartományban (HT) két egymással átfedő redukációs csúcs látható. Nagyon hasonló TPR görbéket kaptunk a $\text{Pt}^{\text{i}}(2,6)/\text{H-MOR}$, $\text{Pt}^{\text{i}}(1,9)/\text{H-}\beta$, és a $\text{Pt}^{\text{i}}(2,1)/\text{H-USY}$ katalizátorokra is [D10]. A vizsgált katalizátorokra a hidrogénfogyásból kiszámított H/Pt atomarányokat a 7. táblázatban adjuk meg. Amint a táblázatban látható, az LT csúcs HT csúcshoz viszonyított aránya az impregnálással előállított, illetve nagyobb Pt tartalmú H-MOR mintában nagyobb. A H_2 -TPR méréseket a hidrogéntartalmú áramban 723 K-en előredukált, majd ugyanezen a hőmérsékleten N_2 -árammal öblített katalizátorokon is elvégeztük. Meglepő módon, a várakozással ellentétben a magas hőmérsékletű redukációs csúcsok az oxigénben előkezelt mintákkal összevetve hasonló, vagy akár nagyobb intenzitással is megjelentek (v. ö. a 13. ábrán az a1 és a2, illetve a b1 és b2 görbéket, valamint a 7. táblázatban megadott megfelelő H/Pt atomarányokat). A fenti eredményekből arra következtethetünk, hogy a magas hőmérsékletű N_2 -árammal végzett öblítés után – függetlenül attól, hogy a H_2 -TPR mérés előtt a mintát oxidáltuk, vagy redukáltuk – a Pt oxidációs állapota hasonló.

7. táblázat. A H₂-TPR mérésekből meghatározott H/Pt atomarányok. ^a

Katalizátor	H/Pt atomarány		
	LT (<550 K)	HT (>550 K)	Összes ^b (300-550 K)
Pt ^e (1,5)/H-MOR ^c	0,21	0,99	1,20 (0,26)
Pt ^e (1,5)/H-MOR ^d	-	1,01	1,01 (0)
Pt ⁱ (1,5)/H-MOR ^c	0,34	0,98	1,32 (0,29)
Pt ⁱ (1,5)/H-MOR ^d	-	0,99	0,99 (0)
Pt ⁱ (2,6)/H-MOR ^c	0,61	0,56	1,17
Pt ⁱ (2,6)/H-MOR ^d	-	0,79	0,79
Pt ⁱ (1,9)/H-β ^c	0,46	0,48	0,94
Pt ⁱ (1,9)/H-β ^d	-	0,88	0,88
Pt ⁱ (2,1)/H-USY ^c	0,10	0,31	0,41

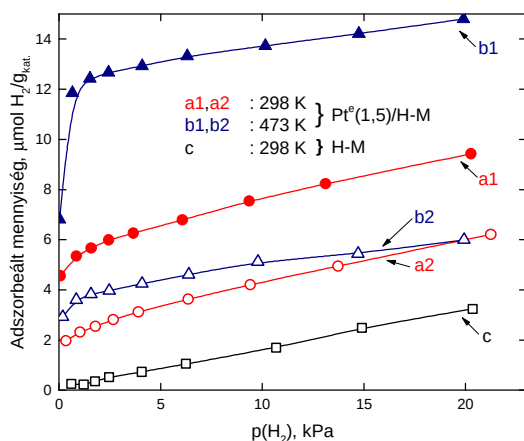
^a A H₂-TPR görbék felvételéhez az előkezelt mintát 30 cm³·min⁻¹ 10% H₂/N₂ gázelegyben 10 K·min⁻¹ felfűtési sebességgel 973 K-re fűtöttük fel. A TPR görbék alapján meghatározott H₂ fogyasztásból számított átlagos Pt redukciós fok H/Pt atomarányként kifejezve. Az LT és HT jelölés az alacsony, illetve magas hőmérsékletű redukciós tartományt jelöli. ^b Az LT és HT tartományban összesen fogyott H₂ mennyiségből számított H/Pt atomarány. Zárójelben a redukciós folyamatban képződött víz mennyiségét adjuk meg, amelyet külön kísérletben volumetriás módszerrel határoztunk meg. ^c Oxidált katalizátorral kapott H₂-TPR eredmények. Az oxidált katalizátor előállításához a mintát 50 cm³·min⁻¹ O₂-áramban 10 K·min⁻¹ felfűtési sebességgel 723 K-re fűtöttük, egy órán át ezen a hőmérsékleten tartottuk, majd N₂-vel átöblítettük, 30 percig evakuáltuk, végül N₂-áramban szobahőmérsékletre hűtöttük. ^d Redukált katalizátorral kapott H₂-TPR eredmények. A redukált katalizátor előállításához az oxidált katalizátor előállításánál használt eljárás alkalmaztuk, kivéve, hogy oxigén helyett 10% H₂/N₂ gázelegyet alkalmaztunk.

A redukcióterméket, a vizet, összegyűjtöttük és mennyiségét megmértük. Megállapítottuk, hogy vízképződés csak az oxigénben előkezelt mintán megy végbe. Az oxidált Pt^e(1,5)/H-MOR és Ptⁱ(1,5)/H-MOR mintákon képződött víz mennyiségét a platinatartalomra vonatkoztatva H/Pt atomarányként fejeztük ki (lásd 7.táblázat). Az így kapott értékek jó közelítéssel azonosak a H₂-TPR mérésből az alacsony hőmérsékletű tartományra kapott H₂ fogyasztásból számított H/Pt atomarányokkal. Ugyanakkor az előredukált Pt^e(1,5)/H-MOR és Ptⁱ(1,5)/H-MOR mintákon sem LT redukciós csúcsot (13. ábra, a2 és b2), sem redukciós folyamatot kísérő vízképződést (7. táblázat) nem tapasztaltunk. Mivel a HT tartományban (>550 K) végbemenő redukciós folyamatot nem kíséri vízképződés, ezért a H₂ fogyás nem valamilyen oxigéntartalmú Pt képződmény redukciójával függ össze. Ugyanakkor az előredukált mintán ismételtelen megjelenő HT csúcsból arra következtethetünk, hogy a magas hőmérsékleten N₂-árammal végzett öblítéskor redukálható Pt képződményt eredményező oxidációs folyamatnak kellet lejátszódnia. Mivelhogy oxigéntartalmú Pt

képződmény ekkor már nem alakulhatott ki, a visszaoxidálódás a redukált Pt és a zeolit savas OH-csoportjai közötti reakcióval mehetett végbe. A visszaoxidálódás mértéke a nitrogénes öblítés hőmérsékletétől függ, azonban meglepő módon a Pt jelentős része már szobahőmérsékletű öblítéskor is visszaoxidálódott (lásd 13. ábra).

5.2.1.3. A platina diszperzitása és átlagos szemcsemérete.

A redukált ($\text{H}_2/723\text{K}$) $\text{Pt}^e(1,5)/\text{H-MOR}$ és $\text{Pt}^i(1,5)/\text{H-MOR}$ mintákban a Pt diszperzitását H_2 kemisorpció vizsgálatával, az úgynevezett kettős izoterma módszerrel (lásd 4.2.3. fejezet) határoztuk meg. A $\text{Pt}^e(1,5)/\text{H-MOR}$ katalizátoron és a referenciaként alkalmazott H-MOR zeoliton mért H_2 adszorpció izotermákat a 14. ábrán mutatjuk be.



14. ábra. A $\text{Pt}^e(1,5)/\text{H-MOR}$ katalizátoron 298 K-en (a1,a2) és 473 K-en (b1,b2) mért H_2 adszorpció izotermák. A mintát H_2 -ben 723 K-en redukáltuk, majd ugyanezen a hőmérsékleten evakuáltuk és az adszorpció hőmérsékletére (298 vagy 473 K) hűtöttük. Az első izoterma (a1,b1) felvétele után a mintát az adszorpció hőmérsékletén (298 vagy 473 K) evakuáltuk, majd felvettük a második adszorpció izotermát (a2,b2) is. A H-MOR mintán 298 K-en mért izotermát (c) referenciaként adjuk meg.

Az evakuálással el nem távolítható, erősen kötött hidrogén mennyisége az adott adszorpció hőmérsékleten a két egymást követő méréssel kapott hidrogénfelvétel különbségeként számítható. Az erősen kötött hidrogén mennyiségét a Pt tartalomra vonatkoztatva (H/Pt) megkapjuk az adszorbeáló, hozzáférhető Pt atomok hányadát, azaz a diszperzitást. A diszperzitásból az átlagos Pt szemcseméret is kiszámítható [241]. A H_2 kemisorpció kísérletekből a $\text{Pt}^e(1,5)/\text{H-MOR}$ és $\text{Pt}^i(1,5)/\text{H-MOR}$ katalizátorokra kapott H/Pt atomarányt és az ebből számított átlagos Pt szemcseméretet a 8. táblázatban foglaljuk össze. A 298 K-en mért H_2 adszorpció izotermából a fenti katalizátorokra meghatározott diszperzitás érték 0,078 (7,8%) ill. 0,083 (8,3%), míg az ezekből számított átlagos Pt szemcseméret 11,5 ill. 10,8 nm. A $\text{Pt}^e(1,5)/\text{H-MOR}$ mintán 473 K hőmérsékleten is felvettük a H_2 adszorpció izotermát (14. ábra, b1,b2). Érdekes módon, magasabb adszorpció hőmérsékleten (473 K)

8. táblázat. Platina diszperzitás és átlagos szemcseméret.

Katalizátor	H/Pt ^a		d _{Pt} (H ₂ adsz.) ^b , nm		d _{Pt} (XRD) ^c , nm
	298 K	473 K	298 K	473 K	
Pt ^e (1,5)/H-MOR	0,078	0,229	11,5	3,9	13
Pt ⁱ (1,5)/H-MOR	0,083	-	10,8	-	90

^a H₂ adszorpciók kísérletekből kettős izoterma módszerrel meghatározott diszperzitás.

^b A diszperzitás értékből számított átlagos Pt szemcseméret. ^c Röntgendiffrakciós (XRD) mérésekből a Scherrer módszerrel meghatározott átlagos Pt szemcseméret.

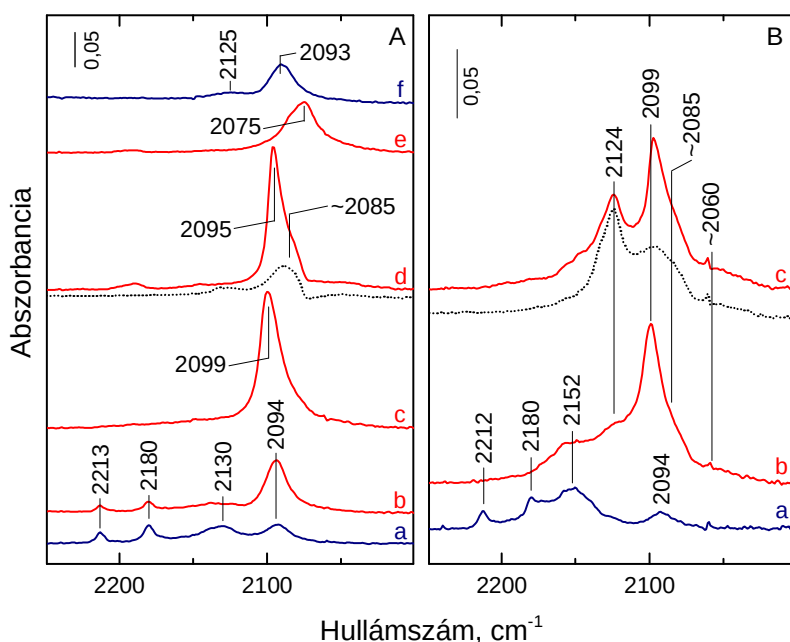
lényegesen nagyobb mennyiségű hidrogén kötődött meg erősen, mint szobahőmérsékleten. Ebből számítva nagyobb diszperzitást (0,229) és kisebb átlagos Pt szemcseméretet (3,9 nm) kapunk (8. táblázat). A fenti eredményekből arra a következtetésre jutunk, hogy a Pt diszperzitás és átlagos szemcseméret meghatározására hagyományosan alkalmazott H₂ kemisorpciók módszer a Pt/H-zeolitoknál ellentmondásos eredményekre vezethet, ezért alkalmazhatósága kérdéses.

A fenti Pt^e(1,5)/H-MOR és Ptⁱ(1,5)/H-MOR katalizátorokra az átlagos Pt szemcseméretet röntgendiffrakciós mérésekből a Scherrer módszerrel is meghatároztuk. A katalizátorok redukció előtti és utáni állapotában is felvettük a röntgendiffraktogramokat (itt nem mutatjuk, lásd [D11]). Megállapítottuk, hogy a Pt bevitele egyik katalizátornál sem okozott szerkezeti károsodást a zeolitban. A redukció előtt és után felvett röntgendiffraktogramok gyakorlatilag megegyeztek, így a meghatározott átlagos szemcseméreteket az előkezeléstől függetlenül azonosnak, 13, illetve 90 nm-nek adódtak (8. táblázat) [D11]. Ebből arra lehet következtetni, hogy a Pt szemcsék már a katalizátor előállításakor, valószínűleg a Pt prekursor vegyület termikus bomlásakor lejátszódó autoredukcióval már kialakulhattak. Ugyanakkor azt is meg kell jegyezni, hogy röntgendiffrakcióval csak a kb. 5 nm fölötti átmérőjű Pt szemcsék detektálhatók, így ha az adott katalizátor sok ennél kisebb szemcsét tartalmaz, a kapott átlagos szemcseméret jelentősen eltérhet a valóságtól.

5.2.1.4. CO adszorpció

A Pt/H-zeolitokban kialakult fémcentrumokat a CO adszorpciójukor keletkező karakterisztikus felületi karbonil képződmények infravörös spektroszkópiai vizsgálatával jellemeztük. Az oxidált, valamint a különböző hőmérsékleten H₂ vagy CO tartalmú

gázáramban redukált Pt/H-MOR katalizátoron elvégzett kísérletek eredményeit a 15 – 17. ábrákon mutatjuk be. Az O₂-áramban előkezelt Pt^e(1,5)/H-MOR mintán adszorbeált szén-monoxid 2213, 2180, 2130, és 2094 cm⁻¹ hullámszámnál ad karbonil csoportokra jellemző karakterisztikus ν_{CO} sávot (15A. ábra, a). A H₂-áramban végzett redukáláskor az alkalmazott legalacsonyabb redukciós hőmérsékleten (373 K-en) redukált mintán a 2094 cm⁻¹-es sáv felerősödve jelenik meg, amelynek az intenzitása a növekvő redukciós hőmérséklettel ~723 K-ig növekszik, ahol vállként ~2085 cm⁻¹-nél egy újabb sáv is megjelenik (15A ábra, b-d). Magasabb, 823 K redukciós hőmérsékleten a karbonil sáv kissé eltolódva (2075 cm⁻¹),



15. ábra. Adszorbeált CO DRIFT spektruma (A) Pt^e(1,5)/H-MOR mintán: (a) 50% O₂/N₂ áramban 723 K-en előkezelt, majd ezt követően H₂-áramban (b) 373 K, (c) 523 K, (d) 723 K, (e) 823 K hőmérsékleten redukált, illetve (f) a 723 K-en redukált és ugyanezen a hőmérsékleten ismételt oxidált mintán, és (B) Ptⁱ(1,5)/H-MOR mintán: (a) O₂/N₂ áramban 723 K-en előkezelt, majd ezt követően H₂-áramban (b) 523 K és (c) 723 K hőmérsékleten redukált mintán. Az egyes mintákat az előkezelést követően He árammal 723 K-en átöblítettük, szobahőmérsékletre hűtöttük és 3% CO/He árammal érintkeztettük. A szaggatott vonallal jelölt spektrumokat a fölöttük látható spektrum felvételét követő 50% O₂/N₂ árammal végzett szobahőmérsékletű öblítés után vettük fel.

némileg kiszélesedett kisebb intenzitású aszimmetrikus sávként jelenik meg (15A ábra, e). A sáv intenzitáscsökkenéséből a Pt szintereződésére lehet következtetni, míg a kiszélesedése és aszimmetrikus megjelenése arra utalhat, hogy több, egymástól kismértékben eltérő frekvenciát adó karbonil csoporttól származik, vagyis valószínűsíthetően különböző méretű Pt klasztereken adszorbeált CO eredő sávja. A 723 K-en redukált, majd ugyanezen a

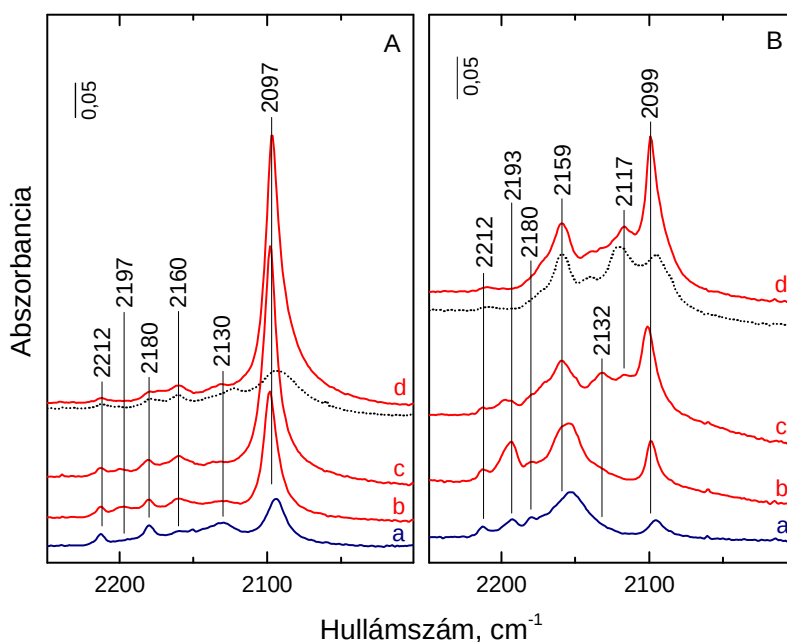
hőmérsékleten oxidált mintán szintén jelentősen kisebb intenzitással, 2093 cm^{-1} -nél jelenik karbonil sáv, amelyet 2125 cm^{-1} -nél egy további kis intenzitású sáv kísér (15A ábra, f).

Az azonos Pt tartalmú, de impregnálással előállított $\text{Pt}^{\text{I}}(1,5)/\text{H-MOR}$ mintán is hasonló karbonil sávok jelentek meg oxidált állapotban, mint a fentiekben tárgyalt $\text{Pt}^{\text{e}}(1,5)/\text{H-MOR}$ mintán (v. ö., 15A és 15B ábrán az α -val jelölt spektrumokat). Kisebb eltérés, hogy $\text{Pt}^{\text{I}}(1,5)/\text{H-MOR}$ mintán a domináns abszorpciós sáv kissé felfelé tolódva, 2152 cm^{-1} -nél mutatkozik. A minták redukálásakor jelentősebb eltérés, hogy míg a $\text{Pt}^{\text{e}}(1,5)/\text{H-MOR}$ mintán az oxidált állapotban $\sim 2100\text{ cm}^{-1}$ alatt megfigyelt sávok már a viszonylag alacsony hőmérsékletű redukció (523 K) után sem mutatkoznak (15A ábra, c), addig $\text{Pt}^{\text{I}}(1,5)/\text{H-MOR}$ mintán a 2152 cm^{-1} -es sáv közel az eredeti intenzitásával jelenik meg (15B ábra, b). A magasabb hőmérsékletű redukciót (723 K) követően azonban ez a sáv is eltűnik és ezzel egyidejűleg feltehetően újabb, 2124 cm^{-1} -nél sávot adó Pt centrumok keletkeznek (15B ábra, c). Ugyanakkor a domináns sávok (2124 és 2099 cm^{-1}) mellett $\sim 2085\text{ cm}^{-1}$ -nél egy vállként jelentkező sáv, valamint $\sim 2060\text{ cm}^{-1}$ -nél egy kis intenzitású széles sáv is jól kivehető a spektrumon (15B ábra, c).

A CO adszorpciót követő oxigéntartalmú gázzal végzett öblítés mindkét mintán csak a 2100 cm^{-1} körül sávot adó karbonil csoportokat érintette (15. ábra, szaggatott vonallal jelzett spektrumok). Ez a sáv azonban teljes mértékben újra megjelent, amint a katalizátort ismételt CO tartalmú gázzal érintkeztettük (az ábrán nincs bemutatva). Érdekes módon az előbbi sáv eltűnését és újra megjelenését is CO_2 képződés kísérte, amint az az adszorbeált CO_2 -ra jellemző 2360 cm^{-1} körül megjelenő sávból egyértelműen látható volt. A CO_2 képződésből következik, hogy a CO olyan oxigén ligandumot hordozó Pt centrumot redukál, amely centrum a redukált katalizátort oxigénnel érintkeztetve keletkezik. A fenti folyamat jobb megértéséhez a Pt/H-MOR katalizátorok redukcióját vizsgáltuk 3% CO/He áramban, 298 és 573 K közötti hőmérsékleteken oly módon, hogy miután a katalizátort 5 percig redukáltuk a kívánt hőmérsékleten, a CO tartalmú gázban szobahőmérsékletre hűtöttük, és ismételt felvettük a minta spektrumát. Az *in situ* redukciós kísérletek eredményeit a 16. és 17. ábrán mutatjuk be.

Annak ellenére, hogy a $\text{Pt}^{\text{e}}(1,5)/\text{H-MOR}$, $\text{Pt}^{\text{I}}(1,5)/\text{H-MOR}$, és $\text{Pt}^{\text{I}}(2,6)/\text{H-MOR}$ mintákon a CO-val végzett redukciós kísérletekben kapott eredmények sok hasonlóságot mutatnak (16. és 17. ábra), bizonyos eltérések is megfigyelhetők. A többi Pt/H-MOR mintától eltérően a $\text{Pt}^{\text{e}}(1,5)/\text{H-MOR}$ mintán a $2090 - 2099\text{ cm}^{-1}$ körül megjelenő abszorpciós sáv intenzitása 473 K redukciós hőmérséklet fölött már nem növekszik tovább (16A. ábra, c, d). A minta redukálásakor a 2212 , 2180 , és 2130 cm^{-1} -nél mutatkozó sávok intenzitása kisebb-

nagyobb mértékben csökken, miközben újabb kis intenzitású sávok jelennek meg 2197 és 2160 cm^{-1} -nél (16A. ábra). A redukciós hőmérséklet 373 K fölé emelésével a 2197 cm^{-1} -es sáv intenzitása fokozatosan csökken, míg a 2160 cm^{-1} -es sáv lényegében nem változik (16A.

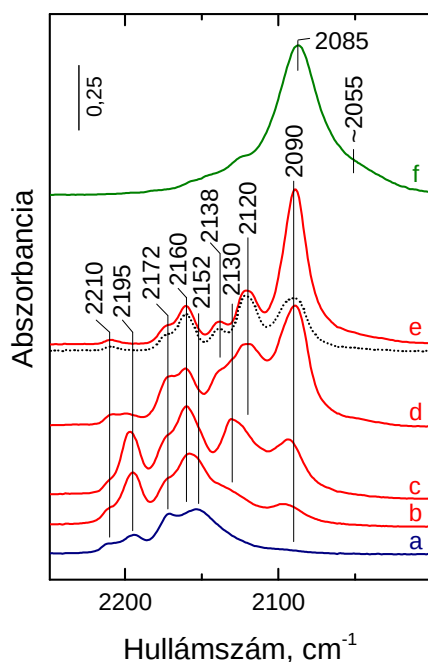


16. ábra. Adszorbeált CO DRIFT spektruma **(A)** $\text{Pt}^{\text{e}}(1,5)/\text{H-MOR}$ és **(B)** $\text{Pt}^{\text{I}}(1,5)/\text{H-MOR}$ katalizátoron. A mintát 50% O_2/N_2 áramban 723 K-en kezeltük elő, majd ugyan ezen a hőmérsékleten He-árammal öblítettük. A spektrumokat szobahőmérsékleten vettük fel, miután a mintát 3% CO/He árammal 5 percig (a) 298 K, (b) 373 K, (c) 473 K, és (d) 573 K hőmérsékleten érintkeztettük. A (d) spektrum felvétele után a mintát 298 K-en 50% O_2/N_2 árammal 5 percig öblítettük, majd újabb spektrumot vettünk fel (szaggatott vonallal jelzett spektrumok).

ábra). A $\text{Pt}^{\text{I}}(1,5)/\text{H-MOR}$ katalizátor fokozatos redukálása hasonló módon a 2100 cm^{-1} fölötti karbonil sávok átrendeződését eredményezi (16B. ábra, *a-d*). Ezen a mintán is ugyanúgy új karbonil sáv jelenik meg 2160 cm^{-1} körül, ugyanakkor kissé eltérő módon a redukáláskor (473 K-en) 2132 cm^{-1} -nél is kialakul új sáv, amely magasabb hőmérsékletű (573 K) redukálás után már nem jelenik meg (16B. ábra, *c, d*). További különbség, hogy a $\text{Pt}^{\text{e}}(1,5)/\text{H-MOR}$ mintától eltérően a $\text{Pt}^{\text{I}}(1,5)/\text{H-MOR}$ mintán 473 K vagy e fölötti hőmérsékletű redukció után 2117 cm^{-1} -nél is új sáv jelenik meg.

A 16 és 17. ábrán bemutatott spektrumok összevetéséből látható, hogy a $\text{Pt}/\text{H-MOR}$ katalizátorokban kialakuló különféle Pt centrumok szerkezete és egymáshoz viszonyított koncentrációja nem csak a Pt beviteli módjától és a redukció mértékétől, hanem a katalizátor platinatartalmától is függ. Erre utal, hogy az oxidált $\text{Pt}^{\text{I}}(1,5)/\text{H-MOR}$ és $\text{Pt}^{\text{I}}(2,6)/\text{H-MOR}$ mintákon a szobahőmérsékletű CO adszorpció után a ν_{CO} tartományban kialakuló hasonló

sávszerkezet mellett kisebb sáveltolódások és eltérő sávintenzitás arányok figyelhetők meg (v. ö. 16B és 17. ábra, a). Ugyanígy eltérések mutatkoznak a redukálás után is. A CO-val 473 K-en redukált $\text{Pt}^{\text{i}}(2,6)/\text{H-MOR}$ mintán a 2130 cm^{-1} -es karbonil sáv lényegesen nagyobb intenzitással jelenik meg, mint a kisebb platinatartalmú $\text{Pt}^{\text{i}}(1,5)/\text{H-MOR}$ mintán (v. ö. 16B és 17. ábra, c). Azonban ez utóbbi sáv alacsonyabb vagy magasabb hőmérsékletű redukálást



17. ábra. Adszorbeált CO DRIFT spektruma $\text{Pt}^{\text{i}}(2,6)/\text{H-MOR}$ katalizátoron. A mintát 50% O_2/N_2 áramban 723 K-en kezeltük elő, majd ugyan ezen a hőmérsékleten He -árammal öblítettük. A spektrumokat szobahőmérsékleten vettük fel, miután a mintát 3% CO/He árammal 5 percig (a) 298 K, (b) 373 K, (c) 473 K, (d) 573 K, és (e) 673 K hőmérsékleten érintkeztettük. A (d) spektrum felvétele után a mintát 298 K-en 50% O_2/N_2 árammal 5 percig öblítettük, majd újabb spektrumot vettünk fel (szaggatott vonallal jelzett spektrum). Az (f) spektrumot a H_2 -áramban 723 K-en redukált mintán vettük fel.

követően ugyanúgy kisebb intenzitással vagy egyáltalán nem jelenik meg (17. ábra, b-d). A 673 K-en végzett redukálás után a kb. 2160 cm^{-1} fölötti karbonil sávok eltűnnek, míg a 2090 cm^{-1} -nél megfigyelhető domináns sáv mellett 2120 cm^{-1} -nél új sáv alakul ki (17. ábra, e). Érdekes módon az előbbi, 2090 cm^{-1} -es domináns sáv a hidrogénes redukció után kissé lefelé tolódva és jelentősen kiszélesedve jelenik meg 2085 cm^{-1} -nél (v. ö. a 17. ábrán az e és f spektrumokat). Ez utóbbi széles sávot hasonlóan kiszélesedett sávok kísérik $\sim 2055\text{ cm}^{-1}$ -nél (17. ábra, f) és 1850 cm^{-1} -nél (ez utóbbi az ábrán feltüntetett tartományon kívül jelenik meg). A $\text{Pt}^{\text{i}}(2,6)/\text{H-MOR}$ mintán kapottakhoz hasonló spektrumokat figyeltünk meg a korábbiakban a $\text{Pt}^{\text{i}}(1,9)/\text{H-}\beta$ mintán is a hidrogénes redukálást követően, illetve azt megelőzően [D10].

A hidrogénben redukált $\text{Pt}/\text{H-MOR}$ mintákon kapott eredményekhez (15. ábra) hasonlóan a szén-monoxiddal redukált mintákon is megfigyelhető, hogy csak a $2090 - 2100\text{ cm}^{-1}$ között megjelenő domináns karbonil sáv tűnik el az O_2 -tartalmú gázzal végzett öblítéssel, míg a többi sáv gyakorlatilag érintetlen marad (lásd a szaggatott vonallal jelzett spektrumokat a 16. ábra, d, valamint a 17. ábra, e spektrumai alatt). Ugyanígy a minták ismételt érintkeztetése a CO tartalmú gázzal a sáv újbóli megjelenését eredményezte. A sáv

eltűnését és ismételt megjelenését ugyancsak CO₂ képződése kísérte, amire az adszorbeált széndioxidra jellemző 2360 cm⁻¹ körüli sáv megjelenéséből egyértelműen következtetni lehet (az ábrán feltüntetett tartományon kívül jelenik meg).

5.2.1.5. Hexán hidrokonzverziója

A Pt/H-MOR és Pt/H-β katalizátorokon a hexán katalitikus hidrokonzverziós reakciójában kapott eredményeket a 9. táblázatban foglaljuk össze. A céltermék hexán

9. táblázat. Hexán hidrokonzverziója Pt/H-zeolit katalizátorokon.^a

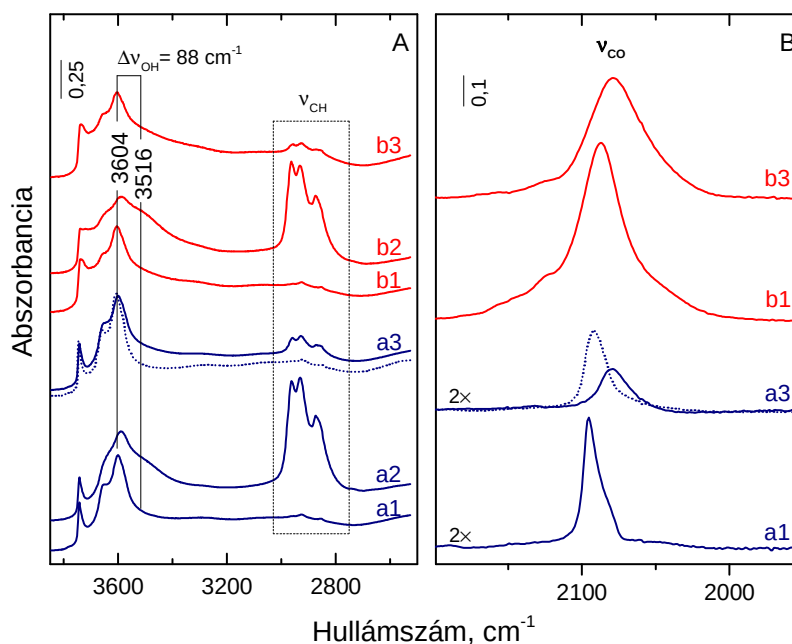
Redukciós hőmérséklet, ^b K	Konzverziós sebesség	Izomerizációs sebesség	Krakkolódási sebesség	TOF, ^c s ⁻¹ · 10 ³
μmol · g ⁻¹ · s ⁻¹				
Pt^e(1,5)/H-MOR				
NA ^d	12,3 (4,4)	12,2 (4,3)	0,07 (0,13)	160 (57)
523	14,0 (4,8)	13,9 (4,7)	0,13 (0,12)	182 (62)
723	8,5 (3,2)	8,5 (3,1)	0,06 (0,07)	111 (41)
723 ^e	8,4 (3,2)	8,2 (3,1)	0,17 (0,10)	107 (42)
823	5,4 (2,2)	5,3 (2,1)	0,13 (0,08)	71 (29)
Ptⁱ(1,5)/H-MOR				
NA ^d	6,5 (2,3)	6,4 (2,3)	0,07 (0,06)	83 (30)
523	6,1 (2,9)	5,8 (2,7)	0,30 (0,14)	80 (37)
723	4,3 (1,8)	4,0 (1,7)	0,22 (0,11)	56 (24)
Ptⁱ(2,6)/H-MOR				
523	9,5 (7,0)	9,3 (6,9)	0,20 (0,17)	71 (52)
723	9,4 (8,9)	9,2 (8,6)	0,21 (0,30)	70 (66)
Ptⁱ(1,9)/H-β				
523	16,6 (16,9)	16,0 (16,5)	0,62 (0,45)	170 (173)
723	12,4 (12,8)	12,2 (12,6)	0,23 (0,19)	127 (131)

^a A reaktorban *in situ* oxidált vagy redukált katalizátort He, illetve H₂-áramban 523 K reakcióhőmérsékletre hűtöttük. A reakciót atmoszférikus nyomáson, az adott gázáramot 10 cm³ · min⁻¹ áramlási sebességű 6,1% hexán/H₂ elegyre (p_{hexán} = 6,1 kPa) átváltva indítottuk el. A betáplált hexánra vonatkoztatott térssebesség (F/W) a 20 – 120 μmol · g_{kat.}⁻¹ · s⁻¹ tartományba esett. Az átalakulási sebességeket 5 perc és 95 perc (zárójelben) üzemidő után kapott eredményekből számítottuk. ^b A katalizátort 723 K-en, 50 cm³ · min⁻¹ O₂-áramban 1 órán át előkezeltük, majd He-áramban 10 percig átöblítettük, ezt követően 30 cm³ · min⁻¹ H₂-áramban 1 órán át redukáltuk a jelzett redukciós hőmérsékleten. ^c Látszólagos átalakulási frekvencia (a katalizátor Pt tartalmára vonatkoztatott átalakulási sebesség). ^d A katalizátort a 'b' lábjegyzet szerint, de a redukciós lépés elhagyásával kezeltük elő. ^e Regenerált katalizátor; a katalizátort a 'b' lábjegyzetben megadott módon ismételtelen előkezeltük.

izomerekhez vezető hidroizomerizációs reakció sebessége rendszerint legalább egy nagyságrenddel meghaladta a hidrokrakkolási mellékreakció sebességét. Az izomer termékelegy eloszlásokból megállapítottuk, hogy az egyszeresen elágazó hexán izomerek (2-metil-pentán és 3-metil-pentán) aránya 75 – 90 %, míg a kétszeresen elágazóké (2,2-metil-bután, és 2,3-metil-bután) 10 – 25 % között változott (a 9. táblázatban nincs bemutatva). A katalizátorok platinatartalmára vonatkoztatott aktivitás, amit látszólagos átalakulási frekvenciaként (TOF') említünk a továbbiakban, a katalizátor platinatartalmától, valamint a katalizátor előállítás módjától és reakciót megelőző előkezelésétől is függ. A Pt/H-MOR mintákon kapott eredmények összevetéséből megállapítható, hogy az ioncserével előállított minta aktivitása nagyobb, mint az impregnálással előállított katalizátoroké. Ugyanakkor a reakció hőmérsékletén H₂-ben előredukált katalizátorok aktivitása csak kismértékben volt kedvezőbb, mint akkor, amikor a katalizátort előredukálás nélkül, oxidált formában töltöttük be a reaktorba (ekkor a redukció a 6,1% hexán/H₂ reaktáns eleggyel érintkezve játszódhat le a reaktorban). A katalizátorok aktivása azonban rendszerint csökkent, amikor a katalizátort a reakcióhőmérséklet fölötti hőmérsékleteken előredukáltuk.

Fontos megjegyezni, hogy az 1,5 m/m% platinát tartalmazó katalizátorok aktivitása az üzemidővel viszonylag gyorsan csökken, míg az ennél nagyobb Pt tartalmú minták sokkal kevésbé, vagy egyáltalán nem dezaktiválódnak. Az előbbi kis platinatartalmú katalizátorok a dezaktiválódásuk után azonban a standard aktiválási eljárással teljes mértékben reaktiválhatók.

A viszonylag gyors fáradást mutató Pt^e(1,5)/H-MOR és a csekély fáradást mutató Ptⁱ(2,6)/H-MOR katalizátorokon a reakciókörülmények között kialakuló felületi képződményeket *operando* DRIFT spektroszkópiai módszerrel vizsgáltuk (18. ábra). Az aktivált katalizátorokon 3740, 3650, és 3604 cm⁻¹-nél jelentkeznek ν_{OH} sávok (18A. ábra, a1, b1), amelyek a terminális szilanol csoportokhoz, az EFAl-hoz kötődő OH-csoportokhoz, illetve a zeolit savas OH-csoportjaihoz (azaz Brönsted-sav centrumaihoz) rendelhetők (lásd 5.1.1.2 fejezet) [40,205]. A 3604 cm⁻¹-es sáv intenzitása jelentősen csökken, amikor a mintát a hexán/H₂ reaktáns eleggyel érintkeztetjük, miközben 3516 cm⁻¹ körül egy új, széles ν_{OH} sáv alakul ki (18A. ábra, a2, b2). Hasonló spektrális változásokat figyeltünk meg hexán adszorpciójakor a savas zeolitokon is, amelyek egyértelműen a Brönsted-sav centrumok és a hexán (illetve az abból kialakult reakciótermékek) között kialakult hidrogénhidas kölcsönhatásnak tulajdoníthatók (lásd az 5.1.1.2. fejezetben). Fontos megjegyezni, hogy a Δν_{OH} sáveltolódás mértéke (88 cm⁻¹) lényegében megegyezik a platinát nem tartalmazó zeolit



18. ábra. (A) A hexán izomerizációs reakcióban 523 K hőmérsékleten (a1-a3) $\text{Pt}^{\text{e}}(1,5)/\text{H-MOR}$ és (b1-b3) $\text{Pt}^{\text{l}}(2,6)/\text{H-MOR}$ katalizátoron mért *operando* DRIFT spektrumok. A mintákat 50% O_2/N_2 áramban 723 K-en kezeltük elő, majd ugyan ezen a hőmérsékleten H_2 -áramban redukáltuk. Miután H_2 -áramban felvettük az aktivált minták spektrumait (a1,b1), hexán/ H_2 áramra váltottunk és 95 perc reakcióidő elteltével (a2,b2), ill. ezt követően a reakció hőmérsékletén végzett hidrogénes öblítés után (a3,b3) újabb spektrumokat vettünk fel. **(B)** Az adszorbeált CO DRIFT spektruma (a1,b1) friss és (a3,b3) használt katalizátorokon. A szaggatott vonallal jelzett spektrumokat a standard aktiválási eljárással regenerált katalizátorokon mértük.

hordozón (H-MOR(8,9)) mért eltolódással (v. ö. a 3. táblázattal). Ebből arra lehet következtetni, hogy kis mennyiségű platina jelenléte nem befolyásolja a savas zeolit hordozó Brönsted-sav centrumainak hexánadszorpcióval meghatározható látszólagos saverősségét (lásd 5.1. fejezet). Hasonlóan, a különféle Pt/H-zeolitokon és a megfelelő H-zeolit hordozókon N_2 adszorpcióval kiváltott $\Delta\nu_{\text{OH}}$ sáveltolódások sem térnek el egymástól [D12], ami egyértelműen arra utal, hogy a Brönsted-sav centrumok valódi saverőssége sem változik a Pt bevitelével.

A hexán/ H_2 reaktáns eleggyel érintkeztetett katalizátorokon a ν_{OH} sáv erodálódásával és a megfelelő eltolódott sáv megjelenésével egyidejűleg az adszorbeált szénhidrogénre jellemző erős ν_{CH} sávok jelennek meg 3100 és 2800 cm^{-1} közötti tartományban (18A. ábra, a2, b2). Ebből arra lehet következtetni, hogy a reakciókörülmények között a katalizátor pórusai viszonylag jelentős mértékben szénhidrogénnel telítettek. Miután a hexán betáplálást 95 perc üzemelési idő elteltével leállítottuk, és a katalizátort a reakció hőmérsékletén H_2 -

árammal átöblítettük, majdnem teljes egészében a reakció előtti ν_{OH} sávokat kaptuk vissza (18A. ábra, *a3*, *b3*). Azonban, amint azt a ν_{CH} tartományban megfigyelhető kis intenzitású sávok mutatják, csekély mennyiségű, erősen kötött szénhidrogén a hidrogénes öblítés után is visszamaradt a katalizátorokon. A Pt/H-MOR katalizátorokon az aktív helyek egy részét feltételezhetően blokkoló szénhidrogén adszorbátum relatív mennyiségére a ν_{CH} sávok integrált abszorbanciájából következtethetünk. Ez a $Pt^e(1,5)/H-MOR$ és a $Pt^i(2,6)/H-MOR$ katalizátorra 11,7 és 6,5, míg a $Pt^i(1,5)/H-MOR$ katalizátorra 47,7 (az utóbbi katalizátoron felvett spektrumok a 18. ábrán nincsenek feltüntetve). Az integrált abszorbanciát az aktivitással összevetve megállapítható, hogy a legnagyobb Pt tartalmú és egyben legkisebb mértékű dezaktiválódást mutató $Pt^i(2,6)/H-MOR$ katalizátoron maradt a legkevesebb szénhidrogén (9. táblázat).

A friss és használt katalizátorokban a Pt állapotát a CO adszorpció infravörös spektroszkópiai vizsgálatával tanulmányoztuk. Az eredményeket a 18B. ábrán mutatjuk be. Világosan látszik, hogy a reakció során a Pt centrumok állapotát és/vagy hozzáférhetőségét a reaktánsok számára a katalizátoron kialakult erősen kötött szénhidrogén többé-kevésbé megváltoztatta. A nagyobb Pt tartalmú $Pt^i(2,6)/H-MOR$ katalizátoron a ν_{CO} sáv kismértékű eltolódása a friss katalizátorra kapott ν_{CO} sáv frekvenciájához képest arra utalhat, hogy a szénhidrogén maradvány valamelyest befolyásolja a Pt centrumok elektron-állapotát, azonban az adszorbeált CO mennyisége, ami jellemzi a Pt centrumok hozzáférhetőségét, a friss és használt katalizátoron nagyjából azonos (18B. ábra, *b1* és *b3*). Ezzel szemben a használt $Pt^e(1,5)/H-MOR$ katalizátor ν_{CO} sávja a friss katalizátoréhoz viszonyítva nagy eltolódást mutat és az adszorbeált CO mennyisége lényegesen kisebb (18B. ábra, *a1* és *a3*). Ugyanakkor a hidrogénes reaktiválás, ami a katalizátor katalitikus aktivitásának visszanyeréséhez vezet, az erősen kötött szénhidrogén maradványokat is eltávolítja a katalizátorról és ezzel egyidejűleg a Pt centrumok is nagyrészt ismét hozzáférhetővé válnak a CO adszorpcióhoz (lásd 18B. ábrán a szaggatott vonallal jelzett spektrumot).

5.2.2. A Pt/H-zeolitok szerkezete és hidroizomerizációs aktivitása közötti összefüggések

Amint azt a 2.2. fejezetben tárgyaltuk, a paraffinok hidroizomerizációjának mechanizmusáról alkotott elképzelések különbözősége elsősorban a hidrogénező-dehidrogénező fémkomponens és a hidrogén reakcióban játszott szerepének tisztázatlanságára vezethető vissza. A bifunkciós Pt/H-zeolit katalizátorokban az aktív fémkomponens szerepének a tisztázása jelentős nehézségekbe ütközhet amiatt, hogy a katalizátor előállítás

módjától, az alkalmazott prekursor vegyülettől és a katalizátor előkezelésétől függően különféle oxidációs állapotú, szemcseméretű, illetve szemcseméret eloszlású Pt képződmények alakulhatnak ki a H-zeolit hordozón és játszhatnak különböző szerepet a reakcióban. További nehézségeket okoz, hogy a katalizátorok jellemzésére rendelkezésre álló módszerek többnyire csak bizonyos elektronikus vagy szerkezeti tulajdonságra, illetve többféle egyedi aktív alakulat átlagos tulajdonságára vonatkozó információt adnak, vagy csak az aktív alakulatok töredékét képező bizonyos fajta aktív centrumok jellemzésére alkalmasak.

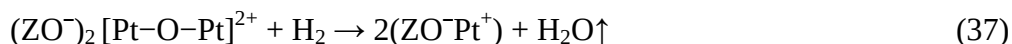
Noha a Pt/H-zeolit katalizátorok előállítási körülményeinek megfelelő megválasztásával igen finom eloszlású, akár egy- vagy néhány atomos Pt részecskék alakíthatók ki a zeolitok pórusaiban [26,107,112,242,243], rendszerint nagyobb Pt szemcsék is keletkeznek a zeolit krisztallitok külső felületén. A jelen munkában vizsgált Pt/H-zeolit katalizátorokban különféle Pt képződmények alakultak ki a Pt prekursor vegyülete $((\text{NH}_3)_4\text{PtCl}_2$ vagy H_2PtCl_6) és a H-zeolit közötti reakciókban, amelyek rendszerint a zeolit csatornáiban visszamaradó kis mennyiségű víz jelenétében játszódhatnak le. A katalizátor prekursor oxigéntartalmú gázban végzett termikus kezelésekor végbemenő reakciók nem minden részletükben tisztáztak. Feltételezhető azonban, hogy az alkalmazott Pt vegyületben az eredeti NH_3 , Cl^- és H^+ ligandumok N_2 , NO_x , Cl_2 , HCl , és H_2O formájában távoznak a rendszerből [26,40,D10]. Amint a részletesen vizsgált Pt/H-MOR mintáknál láttuk, a fenti folyamatban a Pt atomok egy része feltehetőleg már a katalizátor prekursor oxidatív előkezelésekor részlegesen vagy teljes egészében redukálódott. A prekursor vegyület bontásakor lejátszódó redukció, különösen a leggyakrabban alkalmazott amin-komplex bontásakor keletkező ammónia redukáló hatása miatt, elkerülhetetlennek látszik [26,244-246]. A Cl_2 képződés a Cl^- ionok oxidálódására utal, amit szintén kísérhet Pt redukálódás. A keletkezett Pt szemcsék a röntgendiffrakciós módszerrel kimutathatók. Sherrer módszerrel meghatározott átlagos szemcseátmérőjük kissé meghaladja a 10 nm-t (8. táblázat). Mivel a mordenit mikropórusainak mérete (a főcsatornák mérete $0,65 \times 0,70$ nm) lényegesen kisebb, mint a fenti átlagos Pt szemcseméret, a Pt szemcsék jelentős része valószínűleg a zeolit krisztallitok külső felületén helyezkedik el. Ugyanakkor a képződött Pt szemcsék mellett jelentős mennyiségű, a zeolitváz oxidionjaihoz koordinálódó pozitív (vagy parciális pozitív) töltésű Pt^+ alakulatok is létrejönnek, amelyek egy része zeolitvázon kívüli oxigén (vagy hidroxid) ligandumot hordoz. Feltételezésünk szerint ez utóbbi Pt^+ alakulatok a fémes Pt^0 szemcséktől jelentősen eltérő fizikai-kémiai és katalitikus tulajdonságokat mutatnak (lásd alább).

A Pt/H-zeolitokban a platina és a H_2 illetve a szénhidrogén reaktánsok közötti kölcsönhatás jobb megértéséhez a katalizátorban kialakuló különféle oxidációs állapotú, kémiai környezetű és méretű Pt centrumok azonosítása és redoxi tulajdonságaik feltárása szükséges. Ehhez az alábbiakban elsőként a H_2 -TPR vizsgálatok eredményeit tárgyaljuk, majd a CO kemisorpció tulajdonságokon keresztül vonunk le további következtetéseket. Végül az így megszerzett ismeretek birtokában összefüggéseket keresünk a katalizátor szerkezete és alkán hidroizomerizációs aktivitása között, ami az izomerizációs reakció mechanizmusának alaposabb megértését teszi lehetővé.

Platinacentrumok Pt/H-zeolitokban

a.) H_2 -TPR vizsgálatok eredményei

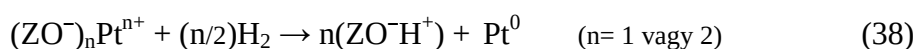
A H_2 -TPR vizsgálatoknál az alacsony hőmérsékletek tartományában (300 – 550 K) megjelenő LT csúchhoz tartozó H_2 fogyást a korábbi eredményekkel [244,247] összhangban a zeolit pórusok belsejében kialakult Pt centrumokhoz kötődő zeolitvázon kívüli O^{2-} vagy OH^- ligandumok oxidálásához és a Pt redukálásához rendeljük. Ezt a megállapítást a hidrogénfogyást kísérő vízképződés is alátámasztja (7. táblázat). Meg kell jegyezni, hogy a zeolit krisztallitok külső felületén kialakult PtO_x képződmények (oxidált Pt szemcsék) is könnyen redukálhatók, azonban redukciójuk már jóval szobahőmérséklet alatt lejátszódik [26,244,247], tehát a megfigyelt LT redukciós csúcs nyilvánvalóan nem tartozhat ilyen képződményekhez. Sokkal valószínűbb, hogy az LT tartományban a zeolit pórusaiban a zeolitváz negatív töltéseit kompenzáló $Pt_xO_y^{n+}$ típusú Pt alakulatokat redukálunk. Az alakulatoknak a pontos összetétele (x, y és n) nehezen meghatározható. Megfigyeléseink szerint az LT (<550 K) tartományban az átlagos redukciós fok számos esetben hozzávetőlegesen fele a teljes átlagos redukciós foknak (lásd 7. táblázat H/Pt értékeit, és a [D10]-ben bemutatott eredményeket). Arra lehet következtetni, hogy ugyanannak a Pt alakulatnak a redukciója mehet végbe két konszekutív lépésben, amelyek közül az első folyamat feltételezésünk szerint az alábbi (37) egyenlettel írható le [D10,D11]:



ahol ZO^- a zeolitváz egy negatív töltésű szegmensét jelöli. Sachtler és munkatársai [245,248] a fenti $[Pt-O-Pt]^{2+}$ képződményhez hasonló oxigénhidas Pt–O–Pt képződmény kialakulását feltételezték magas hőmérsékleten kalcinált Pt/Na-Y mintában, és azzal analóg képződményt mutattak ki Pd/H-ZSM-5 katalizátorban. Hasonló oxigénhidas képződmények kialakulását

bizonyították nagy Si/Al arányú Cu- és Co-zeolitokban is [146,248]. Feltételezhetően az ilyen oxigénhidas képződmények kialakulásának energetikai okokból a kis alumínium koncentráció a zeolitvázban (azaz egymástól viszonylag távol eső kompenzálandó negatív töltések) és a töltéskompenzáló fém kation nagy koncentrációja kedvez. Ilyenkor az oxigén ligandum megtartásával lehetővé válik, hogy a két vagy többértékű kationok egymáshoz távolabb eső negatív töltést kompenzáljanak a zeolitvázon. Ezzel összhangban a H₂-TPR vizsgálatok eredményei is azt mutatják, hogy az 550 K alatti hőmérsékleten redukálható, oxigén ligandumot hordozó Pt alakulatok a nagyobb Pt tartalmú mintákban nagyobb arányban képződnek (7. táblázat).

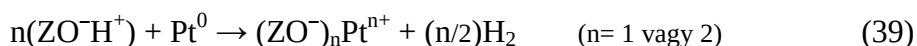
A tapasztalatok szerint a HT tartományban (>550 K) hidrogénnel lejátszódó redukációs folyamat rendszerint a zeolitváz oxidionjaihoz koordinálódó Pt ionok (azaz töltéskompenzáló kationok) redukálódásához rendelhető [242,243,246,247,249]. A vízképződés hiányából arra következtettünk, hogy ezek a Pt ionok oxigén ligandumot már nem hordoznak. Ennek megfelelően a magas hőmérsékleten (>550 K) lejátszódó redukációs folyamatot (7. táblázat) a zeolitváz negatív töltéseit kompenzáló Ptⁿ⁺ ionok (38) egyenlet szerinti redukációjához rendeljük:



A HT tartományban redukálódó Ptⁿ⁺ kationok részben az oxidált mintában kialakult ioncsere pozícióban lévő kationok (pl. Pt²⁺), részben pedig az LT redukációs folyamatban képződött Pt⁺ ionok lehettek. Ez utóbbiak a (37) reakció konszekutív lépéseként redukálódnak tovább a HT tartományban. Sztöchiometriai megfontolásokból az feltételezhető, hogy amikor az LT tartományban az átlagos redukációs fok hozzávetőlegesen fele a teljes átlagos redukációs foknak, akkor túlnyomó részt az utóbbi Pt⁺ ionok konszekutív redukciója mehet végbe a HT tartományban. Amikor ez az arány kisebb, a katalizátor előállításakor a fenti [Pt–O–Pt]²⁺ képződmények mellett számottevő mennyiségű Ptⁿ⁺ töltéskompenzáló kation is kialakulhatott. Ekkor, különösen jelentős mennyiségű Pt²⁺ jelenlétében, a HT tartományra számított H/Pt atomarány jelentősen meghaladhatja az LT tartományra kapott értéket (7. táblázat).

A Ptⁿ⁺ kationok redukációjával keletkező Pt⁰ (lásd 38. egyenlet) egyatomos állapotban maradhat a zeolit pórusaiban, vagy mivel nincs töltésük, a Pt⁰ atomokból nagy mobilitásuk révén akár kisebb platina klaszterek (Pt_x⁰) is kialakulhatnak. A savas OH-csoportokkal együtt keletkező Pt⁰ vagy Pt_x⁰ az eddigi feltételezések szerint a savcentrumokkal ún. egybeolvadt [Pt_x...H_n]ⁿ⁺ centrumot alkotva erősen kötődik a zeolitvázhoz [26,106,107,111,114]. A 13.

ábrán bemutatott eredmények azonban arra engednek következtetni, hogy a (38) egyenlet szerinti reakció (illetve az azt követő esetleges fémklaszter képződés) túlnyomórészt visszafordítható úgy, hogy a redukált mintát előnyösen magas hőmérsékleten inert gázzal öblítjük. Ekkor feltehetően hidrogén eltávolításával a rendszerből platina (Pt^0 vagy Pt_x^0) visszaoxidálódást váltunk ki. Más szóval a zeolit savas hidroxil-csoportjai oxidálják a platinát:

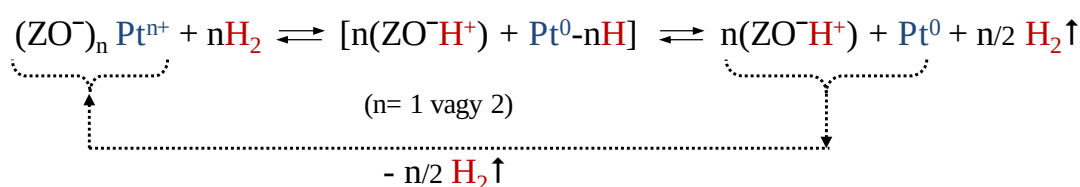


A könnyebb áttekinthetőség kedvéért a fenti (39) egyenletet az egyatomos Pt^0 centrumra írtuk fel, ami azonban nem zárja ki, hogy a folyamatban kisméretű Pt_x^0 klaszterek is részt vesznek. Az inert gázban lejátszódó visszaoxidálódási folyamatban oxigén ligandumot hordozó Pt képződmény már nem alakulhat ki, ezért az ismételt H_2 -TPR méréssel (második redukció) kapott görbén az LT tartományban (<550 K) már nem kapunk redukciós csúcsot (13. ábra). Ehelyett a HT tartományban (>550 K) minden bizonnyal azokat kationokat redukáljuk, amelyek a (37) és (38) redukciós folyamatot követően a (39) reakcióban kationná oxidálódtak vissza. Ekkor a H_2 fogyás a HT tartományban a (39) reakcióban képződött Pt^+ és Pt^{2+} mennyiségétől függ. Amennyiben a visszaoxidálódás jelentős mértékű, azaz több Pt^{2+} ion alakul ki, a második redukciókor a H_2 fogyás akár meghaladhatja az első redukciókor, az oxidált mintán, a HT tartományban mért fogyást (7. táblázat).

Hidrogén felvétellel (38. egyenlet), illetve hidrogén leadással (39. egyenlet) végbemenő oxidációs állapot változást számos más átmenetifém/H-zeolit rendszerénél is kimutattak [123,124,250,251]. Az utóbbi, hidrogén leadással járó visszaoxidálódás annál könnyebben végbemegy, minél kisebb a fém/fémion rendszer standard redoxipotenciálja, illetve minél erősebb Brönsted-sav a hordozó. Ezen túlmenően a fém oxidálódásához szükséges hőmérséklet függ a fémszemcse méretétől és kémiai környezetétől is. A Cu,H-ZSM-5 redukálásakor keletkezett Cu^0 visszaoxidálódása a (39) reakcióval analóg módon 573 K hőmérsékleten ment végbe [250], míg $\text{Ag}^0/\text{H-Y}$ és $\text{Pd}^0/\text{H-Y}$ mintákon a fém már 450-480 K körüli hőmérsékleten kationos formává oxidálódott vissza [123,251]. A fém Pt oxidálódása standard állapotban protonokkal nem játszódik le [252]. Azonban, mivel a redoxi potenciál bizonyos mérethatár alatt a fémklaszter méretével rohamosan csökken [252,253], a savas hidroxil-csoportok az atomi diszperzitású platinát vagy a néhány atomos kisméretű Pt_x^0 klasztereket már képesek oxidálni [26,112,249,252]. Eredményeink arra engednek következtetni, hogy a zeolit hordozó savcentrumai az előredukált $\text{Pt}^0/\text{H-mordenit}$, illetve

Pt⁰/H-β katalizátorban is az előzőleg redukált platinának a jelentős hányadát képesek visszaoxidálni (7. táblázat). Ebből következően az autoredukcióval kialakult nagyobb Pt szemcsék mellett a bevitt platina számottevő része a körülményektől függően egyatomos vagy ahhoz közeli formában, azaz kationként vagy Pt⁰ formájában, vagy igen kisméretű Pt_x⁰ vagy Ptⁿ⁺_x klaszterek formájában kell, hogy jelen legyen a katalizátorokban. A Pt⁰/H-zeolit katalizátorokban a nagy diszperzitású Pt hidrogénfejlődéssel kísért oxidációját rendszerint 673 K fölötti hőmérsékleten inert gázban végzett kezelés közben figyelték meg [26,249,252]. Eredményeink azonban arra engednek következtetni, hogy ez az oxidációs folyamat bizonyos mértékben már az alkán izomerizációs reakció hőmérsékletén (523 K), sőt még szobahőmérsékleten is lejátszódik (13. ábra).

A fentiekben tárgyalt eredményekre alapozva a (38) és (39) egyenletekkel leírt redoxi folyamatokat az alábbi 19. ábrán bemutatott sémában összegezzük és pontosítjuk.



19. ábra. Pt,H-zeolit redukciója a H_2 heterolitikus disszociatív adszorpciójával kialakult intermedier állapoton keresztül. A szaggatott vonallal jelölt reakcióút a Pt^0 Brönsted-sav centrumokkal lejátszódó visszaoxidálódását mutatja.

E séma szerint a zeolitban ioncsere pozíciót elfoglaló Pt^{n+} kation redukciója a H_2 molekula $(\text{ZO}^-)_n\text{Pt}^{n+}$ centrumon lejátszódó heterolitikus disszociációjával indul, amely során H^- és H^+ ionok képződnek. A hidrogén heterolitikus disszociatív adszorpciójának lejátszódását korábban már számos átmenetifém kationnal, pl. Cu^{2+} [250,254], Zn^{2+} [125,126], vagy Ag^+ [124,255] kationnal ioncserélt zeoliton igazolták. A $(\text{ZO}^-)_n\text{Pt}^{n+}$ centrumokon végbemenő folyamatban keletkező H^+ kationok a Pt^{n+} centrumok töltéskompenzáló szerepét veszik át (azaz Brönsted-sav centrum keletkezik), míg a H^- ionok a Pt^{n+} kationokkal $[\text{Pt}-\text{nH}]^0$ semleges platina hidrid alakulatokat képeznek. Fontos megjegyezni, hogy ezek az alakulatok nem különböztethetők meg az olyan $[\text{Pt}^0-\text{nH}]$ képződményektől, amelyek Pt_x^0 ($x \geq 2$) fémklasztereken a H_2 homolitikus disszociációjával keletkeznek (lásd a 19. ábrán látható reakcióséma közepén). Amennyiben a hidrogénnyomást csökkentjük a rendszerben, pl. ha a mintát inert gázzal öblítjük, a heterolitikusan disszociált hidrogén H_2 molekulává rekombinálódva távozhat a felületről (lásd a 19. ábrán látható reakcióséma baloldalát). Ekkor

a rendszer új egyensúlyi állapotában ismét az eredeti Pt^{n+} centrumokat kapjuk vissza. A 13. ábrán bemutatott H_2 -TPR mérések eredményei egyértelműen igazolják, hogy ez az oxidatív H_2 deszorpció valóban végbemehet. Ugyanakkor H_2 deszorpció az egymáshoz közeli $[\text{Pt}^0\text{-nH}]$ alakulatok hidrogén atomjainak a rekombinációjával is lejátszódhat (lásd a 19. ábrán látható reakcióséma jobboldalát). Ennek valószínűsége még gázfázisú hidrogén jelenlétében is növekszik, amennyiben az alábbi (40) egyenlet szerinti egyensúly a hőmérséklet növelésével egyre inkább jobbra tolódik:



A fenti folyamatban a H_2 redukzív deszorpciójával Pt^0 centrumok, illetve ezek összekapcsolódásával ($x\text{Pt}^0 \rightarrow \text{Pt}_x^0$) kisebb platina klaszterek keletkeznek közvetlenül Brönsted-sav centrumok közelében.

A fenti reakcióséma szerint a zeolitban ioncsere pozícióban elhelyezkedő platina kationok redukciója két lépésben játszódik le. Az első lépés a H_2 heterolitikus disszociatív adszorpciója (egy H_2 molekula fogy a Pt^{n+} ion egy pozitív töltésének, és a zeolitváz egy negatív töltésének a kompenzálására), a második lépés pedig redukzív H_2 deszorpció (egy molekula H_2 deszorpcióját a fém kételektronos redukciója kíséri). Mivel a két folyamat a H_2 -TPR mérés során egymással ellentétes irányú jelváltozást eredményez, ezért csak akkor különböztethetők meg egymástól az eredő TPR görbén, ha az egyes folyamatok kinetikája jelentősen eltérő hőmérsékletfüggést mutat. A HT tartományban ($>550\text{ K}$) a hidrogén felvétel csak a H_2 heterolitikus disszociatív adszorpciójához köthető, amely folyamatról kimutattuk, hogy aktivált kemisorpciós folyamat (lásd 14. ábra). Amint a hőmérsékletet tovább emeljük, a katalizátor hidrogén borítottsága a nem redukzív, illetve redukzív H_2 deszorpció miatt csökken (lásd a 19. ábrán látható reakciósémában a középről balra, illetve jobbra irányuló folyamatokat). Meg kell jegyezni, hogy a korábbiakban említett autoredukcióval kialakult nagyobb Pt szemcsék már szobahőmérsékleten (a H_2 nem aktivált homolitikus disszociációja révén) hidrogénnel borítottak (14. ábra), amely szemcséken a hidrogén borítottság a hőmérséklet emelésével szintén csökken. Az így megkötött hidrogén mennyisége azonban a Pt/H-MOR mintákon a redukció során fogyott hidrogén mennyiségének kevesebb, mint 10%-át teszi ki (v. ö. a 7. és 8. táblázat megfelelő adatait). Ennek megfelelően a mért H_2 -TPR görbe kialakulásához – amely a hidrogén fogyasztásával és felszabadulásával járó összes folyamat eredménye – az utóbbi, nagyobb Pt szemcséről deszorbeálódó hidrogén viszonylag csekély mértékben járul hozzá. Ettől eltekintve a platina kationok redukciós folyamatában a H_2

heterolitikus disszociatív adszorpciója (a HT csúcs a TPR görbén) kb. 550 K hőmérsékleten kezdődik, míg az azt követő redukív H_2 deszorpció e fölötti hőmérsékleteken gyorsul fel. Feltételezésünk szerint a HT redukciós csúcs közepén kialakuló jól definiált völgy és az emiatt kialakuló kettős csúcs arra utal, hogy az utóbbi folyamat még az előbbi folyamat befejeződése előtt megkezdődik (13. ábra). Korábbi munkákban hasonló kettős redukciós csúcst figyeltek meg a HT tartományban, amelyeket könnyebben, illetve nehezebben redukálható Pt alakulatok redukálódásához rendeltek [247,256]. Valószínűtlennek tűnik azonban, hogy különféle típusú zeolit hordozókon, eltérő Pt prekursor vegyületek alkalmazásával, és különböző Pt tartalmaknál hasonló arányban alakulnának ki könnyebben és nehezebben redukálható Pt alakulatok a katalizátorban és emiatt jellegükben ennyire hasonló H_2 -TPR görbéket kapjunk [D10,D11]. Ezért a fentiekben ismertetett elképzelés új alternatív és racionális magyarázatot kínál a H_2 -TPR görbe kialakulására.

A fentiekből következik, hogy a Pt/H-zeolit katalizátorokban hidrogén hiányában az izomerizációs reakció hőmérsékletén (523 K) jelentős koncentrációban lehetnek $(ZO^-)_nPt^{n+}$ centrumok. A hidrogénnek ezeken a centrumokon lejátszódó heterolitikus disszociációjával keletkező H^+ ion a zeolitvázhoz kötődve Brønsted-sav centrumként jelenik meg (19. ábra). Hasonló módon H^+ ionok képződését és hordozóra vándorlását („spill over”) mutatták ki egyéb oxidhordozós (pl. Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , WO_3 , stb.) Pt katalizátorokon is [103,127-130]. Ezekben a korábbi tanulmányokban azonban azt feltételezték, hogy a fém Pt klasztereken homolitikus disszociációval képződött aktivált hidrogén atomok egy részének elektronja valamilyen módon delokalizálódik (pl. az oxidhordozó hibahelyein végbemenő folyamatban) és a hidrogén az oxidhordozóra vándorolva protonként adszorbeálódva marad vissza. Az így kialakult protonok, vagy az azoknak megfelelő új Brønsted-sav centrumok impedancia, illetve infravörös spektroszkópiával kimutathatók [40,103,132], azonban a kialakulásukhoz vezető elektron delokalizálódás mechanizmusa kevésbé tisztázott. Az itt bemutatott eredményekből arra lehet következtetni, hogy a Pt/H-zeolitokban még alapos redukció után is jelentős számban jelen lévő ionos Pt alakulatok lehetnek a fenti elektron delokalizálódást elősegítő centrumok. Vagyis ezeken a katalizátorokon lejátszódó hidrogén átvándorlást a zeolit hordozóra a hidrogénnek a fémionokon végbemenő heterolitikus disszociációjával értelmezzük. Hasonló folyamatot figyeltek meg számos más átmenetifém-ionnal ioncserélt zeoliton is [123-126,257,258]. A molekuláris hidrogén heterolitikus disszociálódásának végbemenetele a fémion elektronegativitásától, ionsugarától és elhelyezkedésétől (stabilizálódásától) függ a zeolitban. A fém kation tulajdonságain kívül a heterolitikus disszociálódás lejátszódása attól is függ, hogy a keletkező H^+ és H^- ionok a negatív töltésű

zeolitvázzal, illetve a pozitív töltésű fém kationnal kölcsönhatásba lépve mennyire képesek stabilizálódni. Különböző zeolitokba bevitt Zn^{2+} kationokon már szobahőfokon, Ag^+ kationokon pedig 473 K alatti hőmérsékleten végbemehet a hidrogén molekula heterolitikus disszociálódása [123-126], míg a zeolitvázzal erős kölcsönhatásban lévő Cu^{2+} vagy Cu^+ kationokon csak magasabb, 473 K fölötti hőmérsékleten [257,258]. Amint a fentiekben láthattuk, a Lewis-bázis/Lewis-sav párnak tekinthető $(\text{ZO}^-)_n\text{Pt}^{n+}$ centrumokon a H_2 heterolitikus disszociálódása aktivált folyamat, amely kb. 500 K hőmérséklet fölött játszódik le számottevő mértékben. Korábbi munkákban H^+ kialakulását hidrogénből Pt/H-zeolit és Pt/(szulfátózott ZrO_2) katalizátorokon hasonló, 473-673 K hőmérsékleten figyelték meg [103,259]. Ugyanakkor gyakran megfigyelték, hogy erős szilárdsav-hordozós katalizátorokon még magas hőmérsékletű (>573 K) hidrogénes redukálás után is elektronhiányos nemesfém (Pt vagy Pd) centrumok maradnak vissza a katalizátorban. Ilyen δ^+ parciális pozitív töltésű, vagy pozitív töltésű fémcentrumokat detektáltak EPR és XPS spektroszkópiai módszerrel például H-Y [106,111,113], H-ZSM-5 [260,261], és szulfátózott ZrO_2 hordozós [104,105] katalizátorokban is. Mindez arra utal, hogy erős szilárdsav-hordozós katalizátorokban a H^+ centrumok a hordozón hidrogénből is kialakulhatnak, például $(\text{ZO}^-)_n\text{Pt}^{n+}$ centrumokon heterolitikus H_2 disszociálódással. Korábbi tanulmányokban a hidrogén hordozóra vándorlásához rendszerint a hidrogén fémcentrumokon végbemenő homolitikus disszociációját tekintik iniciálási lépésnek, miközben az EPR és XPS spektroszkópiailag detektálható pozitív töltésű fémionoknak nem tulajdonítanak jelentőséget. A fémcentrumon kimutatható (parciális) pozitív töltést leggyakrabban azzal magyarázzák, hogy a fémcentrumon a szomszédos protonok csökkentik az elektronsűrűséget [114,115,262]. Az erre vonatkozó elméleti kémiai számítások azonban gyakran egymásnak ellentmondó eredményekre vezettek. Yakovlev és munkatársai [263] számításai elektronhiányos $\text{Pt}^{\delta+}$ vagy $\text{Pt}^{\delta+}_x$ kialakulását valószínűsítették, míg később Treesukol és munkatársai [116] arra a következtetésre jutottak, hogy a Pt kölcsönhatása a savcentrummal és annak konjugált bázisával zéró nettó töltést eredményez a Pt atomon. Ugyanakkor Mikhailov és munkatársainak [117] számításai szerint a fémcentrum erős kölcsönhatása a Brönsted-sav centrummal a fémre visszairányuló hidrogénatom (proton) vándorlásnak („reverse hydrogen spillover”), és emiatt a fémcentrum oxidációjának tekinthető. Meg kell jegyezni azonban, hogy fenti elméleti számításokban Pt fémcentrum (vagy kisméretű klaszter) kölcsönhatását vizsgálják a zeolit Brönsted-sav centrumaival, míg töltéskompenzáló Pt^{n+} jelenlétét gyakorlatilag kizárják.

Eredményeink alapján a Pt/H-zeolit katalizátorokban valószínűleg a Pt centrumok jelentős részét kitevő ionos Pt centrumok tehetők felelőssé azért, hogy az itt (lásd 5.2.1.3. fejezet) és számos más munkában kapott H_2 kemisorpció eredményekből a vártnál lényegesen kisebb Pt diszperzitás értékek határozhatók meg. A korábbi tanulmányokban ezt annak tulajdonították, hogy az izolált Pt^0 atomok azért nem képesek hidrogént megkötni, mert a H_2 molekula homolitikus disszociációjához legalább két szomszédos Pt^0 atom szükséges, illetve annak, hogy a savas zeolit hordozóval erős kölcsönhatásban lévő nagy diszperzitású fém nagyrészt elveszíti fémes tulajdonságát és így hidrogén kemisorpció képességét is [26,106,109,249,256,264,265]. Amint azonban a fentiekben láttuk, a Pt^{n+} centrumokon a H_2 heterolitikus disszociatív adszorpciója aktivált folyamat, ezért a kemisorbeált H_2 mennyisége, s így az ebből meghatározható fémdiszperzitás is, nagymértékben az adszorpció hőmérséklettől függ. Ugyanakkor a hőmérséklettől és H_2 parciális nyomástól függő összetett adszorpció-deszorpció egyensúly miatt (lásd 19. ábra) gyakorlatilag lehetetlen olyan körülményeket megállapítani, ahol a kemisorbeált H_2 mennyisége és a fém diszperzitása megbízhatóan meghatározható lenne.

b.) CO kemisorpció vizsgálatok eredményei

A H_2 -TPR vizsgálatok eredményeiből arra a következtetésre jutottunk, hogy a Pt/H-zeolit katalizátorok az előállítástól, Pt koncentrációtól és előkezeléstől függően fémes és ionos Pt centrumokat (Pt^0 , Pt^0_x , $[Pt-O-Pt]^{2+}$, Pt^{n+}) egyaránt tartalmazhatnak. A különféle Pt centrumokon specifikusan kötött CO infravörös spektrumában megjelenő ν_{CO} sávok kellő körültekintéssel végzett hozzárendelésével a centrumok azonosíthatók [114,115,266-272]. A jelen munkában, az alábbiakban részletesen tárgyalt sávazonosításokat a H_2 -TPR vizsgálatok és korábbi munkák eredményire alapozva végeztük el. A könnyebb áttekinthetőség érdekében a megfigyelt ν_{CO} abszorpció sávok frekvenciáját és legvalószínűbb hozzárendelését a 10. táblázatban összefoglalva is megadjuk.

2200 – 2155 cm^{-1} közötti karbonil sávok:

A $\sim 2155\text{ cm}^{-1}$ fölötti hullámszám tartományban az O_2 -áramban kezelt Pt/H-zeolit mintákon figyelhetők meg ν_{CO} abszorpció sávok, amelyek a spektrumban rendszerint sávpárokként jelennek meg 2213 és 2180, valamint 2197 és 2160 cm^{-1} körül (lásd 15A, 16A, és 17. ábra, *a* spektrumok és [D10]). A gázfázisú CO-ra jellemző ν_{CO} rezgés frekvenciája (2143 cm^{-1}) fölött megjelenő sáv magasabb oxidációs állapotú Pt^{n+} kötőhelyre utal, amikor is kevésbé mehet végbe az elektron donáció a fémről a $C\equiv O$ kötés π^* lazító orbitáljára. Ekkor a

CO molekula kötődésében a σ -kötés dominanciája a gázfázisban mért frekvenciához képest nagyobb ν_{CO} frekvenciában nyilvánul meg [266,273]. Ennek megfelelően a korábbi tanulmányokban a $\sim 2150 \text{ cm}^{-1}$ fölött megjelenő sávokat rendszerint Pt^{3+} vagy Pt^{2+} ionokon kötött CO-hoz rendelték [266-269,272]. Az általunk talált sávpárokhoz hasonló sávpárokat figyeltek meg Chakarova és munkatársai [266,267] is Pt/H-ZSM-5 katalizátoron, amelyeket $^{12}\text{CO}/^{13}\text{CO}$ eleggyel végzett kísérleteik eredményeire alapozva két különböző $\text{Pt}^{3+}(\text{CO})_2$ dikarbonil képződményhez rendelték. A hozzárendelés helyessége azonban kérdéses, mivel nagyon valószínűtlen, hogy egy Pt^{3+} kation három egymástól távoli negatív töltést lenne képes kompenzálni a jelen munkában használt, viszonylag kis alumíniumtartalmú ($\text{Si}/\text{Al} > 5$) dehidratált zeolitokban. Sokkal valószínűbb, hogy olyan Pt alakulatok jöhetnek létre a katalizátorban, amelyekben a Pt^{n+} ($n > 1$) kationok pozitív töltéseinek legalább egy részét oxigén-, vagy hidroxid-ligandumok kompenzálják, mint például a fentiekben javasolt $[\text{Pt}-\text{O}-\text{Pt}]^{2+}$ képződményekben. Amint az előzőekben láthattuk, a Pt/H-MOR minták alacsony hőmérsékletű ($< 550 \text{ K}$) hidrogénes redukcióját vízképződés kíséri (7. táblázat), ami arra utal, hogy ezek a $[\text{Pt}-\text{O}-\text{Pt}]^{2+}$ képződmények az oxigén ligandumukat viszonylag könnyen elveszítik. Ezzel összhangban az alacsony hőmérsékleten (523 K) hidrogénben redukált Pt/H-MOR mintákon már nem jelentek meg dikarbonil sávok a $\sim 2155 \text{ cm}^{-1}$ fölötti tartományban (15A ábra, c). Ennek megfelelően az oxidált mintákon a $2200 - 2155 \text{ cm}^{-1}$ tartományban

10. táblázat. Pt/H-zeolitokon adszorbeált CO infravörös sávjai.

Hullámszám tartomány, cm ⁻¹	Minta előkezelés	Sáv helye, cm ⁻¹	Hozzárendelés
2220 – 2155	O ₂ -ben kezelt	sávpárok: 2213, 2180 és 2197, 2160	Pt ²⁺ , ill. oxigén ligandumot tartalmazó Pt ²⁺ kompenzáló kationon kialakult dikarbonil, mint például [Pt-O-Pt] ²⁺ ^a
2155 – 2130		2152	Pt ²⁺ kompenzáló kationon kötött CO ^a
		2130	PtO-on kötött CO ^b
< 2130	H ₂ -ben redukált majd evakuált	2090 – 2100	Pt ⁺ kompenzáló kationon kötött CO; a sáv O ₂ -áramban eltűnik ^c
		sávpár: 2124, ~2090	Pt ⁰ (vagy Pt ^{δ+}) centrumon kialakult dikarbonil; O ₂ -áramban stabilis ^c
		~2085	Pt _x ⁰ klasztereken (>3 nm) kötött CO ^d
		~2060	Pt _x ⁰ klasztereken (1-2 nm) kötött CO ^d

Lásd még: ^a [266-269,272]; ^b [114,268]; ^c [114,267,270,271]; és ^d [114,266-268,271,274] hivatkozásokat.

megjelenő dikarbonil sávok legalább részben $[\text{Pt-O-Pt}]^{2+}$ centrumokon adszorbeált CO-nak tulajdoníthatók, nem kizárva annak lehetőségét, hogy Pt^{2+} centrumokon kötött CO sávjai is megjelennek ebben a hullámszám tartományban (10. táblázat) [267,272].

2155 – 2130 cm^{-1} közötti karbonil sávok:

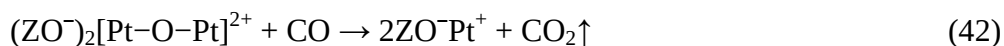
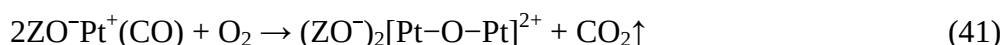
Az oxidált Pt/H-MOR mintákon további sávokat figyeltünk meg 2130 cm^{-1} -nél (15A. és 16A. ábra, a), valamint 2152 cm^{-1} -nél (15B. ábra, a), azonban nem egyszerre és nem azonos mintákon. Mivel az alacsony hőmérsékletű (523 K) hidrogénes redukció után a 2130 cm^{-1} -es sáv már nem jelentkezett, a korábbi hozzárendelésekkel [114,268] egyetértve ezt a sávot oxigén ligandumot hordozó Pt atomon (PtO) kötött karbonil csoport ν_{CO} rezgéséhez rendeljük. A 2152 cm^{-1} -es sávhoz hasonló abszorpciós sávot figyeltek meg Chakarova és munkatársai [267] Pt/H-ZSM-5 katalizátoron, amelyet Pt^{2+} -CO monokarbonil képződményhez rendeltek. A sáv, illetve az azt eredményező szorpciós hely eltűnéséhez magas hőmérsékletű (>523 K) hidrogénes redukció szükséges (15B. ábra), ami a fenti hozzárendeléssel összhangban egyértelműen arra utal, hogy az előbbi Pt centrum nehezen redukálható, feltehetően Pt^{2+} töltéskompenzáló kation. A H_2 -TPR vizsgálatok eredményei egyértelműen bizonyítják, hogy az ilyen töltéskompenzáló Pt kationok redukációjához valóban magas (>550 K) redukciós hőmérséklet szükséges. A fenti hozzárendelést alátámasztják az *in situ* CO redukciós kísérletek eredményei is (16. ábra), amelyekből látható, hogy az eredeti és CO-val redukált katalizátorokon a 2150-2160 cm^{-1} körül megjelenő sáv intenzitása lényegesen nem különbözik egymástól (16. és 17. ábra). Szén-monoxiddal ugyanis csak az oxigén ligandumot hordozó Pt centrumok redukálhatók.

2130 cm^{-1} alatti karbonil sávok:

A gázfázisú CO-ra jellemző ν_{CO} rezgés frekvenciájánál (2143 cm^{-1}) kisebb hullámszámnál megjelenő sáv olyan alacsonyabb oxidációs fokú vagy fémes állapotú Pt kötőhelyre utal, amelyről jelentős elektron donáció mehet végbe a $\text{C}\equiv\text{O}$ kötés π^* lazító orbitáljára. Ekkor a π -kötés dominanciája miatt a gázfázisban mért frekvenciához képest kisebb frekvenciáknál kapunk ν_{CO} sávokat [266,273]. Ezeknek a karbonil sávoknak a hozzárendelése a korábbi tanulmányokban gyakran kisebb-nagyobb ellentmondásokhoz vezetett. Zholobenko és munkatársai [114] a Pt/H-MOR katalizátoron 2123 cm^{-1} -nél megjelenő sávot a zeolit savcentrumaival erős kölcsönhatásban lévő és emiatt erősen elektronhiányos $\text{Pt}^{\delta+}$ atomokon kötött CO-hoz rendelték, míg a 2095 cm^{-1} körüli sávot kisméretű Pt^0_x klasztereken adszorbeált CO-hoz. Ezzel szemben Mihaylov és munkatársai [270] Pt/Na-MOR katalizátoron 2135 és 2101 cm^{-1} -nél kaptak sávpárt, amelyet $\text{Pt}^+(\text{CO})_2$

dikarbonil képződmény szimmetrikus és aszimmetrikus ν_{CO} rezgéseihez rendelték. Chakarova és munkatársai [267] oxidált Pt/H-ZSM-5 katalizátoron hasonló sávpárt figyeltek meg 2122 és 2092 cm^{-1} -nél, amelyeket szintén $\text{Pt}^+(\text{CO})_2$ dikarbonil képződmény kialakulásának tulajdonítottak. Ugyanakkor Stakheev és munkatársai [271] redukált Pt/H-ZSM-5 katalizátoron is hasonló sávpárt kaptak, amelyeket ezúttal $\text{Pt}^{\delta+}(\text{CO})_2$ dikarbonil képződményhez rendelték [271].

Korábban, Al_2O_3 hordozós Pt-katalizátorokon CO és O_2 együttes, vagy egymást követő adszorpciójakor figyeltek meg a fentiekhez hasonló ν_{CO} abszorpciós sávokat ~ 2125 és ~ 2090 cm^{-1} -nél [275-278]. A sávokat az oxigén kemisorpciójával kialakuló különböző kémiai környezetű Pt atomokon megkötődő CO-hoz rendelték, amely szerint a magasabb hullámszámnál jelentkező sáv egy oxigén atomhoz közvetlenül kötődő Pt atomon (PtO), míg az alacsonyabb hullámszámnál kapott sáv az oxigén atomot egy másik Pt atommal megosztó Pt atomon (Pt-O-Pt) kialakult karbonil ν_{CO} abszorpciós sávja [275-277]. Fontos megjegyezni, hogy e két különböző kémiai környezetű Pt centrumon kötött karbonil stabilitása O_2 -áramban jelentősen eltért egymástól. Míg a ~ 2125 cm^{-1} -es sáv intenzitása csak magas (~ 573 K) hőmérsékleten csökkent, addig a ~ 2090 cm^{-1} -es sáv már szobahőmérsékleten eltűnt [275-278]. Az itt vizsgált Pt/H-MOR mintákon az alacsonyabb hullámszámú, 2090 és 2100 cm^{-1} között megjelenő karbonil sáv az utóbbihoz nagyon hasonlóan viselkedik: miközben a katalizátort O_2 -tartalmú gázárammal érintkeztetjük (15 – 17. ábra), a sáv CO_2 képződése közben eltűnik. Ha azonban a katalizátort ismét CO-val érintkeztetjük, a folyamat teljes mértékben visszafordítható, miközben újból CO_2 képződik. Ezeket a folyamatokat az alábbi (41) – (43) egyenletekkel értelmezzük:



A fenti elgondolást a H_2 -TPR vizsgálatok eredményeire alapozzuk. Amint a korábbiakban rámutattunk arra, a Pt^+ (és Pt^{2+}) töltéskompensáló kationok Pt^0 fémcentrumokká redukálásához magas hőmérséklet (>550 K) szükséges, ugyanakkor a H_2 eltávolításával a rendszerből a zeolit savas OH-csoportjai a Pt^0 centrumokat nagymértékben Pt^+ kationokká képesek visszaoxidálni. Ez úgy fogható fel, hogy a zeolit hordozó a zeolitváz negatív töltéseit kompenzáló Pt kationokat $1+$ formális oxidációs állapotban képes stabilizálni, s így

feltehetően a (41) egyenlet szerinti folyamat ezeken a centrumokon adszorbeált CO-val játszódhat le. A fentiek alapján a 2090 és 2100 cm^{-1} között megjelenő legintenzívebb karbonil sávot a Pt^+ centrumokon kötött CO-hoz rendeljük (10. táblázat).

A fenti, $\text{Pt}^+(\text{CO})$ képződményhez rendelt ν_{CO} sáv láthatóan egy O_2 -áramban stabilis képződményhez tartozó abszorpciós sávval fed át (15B, 16, és 17. ábra). Ez utóbbi sávot rendszerint egy 2120 cm^{-1} körül megjelenő, O_2 -áramban szintén stabilis sáv kíséri. E két sáv feltevésünk szerint a korábbi elképzeléssel összhangban [271] $\text{Pt}^{\delta+}(\text{CO})_2$ dikarbonil képződményhez tartozhat (10. táblázat). Ugyanakkor a hidrogénben magasabb hőmérsékleten (723 K) redukált mintákon $\sim 2085 \text{ cm}^{-1}$ -nél, illetve $\sim 2060 \text{ cm}^{-1}$ -nél megjelenő sáv szintén O_2 -áramban stabilis karbonilhoz tartozik (15. ábra). Ezek a sávok nagy valószínűséggel a hidrogénes redukció során keletkező különböző méretű Pt^0_x fémklasztereken adszorbeált CO sávjaihoz rendelhetők [114,266,267,271]. A magasabb frekvenciánál megjelenő sávot rendszerint a kb. 3 nm-nél nagyobb Pt szemcsékhez, míg az alacsonyabb hullámszámoknál jelentkező szélesebb sávot az 1 – 2 nm-es Pt klaszterekhez rendelik [266,268,274]. A fenti Pt klaszterek kialakulásának valószínűsége a platinatartalommal növekszik, amint azt a 2085 cm^{-1} -nél megjelenő ν_{CO} sáv dominánssá válása mutatja a spektrumban (v. ö. 15B. ábrán a *c* és a 17. ábrán az *f* spektrumot). A nagyobb (>1,5 %) Pt tartalmaknál kialakuló viszonylag nagyobb méretű Pt klaszterek jelenlétét N_2 adszorpciós kísérletekkel is kimutattuk, amelyekre jellemző széles ν_{NN} sáv 2232 cm^{-1} -nél jelenik meg a spektrumban [D12]. Továbbá ilyen Pt klaszterek kialakulására utal a $\sim 1850 \text{ cm}^{-1}$ -nél megfigyelt kis intenzitású karbonil sáv is (a 17. ábrán bemutatott spektrális tartományon kívül esik, ezért nem látható), amely két Pt-atomhoz hidas szerkezetben kötődő CO-hoz rendelhető [270,272,273]. Érdekes módon fenti, Pt^0_x klaszterek kialakulására utaló 2085 cm^{-1} -es sáv a hidrogénben redukált mintáktól eltérően a CO áramban redukált mintákon jól kivehetően nem jelenik meg (16. és 17. ábra). Ez azzal magyarázható, hogy ekkor a redukációs folyamat feltehetően a (42) egyenlet szerint Pt^+ állapotig mehet végbe, s így a redukciót és CO adszorpciót követően főleg a $\sim 2090 \text{ cm}^{-1}$ -nél megjelenő éles abszorpciós sávval jellemezhető $\text{Pt}^+(\text{CO})$ képződmények alakulnak ki a mintában.

A fentiekben tárgyalt CO adszorpciós kísérletek eredményeiből levonható legfontosabb következtetés, hogy a kisebb Pt tartalmú (1,5 %) mintákon a hidrogénben vagy szén-monoxidban végzett redukció után a 2090 – 2100 cm^{-1} tartományban megfigyelhető legnagyobb intenzitású karbonil sáv $\text{Pt}^+(\text{CO})$ képződményekhez rendelhető. Ezért a 19. ábrán bemutatott képpel összhangban a fenti eredménynek a Pt^+ centrumok jelenlétét igazolják a hidrogénben redukált és inert gázzal átöblített Pt/H-MOR mintákban.

Pt/H-zeolitokon lejátszódó alkán hidroizomerizáció mechanizmusa

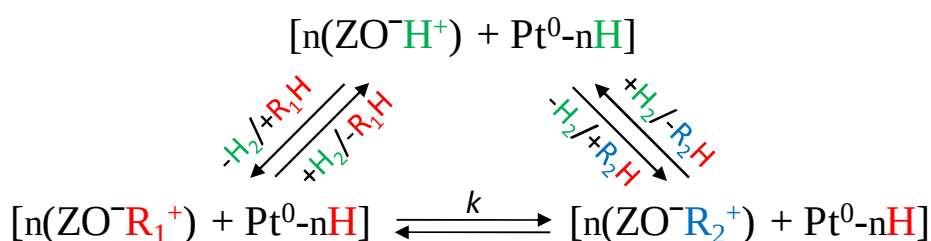
H-zeolitokon az alkánok krakkolódása és vázizomerizációja egyaránt lejátszódik, miközben a katalizátor gyorsan fárad [13,17,88]. Hidrogén és kis mennyiségű Pt jelenlétében azonban a H-zeolitok megfelelő stabilitással párosuló nagy katalitikus aktivitást és legfőképpen jelentősen megnövekedett vázizomerizációs szelektivitást mutatnak az alkán átalakítási reakcióban [88,121,279]. A vázizomerizációt tekintve előnyös katalitikus tulajdonságok egyértelműen a hidrogén, a platina és a H-zeolit Brönsted-sav centrumainak együttműködéséért értelmezhetők. Amint az előzőekben rámutattunk (lásd 2.2. fejezet), a korábbi Pt/Al₂O₃ izomerizációs katalizátorokon lejátszódó alkán hidroizomerizációra kidolgozott ún. klasszikus bifunkciós mechanizmus (4-8. egyenlet, [88,94]) nem megfelelően írja le a reakciót az erős szilárd-sav-hordozós Pt katalizátorokon, s így a Pt/H-zeolit katalizátorokon végbemenő reakciót sem. Különösen a klasszikus mechanizmus szerinti karbéniumion képződés, valamint a fémkomponens és a hidrogén reakcióban játszott szerepe kérdőjelezhető meg [91,93,102,279]. A Pt/(erős szilárd-sav) rendszerek hatásmechanizmusának leírására született alternatív elképzelések lényeges közös pontja, hogy a kedvező katalitikus hatás összehangolt bifunkciós reakcióúton érvényesül, amely a katalizátorban egymástól molekuláris távolságon belül elhelyezkedő savas és fémes funkciók révén válik lehetővé [26,91,93,102]. Az alkán molekula aktiválódását tekintve a feltételezések szerint a Pt/(erős szilárd-sav) katalizátorok úgy működhetnek, mint az erős szilárd-sav katalizátorok, azaz [91,93,102] az alkán molekula felületi karbéniumionként aktiválódik, majd ez a karbéniumion izomerizálódik tovább elágazó láncú izoalkil-karbéniumionná. Az aktív Pt centrumokat a szomszédos savcentrumokkal erős kölcsönhatásban lévő atomi diszperzitású Pt⁰ vagy kisméretű Pt_x⁰ klaszterekként képzelik el, amelyek vélhetően valamilyen módon hozzájárulnak a savcentrumokon lejátszódó karbéniumion képződéshez is [91,93,102,118,262] (lásd lentebb). A H₂ és a Pt centrumok együttműködésének lényegét abban látják, hogy hidridiont biztosítanak a karbéniumion (előnyösen a már izomerizálódott, elágazó láncú karbéniumion) semlegesítéséhez és ez által a termék deszorpciójához [91,93,102,279]. Ekkor a hidrogénből származó hidridionnal a termék deszorpció hatékonyabban mehet végbe, mint Pt és H₂ hiányában egy másik alkán reaktáns molekulával (lásd 3. egyenlet). A gyorsabb hidridtranszfer és termék deszorpció az izomerizációs szelektivitás szempontjából azért kedvező, mert csökkenti a karbéniumion élettartamát a katalizátor felületén, s így a deszorpció még a nem kívánt krakkolódást megelőzően végbemegy [13,93,102,279]. Kulcskérdés, hogy az ehhez szükséges H⁻ hidridiont hogyan

kapjuk a fémes Pt centrumokhoz kötött hidrogén atomokból, amellyel egyidejűleg a töltéssemlegesség megmaradásához H^+ ionnak is kell képződnie. Iglesia és munkatársai arra a következtetésre jutottak, hogy a Pt_x^0 klaszteren kötött két hidrogénatomból az egyik hidridionként szakad le és a karbéniumion intermediert semlegesíti, miközben a másik protonként marad vissza és átveszi a semlegesített karbéniumion töltéskompenzáló szerepét (9. egyenlet, [93]). Ezzel lényegében megegyező elképzelést ismertettek Sachtler és munkatársai is [118], amelyben a karbéniumion semlegesítésével egy időben a $[Pt_x^0-H^+]$ aktív alakulatok (ún. „hibrid” centrumok) regenerálódnak.

A jelen munkában az egyik legfontosabb felismerés, hogy a Pt/H-zeolit katalizátorokban a platinának jelentős hányada a zeolitváz negatív töltését kompenzáló kationként van jelen. A zeolitváz töltéskompenzációjának fenntartása miatt ezek a Pt atomok egy adott folyamatban csak valamilyen ligandum, mint például oxigén vagy hidrogén ligandum közreműködésével képesek megváltoztatni oxidációs állapotukat. A platinához kötődő oxigén ligandum hidrogénnel, víz formájában viszonylag alacsony hőmérsékleten ($<550\text{ K}$) eltávolítható. Amennyiben a platinához már nem kötődik oxigén ligandum, a Pt atom oxidációs állapota úgy változhat, ha a katalizátor zeolit komponense hidrogént vesz fel (redukció), vagy hidrogént ad le (oxidáció). A hidrogénnel érintkező Pt/H-zeolitban a zeolit H^+ kationokat hordoz, miközben a platina semleges állapotú $[Pt^0-nH]$, Pt^0 , és Pt_x^0 nanoklaszter formájában van jelen a katalizátorban. Amikor a hidrogént eltávolítjuk a gázfázisból, protonokat és a $[Pt^0-nH]$ alakulatokban a platínával semleges képződményt alkotó hidridionokat azonos számban H_2 molekulaként viszünk el, miközben a platina atomok Pt^{n+} kompenzáló kationokká alakulnak (lásd a 19. ábrán). Nem túl magas hőmérsékleten ($<550\text{ K}$) és H_2 jelenlétében a Pt^{n+} kationokból és kisméretű Pt_x^0 klaszterekből kialakuló Pt alakulatok túlnyomórészt $[Pt^0-nH]$ képződmények kell, hogy legyenek. Ezek a képződmények a Pt^{n+} kationokból a H_2 heterolitikus disszociációjával alakulhatnak ki, miközben velük együtt a közvetlen közelükben Brönsted-sav centrumok képződnek. Fontos megjegyezni, hogy a H_2 molekulában a H-H kötés felszakításához szükséges energia ($435\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) gyakorlatilag megegyezik a metán molekulában a C-H kötés felszakításához szükséges energiával, ugyanakkor a C-H kötés erőssége az alkán molekula lánchosszúságával csökken, illetve a molekula $-CH_2-$ csoportjain kisebb, mint a láncvégi $-CH_3$ csoportokon. Ésszerű feltételezés, hogy ahogyan a $(ZO^-)_nPt^{n+}$ Lewis-bázis/Lewis-sav páron a H_2 molekula heterolitikus disszociációja végbemehet, úgy mehet végbe az alkán molekula C-H kötésének a felszakadása is. Lényegében ehhez hasonló alkán aktiválódási folyamatot vázoltak fel Iglesia és munkatársai [93,102] (lásd 10. egyenlet), valamint Sachtler és munkatársai [26,118]. Az alkán

molekula C-H kötésének heterolitikus disszociációja szerintük $[\text{Pt}_x\text{-H}^+]$ alakulaton (ún. „hibrid” centrumon) játszódik le. Eredményeink arra mutatnak, hogy az alkán aktiválódása, mint ahogy a H_2 aktiválódása is, a $(\text{ZO}^-)_n\text{Pt}^{n+}$ Lewis-bázis/Lewis-sav pár közreműködésével mehet végbe.

A heterogén katalitikus folyamatok alapvetően a reaktánsnak a katalizátor felületén végbemenő aktiválódását és átalakulását, valamint a képződött termék deszorpcióját foglalják magukba, amely során a felület és az afölötti fluid fázis dinamikus egyensúlyban van. Ennek megfelelően a fentiekre alapozva a hidroizomerizáció mechanizmusát a 20. ábrán látható séma szerint képzeljük el. Alacsony hőmérsékleten (523 K) a hidroizomerizáció körülményei



20. ábra. Alkán hidroizomerizáció Pt,H-zeolit katalizátoron. Az R_1H a reaktáns alkánt, míg az R_2H a termék izoalkánt jelöli, illetve R_1^+ és R_2^+ az ezeknek megfelelő alkil-karbéniumionok. A H_2 kokatalizátor, amely az aktív $[\text{n(ZO}^-\text{H}^+) + \text{Pt}^0\text{-nH}]$ alakulat képződését illetve regenerálódását segíti elő.

között gázfázisú H_2 és alkán jelenlétében a katalizátor felületén egymással és a gázfázissal dinamikus egyensúlyban lévő $[\text{n(ZO}^-\text{H}^+) + \text{Pt}^0\text{-nH}]$ és $[\text{n(ZO}^-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}^+) + \text{Pt}^0\text{-nH}]$ alakulatok képződnek (lásd a séma baloldalát). A gázfázis és a katalizátoron a felületi alakulatok közötti egyensúly fenntartásához a felületen kialakult elágazó láncú izoalkil-karbéniumionok – az izomerizációs reakció sebességével szükségszerűen megegyező sebességgel – folyamatosan protonokra cserélődnek (lásd a séma jobboldalát). Ez a cserefolyamat lényegében hidridtranszfer folyamat. Mivel a hidridtranszfer folyamatban részt vesz, de a hidroizomerizációs reakcióban nem fog, a H_2 kokatalizátorként működik a reakcióban. Hatása abban nyilvánul meg, hogy csökkenti a felületi intermedier karbéniumionok élettartamát, s így a krakkolódás sebességét is. Természetesen a hidridtranszfer folyamat, mint ahogy a szilárdsav katalizátorokon, a felületi izoalkil-karbéniumion és az alkán reaktáns között is végbemehet. A folyamat azonban Pt jelentében hidrogénnel nyilvánvalóan sokkal hatékonyabb [91,93,102,279], így ez utóbbi válik a hidridtranszfer domináns reakcióútvárá. Fontos megjegyezni, hogy az adamantán korábbiakban felismert kokatalitikus hatása az erős szilárdsav (szulfátozott ZrO_2 , illetve H-zeolit) katalizátorokon lejátszódó alkán

izomerizációban szintén az alkánból kialakult intermediér karbéniumion élettartamának csökkentésével érvényesül, habár egészen más hatásmechanizmussal [93,D13,D14]. Ugyanakkor korábbi vizsgálataink azt mutatták, hogy Pt/H-zeolit katalizátorokon hidrogén jelenlétében az adamantánnak lényegében nem mutatható ki kokatalitikus hatása [D14], vagyis ekkor is a hidrogénnel lejátszódó hidridtraszfer lehet a domináns reakcióút. Ugyanakkor azt is meg kell jegyezni, hogy a hidridtranszfer hatékony gyorsításával az aktív felületi intermedierek koncentrációja, s ezáltal az izomer képződés sebessége is csökken. Ennek megfelelően a 20. ábrán felvázolt mechanizmus olyan reakciókinetikával egyeztethető össze, amelyben a reakció alkánra elsőrendű, míg hidrogénre negatív rendű. Ezzel összhangban a különféle hordozós Pt katalizátorokon az alkánok hidrokonzverziója leggyakrabban valóban ilyen kinetikával írható le [91,97,102].

A különböző módon előállított és eltérő Pt tartalmú katalizátorok aktivitása (lásd a 9. táblázatban a H-MOR hordozós mintákra kapott látszólagos átalakulási frekvencia értékeket) szintén összhangban van a fenti mechanizmus elképzeléssel. Az a $\text{Pt}^{\text{e}}(1,5)/\text{H-MOR}$ katalizátor bizonyult a legaktívabbnak (lásd az 523 K hőmérsékleten redukált mintát), amelyben a CO kemisorpció vizsgálatokból a legnagyobb Pt^+ koncentrációra következtettünk. A ZO^-Pt^+ alakulatok az oxidált mintában a platinához kötődő oxigén ligandumok eltávolításával keletkeztek és valószínűleg ezek lehetnek azok a centrumok, amelyek a H_2 és alkán hatékony aktiválása révén a hidroizomerizációs reakcióban a legaktívabbak.

A 20. ábrán szemléltetett mechanizmus elképzelés szerint az alkán molekula aktiválódása a platina-hidrid/Brönsted-sav centropár összehangolt működése révén megy végbe. A hidrokonzverziós reakcióban legaktívabb centrumok azonban a klasszikus mechanizmus elképzelés értelmében nem tekinthetők bifunkciónak, mivel a fémes és savas funkciók nem választhatók el egymástól. Habár a platina oxidációs állapota a hidrogénből vagy a reaktáns alkánból ligandumot felvéve vagy azokat leadva megváltozhat, mégsem tűnik valószínűnek, hogy az Iglesia és munkatársai [93,102] által javasolt redoxi lépésekhez hasonló folyamatok (lásd 9-10. egyenlet) játszódna le az alkánok hidroizomerizációs reakciójakor. Az aktív alakulatok a reaktáns eleggyel érintkezésben alakulnak ki, vagyis azokat a reaktáns, illetve a H_2 mint kokatalizátor alakítja ki a felületen. Nagy H_2 parciális nyomásoknál a $\text{ZO}^-\text{H}^+/\text{Pt}^0\text{-H}$ pár centrumok bizonyultak a legnagyobb koncentrációban jelen lévő felületi alakulatoknak. A 20. ábrán bemutatott séma szerinti azt feltételezzük, hogy dinamikus egyensúlyban ez utóbbi aktív alakulatok közreműködésével ZO^-Pt^+ közbenső kialakulása nélkül is kialakulhatnak $\text{ZO}^-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}^+/\text{Pt}^0\text{-H}$ alakulatok.

A fentiekben említett, ún. klasszikus bifunkciós mechanizmus (4-8. egyenlet, [88,94]) szerint a karbéniumionok képződését alkén képződésének kell megelőznie az alkán molekula dehidrogéneződésével. Az *operando* DRIFT spektroszkópai vizsgálataink eredményei (lásd 5.2.1.5.) azonban nem támasztják alá, hogy alkének szerepet játszanának a Pt/H-zeolit katalizátorokon viszonylag alacsony hőmérsékleten lejátszódó alkán hidroizomerizációban. A spektrális jellemzők ugyanis döntően a savas OH-csoportok és telített szénhidrogén közötti kölcsönhatásra utalnak, míg a reakció közben adszorbeált alkén vagy felületi alkoxid ugyanúgy nem detektálható, mint ahogy a H-zeoliton lejátszódó hexán átalakulás közben sem (lásd 5.1.2. fejezet, [D5,D7]). Az alkének hidroizomerizációs reakcióban játszott elhanyagolható szerepére következtettek számos korábbi tanulmányban is [88,91,93,97,98, 102,118,279]. Fontos továbbá megjegyezni, hogy a klasszikus bifunkciós mechanizmustól eltérő alternatív mechanizmus elképzelésekkel [91,93,97,118] összhangban az itt javasolt mechanizmus szerint sem szükséges az alkán reaktánsnak a fémkomponensen alkénné dehidrogéneződnie ahhoz, hogy karbéniumionok képződjenek.

Amint Chu és munkatársai [91] rámutattak arra, jelentős mennyiségű alkén a Pt/H-zeolit katalizátor fémkomponensen lejátszódó alkán dehidrogéneződéssel nem keletkezhet, mivel az alkalmazott reakciókörülmények között a hidrogéneződés és a dehidrogéneződés egyensúlya erősen a hidrogéneződés felé van eltolódva. A felületi karbéniumionok esetleges bomlásával (pl. β -hasadással) azonban keletkezhetnek alkének, amelyek koncentrációját a reakció során a katalizátort mérgező kokszos lerakódások kialakulásának megelőzésére a lehető legalacsonyabb szinten kell tartani [88,91,279]. Ezért a Pt legfontosabb szerepe az lehet a reakcióban, hogy az esetlegesen keletkező alkén termékek gyors hidrogéneződését katalizálja, mely alkének az izomerizációs szelektivitás romlásához és a katalizátor dezaktiválódásához vezető oligomerizációs/krakkolódási melléreakciók prekursor vegyületei [91]. A fentiekben tárgyalt aktív alakulatok (lásd 20. ábra) képesek a hidroizomerizáció (és hidrokrakkolódás) lejátszódásához a hidrogént és az alkán reaktánst aktiválni, azonban az ilyen egyetlen Pt atomot tartalmazó aktív alakulaton hidrogénezési aktivitás nem várható. Ehhez ugyanis legalább két Pt atomot tartalmazó centrum szükséges, amelyen az alkén hidrogéneződéséhez a H_2 molekula homolitikus disszociációja le tud játszódni. Ennek megfelelően ahhoz, hogy aktív, de nem könnyen dezaktiválódó katalizátort kapjunk, a platina-hidrid/Brönsted-sav centrum pár alakulatok mellett nagy hidrogénező aktivitást mutató nagyobb Pt^0_x szemcsék jelentése is szükség van a katalizátorban. A fentiekkel összhangban a kis Pt tartalmú (1,5 m/m%) katalizátorok gyorsan veszítettek aktivitásukból (9. táblázat), ami nagy valószínűséggel a katalizátort mérgező fokozottabb kokszos lerakódásnak tulajdonítható

(18. ábra). Ezzel szemben a nagyobb Pt tartalmú katalizátorok alig vagy egyáltalán nem dezaktiválódtak (9. táblázat). A CO adszorpció vizsgálatok viszonylag nagy Pt^0_x szemcsék jelenlétét támasztották alá ezekben a mintákban (17. ábra, valamint [D10]). A korábbi N_2 adszorpció vizsgálatainkkal ugyanerre az eredményre jutottunk [D12]. Ezeknek a nagyobb Pt^0_x 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. Feltehetően a nagyobb hidrogénező aktivitás és az ezzel járó kisebb kokszképződés következtében fáradtak sokkal kevésbé a nagyobb Pt tartalmú katalizátorok, mint a kis Pt tartalmú, bár nagy fajlagos hidroizomerizációs aktivitású katalizátorok (9. táblázat).

5.3. Átmenetifém-zeolitok aktivitása a metános NO-SCR reakcióban

5.3.1. Co- és In-zeolitokon végzett kísérletek eredményei

5.3.1.1. Co- és/vagy In-tartalmú zeolitkatalizátorok jellemzői

A különféle átmenetifém-zeolitok kémiai analízissel meghatározott fémtartalmát az alábbi 11. táblázatban adjuk meg. Az indium tartalmú katalizátorok előállításához az indiumot

11. táblázat. Co- és/vagy In-tartalmú zeolitkatalizátorok összetétele.

Kiindulási zeolit	Katalizátor ^a	Fémtartalom, m/m% ^{b,c}			
		Pd	In	Co ^{IE}	Co ^{SSR}
H-ZSM-5(26) ^d	In,H-ZSM-5	-	1,7 (0,33)	-	-
	Co ^{IE} ,H-ZSM-5	-	-	0,34 (0,125)	-
	Co ^{SSR} ,H-ZSM-5	-	-	-	0,34 (0,125)
	Co ^{IE} ,In,H-ZSM-5	-	1,7 (0,33)	0,34 (0,125)	-
	Co ^{SSR} ,In,H-ZSM-5	-	1,7 (0,33)	-	0,34 (0,125)
	In,Co ^{SSR} ,H-ZSM-5	-	1,7 (0,33)	-	0,34 (0,125)
	Co ^{IE} ,Co ^{SSR} ,H-ZSM-5	-	-	0,34 (0,125)	0,34 (0,125)
H-MOR(6,8) ^d	In,H-MOR	-	3,4 (0,17)	-	-
	In,Pd,H-MOR ^e	0,5	3,4 (0,17)	-	-
	Co ^{IE} ,H-MOR	-	-	1,93 (0,175)	-
	Co ^{SSR} ,H-MOR	-	-	-	0,68 (0,063)
	Co ^{IE} ,Co ^{SSR} ,H-MOR(1)	-	-	1,93 (0,175)	0,68 (0,063)
	Co ^{IE} ,Co ^{SSR} ,H-MOR(2)	-	-	1,93 (0,175)	1,36 (0,126)

^a A kobalttartalmú katalizátoroknál a beviteli módszerek alkalmazási sorrendje, illetve a kétfémes katalizátoroknál a fémek bevitelének sorrendje megegyezik a katalizátor megjelölésében megadott sorrenddel. ^b A palládiumot impregnálással, az indiumot hidrogénáramban végzett szilárdfázisú reakcióval, míg a kobaltot vagy folyadékfázisú ioncserével (IE), vagy héliumáramban végzett szilárdfázisú reakcióval (SSR) vittük be (lásd 4.1. fejezet). ^c A zárójelben megadott értékek a zeolitváz alumíniumtartalmára (Al_F) vonatkoztatott fémtartalmat (fém/Al_F atomarány) jelentik. ^d A H-zeolitot a megfelelő NH₄⁺-forma (lásd 2. táblázat) termikus bontásával állítottuk elő. ^e Palládiummal promóveált In,H-MOR minta.

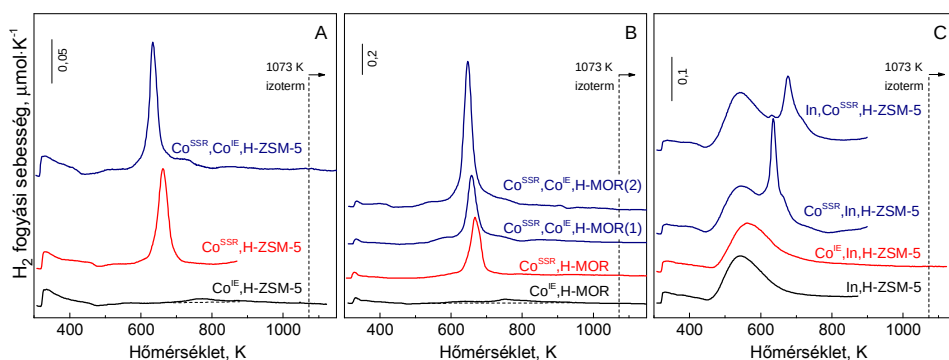
jól kontrollálható módon In₂O₃ és a H-zeolit között H₂-áramban lejátszatott, szilárdfázisú reakcióval vittük be a zeolitba (lásd 4.1.) [173,174,280,D15]. A palládiummal módosított katalizátor előállításához az In,H-zeolitot Pd vegyülettel impregnáltuk. A kobalttartalmú katalizátorok előállításakor a folyadékfázisú ioncserével (IE), illetve szilárdfázisú reakcióval (SSR) bevitt kobaltot a minták jelölésében IE illetve SSR betűjelzéssel különböztetjük meg.

Kobalt-acetát és zeolit inert gázáramban (He) végzett szilárdfázisú reakciójánál korábbi tanulmányokban ismertetett eljárást követtünk [144,145]. Amennyiben a minta mindkét eljárással bevitt kobaltot tartalmaz, a jelölésénél megadott sorrend az alkalmazott beviteli eljárások sorrendjét jelöli. Így például a $\text{Co}^{\text{IE}}, \text{Co}^{\text{SSR}}, \text{H-ZSM-5}$ minta előállításához az előzőleg előállított $\text{Co}^{\text{IE}}, \text{H-ZSM-5}$ minta egy részét használtuk fel, amelybe szilárd fázisú reakcióval további kobaltot vittünk be. Hasonlóan, a kétfémes minták jelölésében a fémek sorrendje beviteli sorrendjüknek felel meg. A fenti táblázatban a fémtartalom mellett megadott fém/ Al_F atomarány a katalizátorba bevitt fématomok ioncsere kapacitásra, azaz a zeolitváz alumíniumtartalmára (Al_F) vonatkoztatott arányát mutatja.

5.3.1.2. Aktív Co és In centrumok oxidációs állapota

H_2 -TPR vizsgálatok

A különböző kobalttartalmú zeolitokon mért H_2 -TPR görbék a 21. ábrán mutatjuk be. A szilárdfázisú reakcióval bevitt kobaltot (Co^{SSR}) tartalmazó mintákon a 623 – 673 K hőmérséklettartományban jelent meg karakterisztikus redukciós csúcs. A korábbi, hasonló



21. ábra. A kobalttartalmú (A) ZSM-5 és (B) mordenit, valamint (C) indium tartalmú és kobalttal módosított indium tartalmú ZSM-5 zeolit mintákon mért H_2 -TPR görbék. A kobaltot folyadékfázisú ioncserével (IE) és/vagy inert gázáramban végzett szilárdfázisú reakcióval (SSR), míg az indiumot H_2 áramban lejátszatott szilárdfázisú reakcióval vittük be a H-zeolitba. A mérés előtt a mintákat O_2 áramban 773 K-en 1 órán át *in situ* kezeltük elő, majd N_2 áramban 773 K-en öblítettük és szobahőmérsékletre hűtöttük. A redukciós görbék felvételéhez a mintákat 10% H_2/N_2 áramban $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ felfűtési sebességgel 1073 K-re fűtöttük.

katalizátorokon végzett vizsgálatok alapján ez a redukciós csúcs a zeolit krisztallitok külső felületén kialakult CoO és/vagy Co_3O_4 klaszterek redukációjához rendelhető [142,146,148,149, 155]. A CoO és Co_3O_4 összetételű kobalt-oxidok teljes redukációjának megfelelő H/Co

atomarány 2,0 illetve 2,66. A csak szilárdfázisú reakcióval bevitt kobaltot tartalmazó mintákon (Co^{SSR} ,H-ZSM-5 és Co^{SSR} ,H-MOR) meghatározott, a magasabb értékhez közelebbi H/Co atomarányok (12. táblázat) arra utalnak, hogy, bár a minták mindkét fajta kobalt-oxidot tartalmazzák, az alkalmazott előállítási körülmények között főleg Co_3O_4 fázis alakult ki.

12. táblázat. A H_2 -TPR kísérletek eredményei.

Katalizátor	Hidrogénfogyás (H/fém atomarány)		
	H/In	H/Co ^a	H/Co (SSR) ^b
Co^{IE} ,H-ZSM-5	-	0,08	-
Co^{IE} ,H-MOR	-	0,32	-
Co^{SSR} ,H-ZSM-5	-	2,34	2,34
Co^{SSR} ,H-MOR	-	2,63	2,63
Co^{IE} , Co^{SSR} ,H-ZSM-5	-	1,24	2,48
Co^{IE} , Co^{SSR} ,H-MOR(1)	-	0,77	2,96
Co^{IE} , Co^{SSR} ,H-MOR(2)	-	1,23	2,95
In,H-ZSM-5	1,97	-	-
In,H-MOR	1,88	-	-
Co^{IE} ,In,H-ZSM-5	2,02	- ^d	-
Co^{SSR} ,In,H-ZSM-5	(2,00) ^c	2,12	2,12
In, Co^{SSR} ,H-ZSM-5	(2,00) ^c	2,64	2,64

^a Az teljes Co tartalomra számított H/Co atomarány.

^b A szilárdfázisú reakcióval (SSR) bevitt Co tartalomra számított H/Co atomarány.

^c A H/Co atomarány számításához feltételezett érték.

^d Nincs jól elkülöníthető redukációs csúcs.

Az ioncserével előállított Co^{IE} ,H-zeolit mintákon mért viszonylag kis hidrogénfogyásból és az ebből adódó alacsony H/Co atomarányból (21A,B. ábra és 12. táblázat) arra lehet következtetni, hogy ezekben a mintákban a kobalt főként nehezen redukálható, a zeolitváz negatív töltéseit kompenzáló Co^{2+} ionok formájában van jelen. A zeolitok Co^{2+} töltéskompenzáló kationjai rendszerint csak kb. 1073 K fölötti hőmérsékleten redukálhatók [142,146,148,149,155], ezért az alkalmazott legmagasabb hőmérsékleten (1073 K) redukciójuk még nem játszódhatott le. Ugyanakkor a hozzávetőlegesen 700 – 900 K hőmérséklettartományban megjelenő, kis intenzitású redukációs csúcsok arra utalnak, hogy kis mennyiségű kobalt-oxid képződmény az ioncserével előállított zeolitokban is kialakult, amely a viszonylag magas redukációs hőmérsékletből ítélve valószínűleg nem a zeolit krisztallitok külső felületén, hanem inkább a zeolit pórusok belsejében helyezkedik el [149]. Ezeknek a kobalt-oxid képződményeknek a mennyisége – feltételezve, hogy 1 mol hidrogénfogyás 1 mol kobalt redukálásának felel meg – az ioncserélt Co^{IE} ,H-ZSM-5 és Co^{IE} ,H-MOR mintákban a teljes bevitt kobalt mennyiségének kb. 4, illetve 16 %-ára becsülhető. Azokon a mintákon,

amelyek ioncserével és szilárdfázisú reakcióval bevitt kobaltot is tartalmaznak ($\text{Co}^{\text{IE}}, \text{Co}^{\text{SSR}}, \text{H}$ -zeolit minták), hasonló domináns redukciós csúcsot kapunk, mint a zeolit krisztallitok külső felületén kobalt-oxid klasztereket tartalmazó $\text{Co}^{\text{SSR}}, \text{H}$ -zeolit mintákon (21A,B. ábra). Mivel az előbbi $\text{Co}^{\text{IE}}, \text{Co}^{\text{SSR}}, \text{H}$ -zeolit minták az itt alkalmazott legmagasabb hőmérsékleten sem redukálható Co^{2+} ionokat is tartalmaznak, a teljes kobalttartalomra vonatkoztatott H/Co atomarányok kisebbek, mint amelyeket az utóbbi $\text{Co}^{\text{SSR}}, \text{H}$ -zeolit mintákra kaptunk (12. táblázat, 3. oszlop). Ha a $\text{Co}^{\text{IE}}, \text{Co}^{\text{SSR}}, \text{H}$ -zeolit mintákra kapott hidrogénfogyást csak a szilárdfázisú reakcióval bevitt kobalt mennyiségére vonatkoztatjuk, az így kapott H/Co atomarányok alig térnek el azoktól, amelyeket a $\text{Co}^{\text{SSR}}, \text{H}$ -zeolit mintákra kaptunk (lásd 12. táblázat, utolsó oszlop). Ebből arra lehet következtetni, hogy a szilárdfázisú reakcióval a H- és a $\text{Co}^{\text{IE}}, \text{H}$ -zeolit minták módosításakor is hasonló kobalt-oxid képződmények alakultak ki. Meg kell jegyezni, hogy a $\text{Co}^{\text{IE}}, \text{Co}^{\text{SSR}}, \text{H}$ -MOR mintákra így kapott H/Co atomarányok valamelyest meghaladják a Co_3O_4 redukciójára elméletileg meghatározható $\text{H/Co} = 2,66$ értéket. Ez az eltérés azonban abból adódhat, hogy már a minták előállításához használt ioncserélt $\text{Co}^{\text{IE}}, \text{H}$ -MOR minta is tartalmaz kevés kobalt-oxid képződményt (lásd fentebb).

Az In,H- és $\text{Co}^{\text{IE}}, \text{In}, \text{H}$ -mintákon egyetlen, 573 K körül megjelenő viszonylag széles redukciós csúcs figyelhető meg (21C. ábra), amelyből számítható hidrogénfogyás a $\text{H/In} \approx 2$ atomaránynak felel meg (12. táblázat). Korábbi vizsgálatok rámutattak arra, hogy a hidrogén jelenlétében lejátszatott szilárd fázisú reakcióban a H-zeolit protonjai sztöchiometrikus reakcióban In^+ kationokra cserélődnek, amelyek oxigén jelenlétében könnyen InO^+ oxo-kationokká oxidálódnak [173,174,D15]. A mintákon megfigyelt kételektronos redukció arra utal, hogy a H_2 -TPR kísérletben az InO^+ oxo-kationok redukciójával az In^+ állapotot kaptuk vissza. Ugyanakkor sem az ioncserével, sem a szilárdfázisú reakcióval bevitt kobalt nem befolyásolta az InO^+ oxo-kation redukcióját, amint az a kobalttal módosított mintákon 573 K körül megfigyelhető széles redukciós csúcs változatlan lefutásából látható (21C. ábra). Ugyanakkor a szilárdfázisú reakcióval bevitt kobalt-oxid formáját a fémek beviteli sorrendje befolyásolta. Az $\text{In}, \text{Co}^{\text{SSR}}, \text{H}$ -ZSM-5 mintában, amelynél a kobaltot az indium után vittük be, Co_3O_4 alakult ki domináns fázisként ($\text{H/Co} = 2,64$), míg fordított beviteli sorrendnél ($\text{Co}^{\text{SSR}}, \text{In}, \text{H}$ -ZSM-5) a Co_3O_4 -ból az indium bevitel redukzív folyamatában részben CoO képződött ($\text{H/Co} = 2,12$) (12. táblázat).

XPS vizsgálatok eredményei

A különféle egyfémes és kétfémes mintákon mért spektrumokból meghatározott karakterisztikus Co 2p_{3/2} és In 3d_{5/2} kötésienergiákat és azok hozzárendeléseit a 13. táblázatban

foglaltuk össze. Az ioncserével (Co^{IE}) és/vagy szilárdfázisú reakcióval (Co^{SSR}) bevitt kobaltot tartalmazó minták spektrumán a 782,0 – 783,2 eV kötéseenergia-értéknél megfigyelhető komponens csúcs a zeolitokban ioncsere pozícióban elhelyezkedő Co^{2+} ionokhoz rendelhető,

13. táblázat. Az XPS mérések eredményei.

Katalizátor	Co 2p _{3/2} ^a	Hozzárendelés ^b	In 3d _{5/2} ^a	Hozzárendelés ^c
Co^{IE} ,H-ZSM-5	782,1 (787,8) ^d	Co^{2+}	-	-
Co^{SSR} ,H-ZSM-5	780,0 (787,0) ^d	Co-oxid	-	-
Co^{IE} , Co^{SSR} ,H-ZSM-5	782,8 779,6 (788,1) ^d	Co^{2+} Co-oxid	-	-
Co^{IE} ,H-MOR	783,2 (788,9) ^d	Co^{2+}	-	-
Co^{IE} , Co^{SSR} ,H-MOR(1)	783,2 780,2 (788,7) ^d	Co^{2+} Co-oxid	-	-
In,H-ZSM-5	-	-	445,5	InO^+
Co^{IE} ,In,H-ZSM-5	782,0 (787,4) ^d	Co^{2+}	445,5	InO^+
Co^{SSR} ,In,H-ZSM-5	779,8 (787,2) ^d	Co-oxid	445,6	InO^+
In, Co^{SSR} ,H-ZSM-5	779,2 (786,7) ^d	Co-oxid	445,8	InO^+

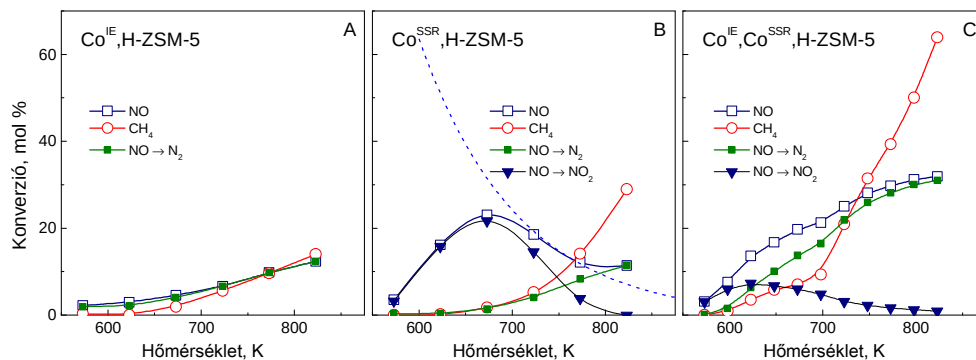
^a Kötési energia, eV. ^b Lásd [281,D16] és az azokban idézett közleményeket.

^c Lásd [198] és az abban idézett közleményeket. ^d "Shake up" vonal.

míg a 779,2 – 780,2 eV kötéseenergia-értéknél jelentkező komponens csúcs kobalt-oxid képződmények (legvalószínűbben Co_3O_4 és/vagy CoO) jelenlétére utal [281,D16,D17]. A Co_3O_4 és CoO hozzájárulása az utóbbi komponens csúcshoz elméletileg meghatározható a „shake up” kísérő vonalak eltérő szerkezetéből [281], azonban a viszonylag kis csúcsintenzitások nem tették lehetővé a két oxidforma megkülönböztetését. A két Co-oxid hozzávetőleges arányáról a H_2 -TPR vizsgálatok eredményiből tudtunk következtetni (lásd előbb). Az indium tartalmú minták spektrumán 445,5 – 445,8 eV kötéseenergia-értéknél megjelenő komponens csúcs ioncsere pozícióban lévő InO^+ kationokhoz rendelhető [198,D18] (13. táblázat). Valamennyi indium-tartalmú mintán lényegében ugyanazt az In 3d_{5/2} vonalat figyeltük meg, ami arra utal, hogy az In kémiai állapotát a katalizátorban adott esetben jelenlévő kobalt nem befolyásolja. Megállapítható, hogy az XPS eredmények teljes mértékben alátámasztják a H_2 -TPR vizsgálatok eredményeit.

5.3.1.3. Co- és In-zeolitok katalitikus tulajdonságai a metános NO-SCR reakcióban

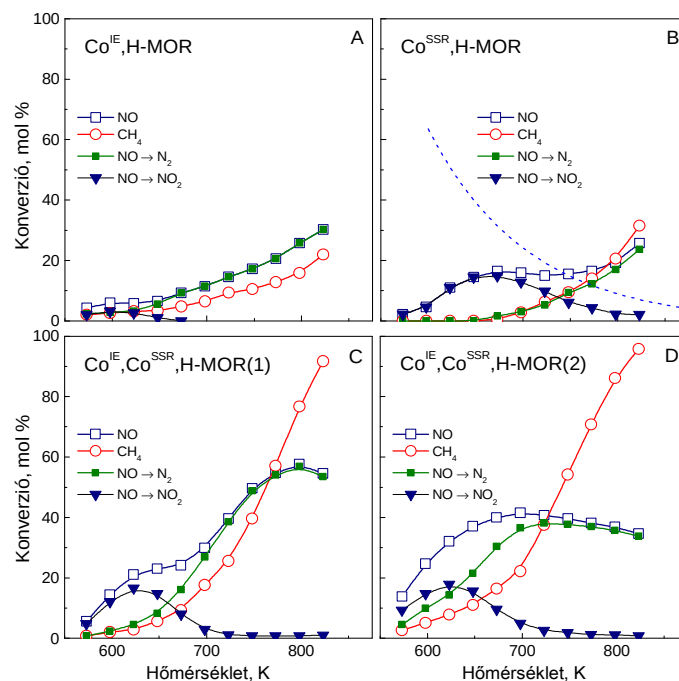
A H-ZSM-5 és H-MOR inaktívak a metános NO-SCR reakcióban. A különféle kobalt centrumokat tartalmazó zeolitkatalizátorok aktivitását a hőmérséklet függvényében a 22. és 23. ábrán mutatjuk be. A konverziós értékeket a 15 – 17. és 21. egyenletek szerint



22. ábra. Az NO és CH₄ konverziója a hőmérséklet függvényében az NO-SCR reakcióban Co,H-ZSM-5 katalizátorokon. A reaktáns elegy összetétele 4000 ppm NO, 4000 ppm CH₄, 2% O₂ / He, a tésebesség GHSV= 30.000 h⁻¹. A reakció előtt a katalizátort 10% O₂/He áramban 823 K-en 1 órán át *in situ* kezeltük elő, majd He áramban 823 K-en öblítettük és 573 K-re hűtöttük. A szaggatott vonallal jelölt görbe a (B) ábrán a termodinamikai egyensúlynak megfelelő NO₂ koncentráció a hőmérséklet függvényében egy 4000 ppm NO-t és 2% O₂-t tartalmazó gázelegyenben.

számítottuk. Azok a katalizátorok, amelyek túlnyomórészt a zeolitban ioncsere pozíciót elfoglaló Co²⁺ centrumokat tartalmaznak (Co^{IE},H-ZSM-5, Co^{IE},H-MOR), viszonylag kis aktivitást, de nagy szelektivitást mutatnak az NO nitrogénné alakításában (22A és 23A. ábra). A termék gázelegyenben csak ~700 K alatti hőmérsékleten tudtunk kimutatni kismennyiségű NO₂-t a Co^{IE},H-MOR katalizátoron (23A. ábra). Ezeken a katalizátorokon a metánfogyás alig haladta meg a 11. egyenlet (lásd 2.3. fejezet) szerinti sztöchiometriának megfelelő CH₄/NO = 0,5 konverziós arány értéket.

Azok a katalizátorok, amelyek túlnyomó részt kobalt-oxid formájában tartalmaznak kobaltot (Co^{SSR},H-ZSM-5, Co^{SSR},H-MOR), a korábbi megfigyelésekkel összhangban [142,282,283] még metán redukálószer jelenlétében is a nitrogén-oxid NO₂-vé oxidálásában (NO-COX, 13. egyenlet) mutatnak jelentős aktivitást (22B és 23B. ábra). Reakciótermékként viszonylag kis mennyiségű N₂-t csak kb. 700 K fölötti reakcióhőmérsékleten figyeltünk meg. Ugyanakkor 700 K fölött az NO₂ koncentrációja a termékelegyenben megközelíti az NO-COX reakció termodinamikai egyensúlya által meghatározott értéket (22B és 23B. ábra).



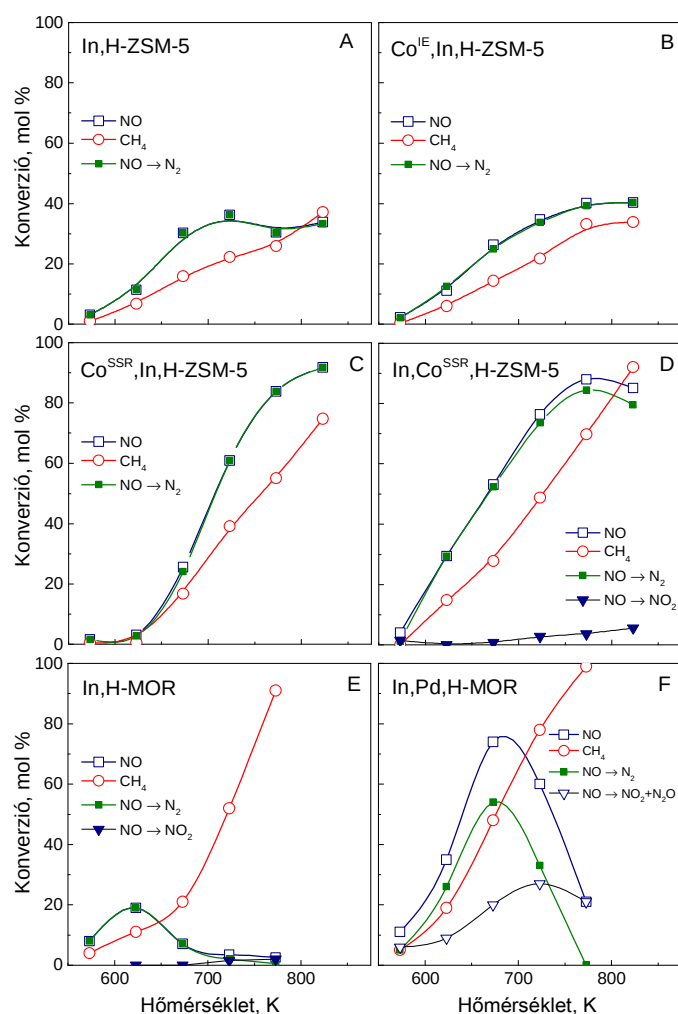
23. ábra. Az NO és CH₄ konverziója a hőmérséklet függvényében az NO-SCR reakcióban Co,H-MOR katalizátorokon. A reakciókörülmények megegyeznek a 22. ábránál megadottakkal.

Amennyiben a kobalt-oxid képződmények mellett Co^{2+} centrumok is jelen vannak a katalizátorban ($\text{Co}^{\text{IE}}, \text{Co}^{\text{SSR}}, \text{H-ZSM-5}$, $\text{Co}^{\text{IE}}, \text{Co}^{\text{SSR}}, \text{H-MOR}(1)$, és $\text{Co}^{\text{IE}}, \text{Co}^{\text{SSR}}, \text{H-MOR}(2)$), az NO-ból N_2 és NO_2 is képződik (22C, 23C, és 23D. ábra). Lényeges, hogy ekkor a Co^{2+} centrumok jelenlétében jelentősen kevesebb NO_2 jelenik meg a termékelegyenben, mint azok távollétében. Sőt, kb. 700 K fölötti reakcióhőmérsékleteken az NO-SCR reakció szinte teljesen szelektívvé válik abban az értelemben, hogy az NO gyakorlatilag csak N_2 -vé alakul. Ugyanakkor ezeken a katalizátorokon a nagy szelektivitás nagyobb NO konverzióval is párosul a csak Co^{2+} centrumokat, vagy csak kobalt-oxid képződményeket tartalmazó katalizátorokhoz viszonyítva. Ebből arra lehet következtetni, hogy az NO_2 képződéséhez vezető NO-COX reakciót katalizáló kobalt-oxid képződmények és az N_2 -hez vezető $\text{CH}_4/\text{NO-SCR}$ reakciót katalizáló Co^{2+} centrumok között valamilyen együttműködésnek kell lennie. Ugyanakkor az előbbi kobalt-oxid képződmények a korábbi megfigyelésekkel összhangban [145,148,150,153] nem csak az NO-COX reakciót, hanem láthatóan a metán káros égési mellékreakcióját (oxidációját molekuláris oxigénnel) is katalizálják. A kobalt-oxidot tartalmazó katalizátorokon a metánfogyás, különösen 700 K fölött, már jelentősen meghaladja az NO-SCR reakció lejátszódásához a 11. egyenlet szerint sztöchiometrikusan szükséges fogyást (22B,C és 23B-D. ábra), vagyis a metán égési reakciója válik egyre inkább domináns reakcióvá. Utóbbi reakciókat tekintve fontosnak látszik a kétfajta aktív hely

számaránya. A $\text{Co}^{\text{IE}}, \text{Co}^{\text{SSR}}, \text{H-MOR}(2)$ katalizátor, amely ugyanannyi Co^{2+} centrum mellett kétszer annyi kobalt-oxidot tartalmaz, mint a $\text{Co}^{\text{IE}}, \text{Co}^{\text{SSR}}, \text{H-MOR}(1)$ katalizátor (11. táblázat), az utóbbihoz képest kb. 700 K alatti hőmérsékleten nagyobb NO konverziós aktivitást és N_2 -szelektivitást mutat (v. ö. a 23C és 23D. ábrát). Azonban a $\text{Co}^{\text{IE}}, \text{Co}^{\text{SSR}}, \text{H-MOR}(2)$ katalizátoron 700 K fölött a káros metán égési mellékreakció a nagyobb kobalt-oxid tartalom miatt olyan mértékben felgyorsul, hogy az NO konverziója az NO-SCR reakcióban a redukálószer elfogyása miatt (hasonlóan nagy N_2 -szelektivitás mellett) kisebb lesz, mint a kisebb kobalt-oxid tartalmú $\text{Co}^{\text{IE}}, \text{Co}^{\text{SSR}}, \text{H-MOR}(1)$ katalizátoron.

Az NO-SCR reakció a Co^{2+} centrumokat tartalmazó $\text{Co}^{\text{IE}}, \text{H-ZSM-5}$ katalizátorhoz hasonlóan az InO^+ centrumokat tartalmazó $\text{In}, \text{H-ZSM-5}$ katalizátorokon is nagy N_2 -szelektivitással megy végbe, ugyanakkor ez utóbbi katalizátor már alacsonyabb hőmérsékleten (<700 K) lényegesen nagyobb aktivitást mutat (v. ö. a 22A és 24A ábrát). Az InO^+ centrumok mellett Co^{2+} centrumokat is tartalmazó kétfémes $\text{Co}^{\text{IE}}, \text{In}, \text{H-ZSM-5}$ katalizátoron nagyon hasonló konverziós görbéket kaptunk, mint az egyfémes $\text{In}, \text{H-ZSM-5}$ katalizátoron, ami e kétfajta centrum közötti elhanyagolható együttműködésre utal (v. ö. a 24A és B ábrát). Ezzel szemben az InO^+ centrumok mellett kobalt-oxid képződményeket is tartalmazó katalizátorokon ($\text{Co}^{\text{SSR}}, \text{In}, \text{H-ZSM-5}$ és $\text{In}, \text{Co}^{\text{SSR}}, \text{H-ZSM-5}$) kb. 700 K fölötti reakcióhőmérsékleteken nagy N_2 -szelektivitás mellett lényegesen nagyobb NO konverziókat értünk el, mint az egyfémes $\text{In}, \text{H-ZSM-5}$ katalizátoron (24C, D ábra). Fontos azt is megjegyezni, hogy míg az indiumot nem tartalmazó $\text{Co}^{\text{SSR}}, \text{H-ZSM-5}$ katalizátoron az NO nagy szelektivitással főleg NO_2 -vé alakult, a kétfémes $\text{Co}^{\text{SSR}}, \text{In}, \text{H-ZSM-5}$ és $\text{In}, \text{Co}^{\text{SSR}}, \text{H-ZSM-5}$ katalizátoron közel 100 %-os szelektivitással keletkezett N_2 (v. ö. 22B és 24C, D ábrákat). Ezekből az eredményekből arra lehet következtetni, hogy a kobalt-oxid képződmények és az InO^+ centrumok között ugyanúgy jelentős együttműködés alakul ki az NO-SCR reakcióban, mint a Co^{2+} centrumok és kobalt-oxid klaszterek között. Érdekes módon, a Co, In -zeolitok NO-SCR aktivitása, különösen a kb. 700 K alatti hőmérséklettartományban, a fémek beviteli sorrendjétől függ (v. ö. a 24C és D ábrákat). Amikor először az indiumot, majd a kobaltot vittük be a zeolitba ($\text{In}, \text{Co}^{\text{SSR}}, \text{H-ZSM-5}$), aktívabb katalizátort kaptunk, mint amikor a két fém beviteli sorrendjét megfordítottuk ($\text{Co}^{\text{SSR}}, \text{In}, \text{H-ZSM-5}$). Az előbbi $\text{In}, \text{Co}^{\text{SSR}}, \text{H-ZSM-5}$ katalizátoron 700 K fölött kis mennyiségű NO_2 keletkezése megfigyelhető, bár az N_2 -szelektivitás még így is magas (>95%) maradt (24D. ábra).

Az $\text{In}, \text{H-ZSM-5}$ katalizátortól eltérően az $\text{In}, \text{H-MOR}$ katalizátoron az NO konverzió kb. 650 K fölötti hőmérsékleteken gyakorlatilag nullára csökken, miközben a metán



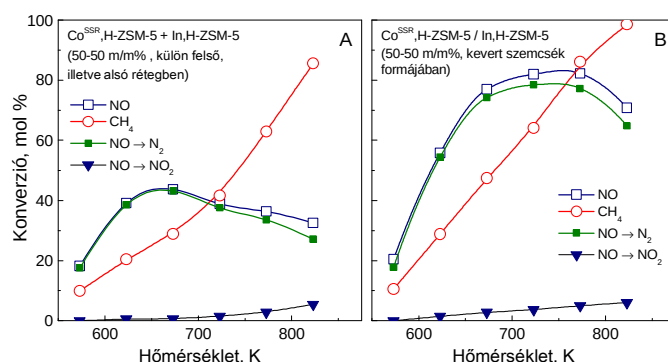
24. ábra. Az NO és CH₄ konverziója a hőmérséklet függvényében az NO-SCR reakcióban (A) In,H-, (B) Co^{IE},In,H-, (C) Co^{SSR},In,H-, és (D) In,Co^{SSR},H-ZSM-5, valamint (E) In,H-MOR és (F) In,Pd,H-MOR katalizátorokon. A reakció-körülmények megegyeznek a 22. ábránál megadottakkal.

konverzió meredeken emelkedik, vagyis a metán egyre nagyobb hányada fogy a CH₄ és az O₂ közötti melléreakcióban (v. ö. a 24A és E ábrát). Ebből arra lehet következtetni, hogy az In,H-MOR katalizátor sokkal hatékonyabban képes a molekuláris oxigént a metán oxidációhoz aktiválni, mint az In,H-ZSM-5 katalizátor. Erre utalnak a hőmérsékletprogramozott oxidációs vizsgálataink eredményei is (itt nincs bemutatva; lásd [D19]). Oxigénnel (O₂-TPO) az In⁺ centrumok a redukált In,H-MOR katalizátorban már 373 – 423 K hőmérsékleten, míg a redukált In,H-ZSM-5 katalizátorban ennél lényegesen magasabb hőmérsékleten, kb. 650-800 K-en oxidálódnak InO⁺ centrumokká. Ezzel szemben NO-val (NO-TPD) az oxidáció mindkét katalizátorban már 373 K körüli hőmérsékleten lejártszódik. A TPO vizsgálatok eredményeiből arra következtettünk, hogy In,H-zeolitokban a metán katalitikus oxidációjához az NO és O₂ aktiválása In⁺/InO⁺ redoxi pár részvételével

mehet végbe [D19]. Az In,H-MOR katalizátoron a molekuláris oxigén sokkal könnyebben aktiválódik, mint az In,H-ZSM-5-ön, míg az NO aktiválása ugyanúgy már alacsony hőmérsékleten lejártszódik.

Érdekes módon a 650 K fölötti hőmérsékleteken csak igen kis NO-SCR aktivitást mutató In,H-MOR katalizátort kis mennyiségű palládiummal (0,5 m/m%) módosítva meglepően magas NO konverziókat értünk el a 623 – 723 K hőmérséklettartományban (v. ö. a 24E és F ábrát). Ugyanakkor palládium jelenlétében nem csak az NO, hanem valószínűleg az oxigén is nagyobb sebességgel oxidálja a metánt. A redukálószer fogyasztó metán égési mellékreakció további gyorsulása miatt 700 K fölött a kétfémes In,Pd,H-MOR katalizátor NO-SCR aktivitása és N₂-szelektivitása is nagymértékben lecsökkent (24F. ábra).

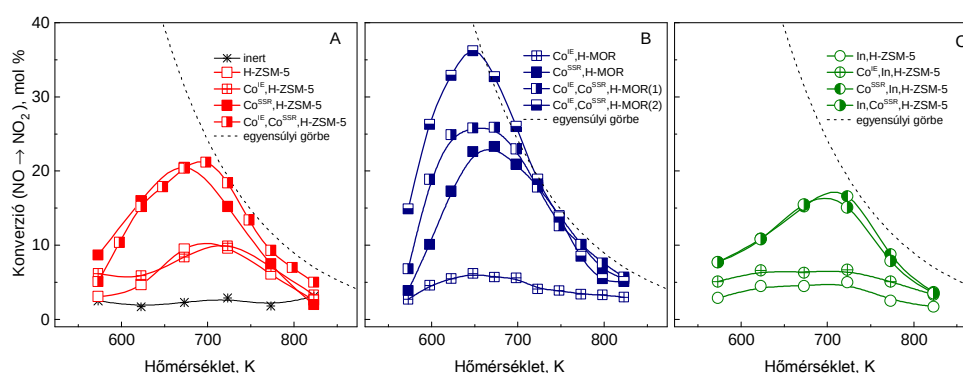
Amint a fentiekben rámutattunk, a nitrogén képződéséhez vezető CH₄/NO-SCR reakciót katalizáló, a zeolitban ioncsere pozíciót elfoglaló Co²⁺ vagy InO⁺ ionok és az NO₂ képződéshez vezető NO-COX reakciót katalizáló, a zeolit krisztallitok külső felületén elhelyezkedő kobalt-oxid klaszterek, mint aktív helyek együttműködése hatékonyabb katalizátort eredményez. 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 többé vagy kevésbé elkülönítettük egymástól a kétféle aktív helyet tartalmazó katalizátorokat (25. ábra). A kísérletekhez kobalt-oxid klasztereket tartalmazó Co^{SSR},H-ZSM-5 és InO⁺ centrumokat tartalmazó In,H-ZSM-5 katalizátort



25. ábra. Az NO és CH₄ konverziója a hőmérséklet függvényében az NO-SCR reakcióban Co^{SSR},H-ZSM-5/In,H-ZSM-5 kettős katalizátorrendszeren. A katalizátorokat azonos mennyiségben **(A)** egymás fölé elhelyezett rétegekben, vagy **(B)** szemcséiket összekeverve töltöttük be a reaktorba. A reaktáns elegy összetétele 4000 ppm NO, 4000 ppm CH₄, 2% O₂ / He, a teljes katalizátormennyiségre vonatkoztatott térszebesség GHSV= 15.000 h⁻¹. A reakció előtt a katalizátort 10% O₂/He áramban 823 K-en 1 órán át *in situ* kezeltük elő, majd He áramban 823 K-en öblítettük és 573 K-re hűtöttük.

használtunk. A két katalizátort először két külön rétegben egymásra helyezve alkalmaztuk oly módon, hogy az NO/CH₄/O₂ reaktáns elegy először a Co^{SSR},H-ZSM-5, majd az In,H-ZSM-5 katalizátorszemcsékből képezett katalizátorágyon haladt keresztül (25A. ábra). Ekkor hasonló katalitikus viselkedést figyeltünk meg, mint az In,H-ZSM-5 katalizátoron, kivéve, hogy a kb. 700 K alatti hőmérséklettartományban jóval nagyobb NO konverzió értékeket értünk el (v. ö. a 24A és 25A. ábrát). A második kísérletben a két katalizátor szemcséinek fizikai keveréke alkotta a katalizátorágyat (25B. ábra). Ennek a kevert katalizátorszemcsékből álló rendszernek a katalitikus viselkedése viszont az In,Co^{SSR},H-ZSM-5 mintán megfigyelthez hasonlít a leginkább, azaz a teljes hőmérséklettartományban viszonylag magas NO konverziót kaptunk (v. ö. a 24D és 25B. ábrát). Az NO csekély mennyiségű NO₂ termék megjelenése mellett mindkét kísérletben nagy szelektivitással alakult N₂-vé (25. ábra). Az eredményekből megállapíthatjuk, hogy a kétféle aktív hely és a hozzájuk kapcsolódó kétféle katalitikus funkció jól szétválasztható, de köztük az együttműködés sokkal hatékonyabb, ha viszonylag közel vannak egymáshoz.

A fentiekben bemutatott katalitikus kísérletek eredményei arra utalnak, hogy az NO-COX aktivitásnak nagy jelentősége van az NO-SCR reakcióban, és az NO₂ fontos közttermék. Az NO-COX aktivitásért felelős centrumok azonosításához a katalizátorok aktivitását oly módon vizsgáltuk, hogy ezúttal a metánt kivettük a reaktáns elegyből. A hőmérséklet függvényében kapott konverziós görbéket a 26. ábrán mutatjuk be. A

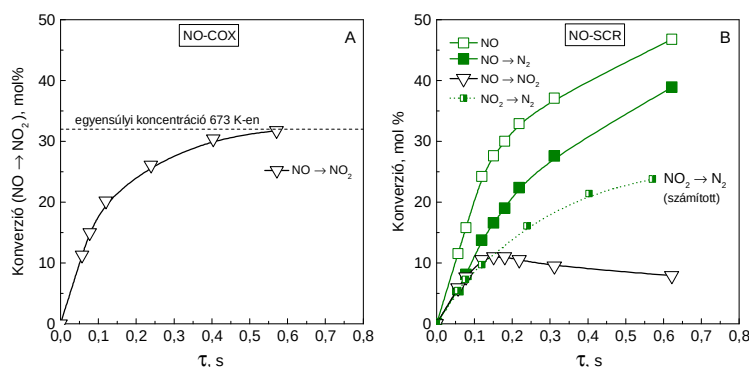


26. ábra. Az NO konverziója NO₂-vé a hőmérséklet függvényében az NO-COX reakcióban (A) Co,H-ZSM-5, (B) Co,H-MOR, és (C) In,H-ZSM-5 katalizátorokon. A reaktáns elegy összetétele 4000 ppm NO, 2% O₂ / He, a térssebesség GHSV= 30.000 h⁻¹. A reakció előtt a katalizátort 10% O₂/He áramban 823 K-en 1 órán át *in situ* kezeltük elő, majd He áramban 823 K-en öblítettük és 573 K-re hűtöttük. Az egyes ábrákon a szaggatott vonallal jelölt görbe a termodinamikai egyensúlynak megfelelő NO₂ koncentráció a hőmérséklet függvényében egy 4000 ppm NO-t és 2% O₂-t tartalmazó gázelegyenben.

termodinamika kb. 700 K alatti hőmérsékleteken az NO jelentős konverzióját engedi meg NO₂-vé (lásd a 26. ábrán a szaggatott vonalat, amely az egyensúly beállásakor elérhető NO₂ koncentrációját adja meg). Katalizátor nélkül (inert kvarcgyapotot helyeztünk a reaktorba) csak igen alacsony, <2% NO konverziót értünk el a teljes hőmérséklettartományban (26A ábra, alsó görbe). Ez egyértelműen arra utal, hogy a folyamat kinetikailag gátolt, azaz a reakcióhoz katalizátorra van szükség [175]. Az előzetes várakozásnak megfelelően [142,282,283] az összes olyan katalizátor, amely kobalt-oxid klasztereket tartalmaz, jelentős aktivitást mutat az NO-COX reakcióban (26A-C ábra, felső görbék). A konverziós görbék maximumon áthaladva, kb. 650 K fölötti hőmérsékleten az egyensúlyi görbéhez simulva futnak. Ez arra utal, hogy a reakció kb. 650 K hőmérsékletig kinetikailag kontrollált, majd efölötti hőmérsékleten a termodinamikai egyensúly szab korlátot a reakciónak [142, 175,283,284]. A zeolit H-formája (H-ZSM-5) a Co^{SSR}, H-ZSM-5 katalizátornál alacsonyabb, de mégis jelentős aktivitást mutat (26A. ábra) azt jelezve, hogy – a korábbi tapasztalatokkal összhangban [138,143,157,175] – az NO-COX reakciót a Brönsted-sav centrumok is katalizálják. Ugyanakkor gyakorlatilag azonos konverziós görbét kaptunk a Co^{IE},H-ZSM-5 katalizátoron, mint a H-ZSM-5-ön (26A. ábra), amiből arra lehet következtetni, hogy az ioncsere pozícióban lévő Co²⁺ ionok nem járulnak hozzá az NO-COX aktivitáshoz. Ezekkel, valamint Kaucky és munkatársai eredményeivel [143] összhangban lényegesen kisebb konverziókat figyeltünk meg a Co^{IE},H-MOR katalizátoron is, mint a Co^{SSR},H-MOR katalizátoron (26B. ábra). Az In,H-ZSM-5 és a Co^{IE},In,H-ZSM-5 katalizátorok szintén alacsonyabb NO-COX aktivitást mutattak, mint a H-ZSM-5 (26C. ábra). Ez közvetett módon arra utal, hogy az InO⁺ centrumok sem aktívak az NO-COX reakcióban. Az NO-COX reakcióban mutatott alacsonyabb aktivitásuk azzal magyarázható, hogy kevesebb Brönsted-sav centrumot tartalmaznak, mint a H-forma, mert a protonok több mint 30%-át indium kationok helyettesítik (11. táblázat). Ezek az eredmények összhangban vannak azokkal a korábbi eredményekkel, amelyek szintén azt valószínűsítették, hogy az NO-COX reakciót a Brönsted-sav centrumok, míg az NO-SCR reakciót az InO⁺ centrumok katalizálják [138,157].

Amint az előzőekből kitűnik, az NO-SCR reakció körülményei között az a katalitikus funkció, ami az NO₂ képződéséhez vezető NO-COX reakciót gyorsítja, az N₂ képződést eredményező reakció sebességét is növeli. Ez a megfigyelés a korábbi feltételezésekkel [143,176,285,286] összhangban azt a véleményt támasztja alá, hogy az NO₂ az NO-SCR folyamat fontos intermediere. Ennek további igazolására az NO és O₂ reakcióját vizsgáltuk a téridő függvényében metán nélkül (NO-COX) és metánnal (NO-SCR) a reaktáns elegyben. A 27. ábrán a Co^{IE},Co^{SSR},H-MOR(1) katalizátoron 673 K reakcióhőmérsékleten végzett

kísérletek eredményeit mutatjuk be, amely katalizátoron 673 K-en és 30.000 h⁻¹ térsebességnél (téridő: 0,12 s) jól láthatóan N₂ és NO₂ is képződött az NO-SCR reakcióban (lásd 23C. ábrát). Metán hiányában (az NO-COX reakcióban) a téridő növekedésével az állandósult állapotban mérhető NO konverzió NO₂ terméké egyre közelebb került a kiválasztott reakcióhőmérsékletnek megfelelő termodinamikai egyensúlyi értékhez (27A.



27. ábra. Az NO konverziója (A) NO₂-vé az NO-COX reakcióban, illetve (B) N₂-vé és NO₂-vé az NO-SCR reakcióban 673 K reakcióhőmérsékleten a téridő függvényében. A reaktáns elegy összetétele 4000 ppm NO, 2% O₂ / He (NO-COX), illetve 4000 ppm NO, 4000 ppm CH₄, 2% O₂ / He (NO-SCR). A téridő változtatásához a térsebességet GHSV = 6.000 és 60.000 h⁻¹ között változtattuk. A reakció előtt a katalizátort 10% O₂/He áramban 823 K-en 1 órán át *in situ* kezeltük elő, majd He áramban 823 K-en öblítettük és 673 K-re hűtöttük.

ábra). Metán jelenlétében (az NO-SCR reakcióban) az NO átalakulásából NO₂ és N₂ is képződött, azonban amíg az NO konverziója N₂ terméké a téridő függvényében folyamatos növekedést mutatott, aközben konverziója NO₂ terméké maximumon haladt át (27B. ábra). Ezek a tipikusan konszekutív reakciókra jellemző konverziós görbék egyértelműen arra utalnak, hogy az NO átalakulása N₂ terméké NO₂ köztterméken keresztül játszódik le. A 27B. ábrán szaggatott vonallal bejelölt számított görbét az adott téridőnél metán hiányában (27A. ábra), illetve a metán jelenlétében (27B. ábra) NO₂-vé alakult NO különbségeként határoztuk meg, vagyis a görbe azt az NO₂ veszteséget mutatja, amiből metán jelenlétében N₂ keletkezhetett. Ez a számított görbe kb. 0,1 s téridő értékig együtt fut a mért N₂ képződési görbével azt mutatva, hogy kis téridőknél az NO-SCR reakcióban keletkezett N₂ kvantitatívan az NO-COX reakcióban képződött NO₂ átalakulásából származik (27B. ábra). Nagyobb téridőknél azonban a ténylegesen N₂-vé alakult NO mennyisége kezdi meghaladni az NO₂ veszteségből számítható értéket (27B. ábra). Ennek legvalószínűbb oka, hogy az NO₂ képződéséhez vezető NO-COX reakció gyorsabb metán jelenlétében, mint metán hiányában, mivel az NO₂ intermediert fogyasztó és egyben N₂ képződéshez vezető konszekutív

CH₄/NO-SCR reakció az NO₂ állandósult állapotbeli koncentrációját továbbra is távol tartja az egyensúlyi koncentrációjától. Az NO₂ metán jelenlétében megnövekedett képződési sebessége pedig nagyobb NO konverziót eredményez N₂-vé, mint ami az adott térsébségnél a számított NO₂ veszteség alapján várható lenne.

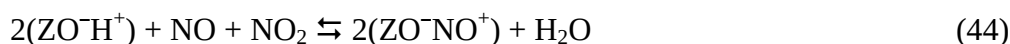
5.3.1.4. Operando DRIFTS-MS vizsgálatok Co- és/vagy In-tartalmú zeolitkatalizátorokon

NO/O₂ elegyből kialakuló felületi képződmények

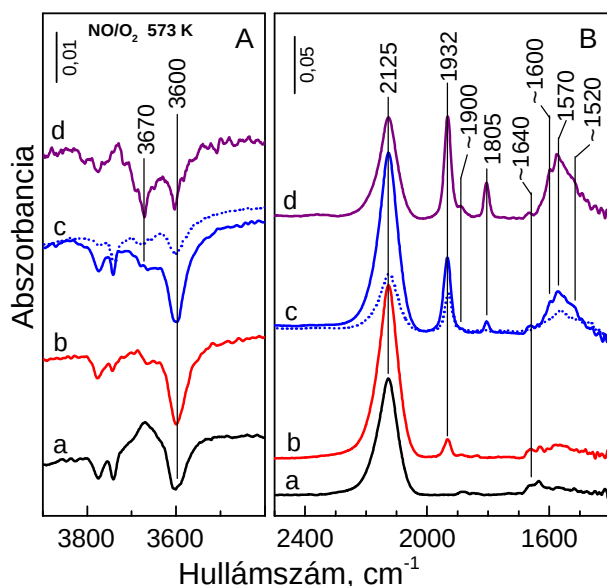
A szénhidrogén redukálószer alkalmazó NO-SCR reakcióban fontos szerepet tulajdonítanak az NO/O₂ reaktáns elegyből kialakuló NO_x felületi képződményeknek, mivel a legelfogadottabb nézet szerint ezek képesek a szénhidrogént a reakcióhoz aktiválni (lásd 2.3. fejezet). A reakciómechanizmus jobb megértéséhez megvizsgáltuk, hogy a katalizátorok felületén milyen NO_x képződmények alakulnak ki, amikor a katalizátort reakciókörülmények között NO/O₂ eleggyel érintkeztetjük. A különböző Co- és/vagy In-zeolitokon kialakuló felületi képződményeket a DRIFT spektrumok alapján azonosítottuk (28 – 30. ábra). A bemutatott különbségspektrumokon a katalizátor – reakcióelegy kölcsönhatásban módosult vagy átalakult felületi alakulatokra jellemző sávok negatív, míg a keletkező felületi képződményekre jellemző sávok pozitív sávokként jelennek meg.

Adszorpciókor a reaktánsok és a reakciótermékek is kölcsönhatásba kerülnek a katalizátor adszorpció helyeivel. A spektrumban megjelenő, különféle adszorbeált képződményekre jellemző sávok intenzitása a hőmérséklettel változik. Az adszorpció hőmérséklet változtatásával megállapítottuk, hogy az összes adszorbeált képződményre jellemző sáv intenzitása csökken a hőmérséklet emelésével, magas hőmérsékletű (773 K) héliumos öblítés pedig az összes sáv eltűnését eredményezi (itt nincs bemutatva, lásd pl. [D19]). Ezek az eredmények arra utalnak, hogy viszonylag gyengén és reverzibilisen kötődő képződmények alakultak ki a katalizátorok felületén.

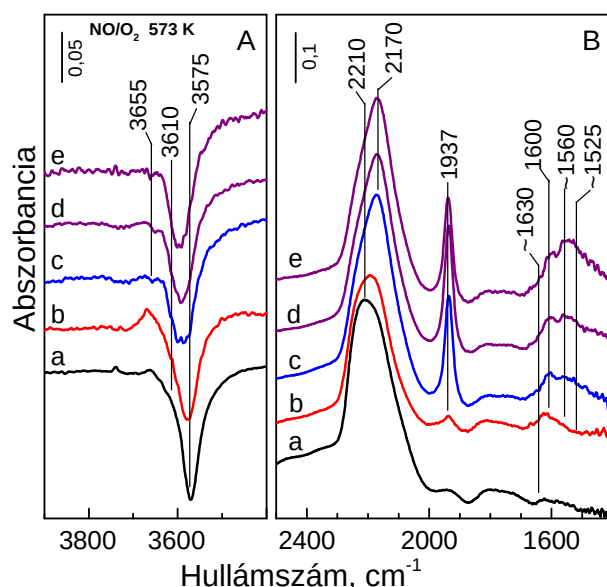
Katalizátoraink átmenetifém centrumok mellett minden esetben jelentős mennyiségű Brönsted-sav centrumot tartalmaznak (11. táblázat). A savcentrumok szerepének megértéséhez a zeolitok H-formájának az adszorpció tulajdonságait is megvizsgáltuk. A H-zeolitokon az NO és O₂ együttes adszorpciójakor megfigyelhető spektrális változásokat a (44) egyenlet szerint lejátszódó folyamattal magyarázták [287]:



(az egyenletben a ZO^- a zeolitváz egy negatív töltést hordozó szegmensét jelöli). A H-ZSM-5 minta spektrumán 2125 és 1640 cm^{-1} hullámszámnál jelentek meg abszorpciós sávok (28B. ábra, a), amelyek a zeolithoz kötött nitrozónium ion (NO^+) ν_{NO} vegyértékrezgési sávjához, illetve az adszorbeált vízre jellemző $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ deformációs rezgési sávhoz rendelhetők [287]. Az adszorbeált alakulatok képződése közben a Brönsted-sav centrumok száma csökken, ahogyan ezt a különbségspektrumon 3600 cm^{-1} -nél megjelenő negatív ν_{OH} sáv jelzi (28A. ábra, a). A



28. ábra. NO/O_2 elegy áramával (4000 ppm NO , $2\% \text{ O}_2/\text{He}$, $\text{GHSV} = 30.000\text{ h}^{-1}$) 573 K -en érintkeztetett (a) H-ZSM-5, (b) Co^{SSR} , H-ZSM-5, (c) Co^{IE} , H-ZSM-5, és (d) $\text{Co}^{\text{IE}}, \text{Co}^{\text{SSR}}$, H-ZSM-5 katalizátor DRIFT spektruma (különbségspektrumok). (A) a ν_{OH} tartomány és (B) az adszorbeált NO_x képződmények spektruma. A Co^{IE} , H-ZSM-5 katalizátoron 673 K -en felvett spektrumot szaggatott vonal jelzi.



29. ábra. NO/O_2 elegy áramával (4000 ppm NO , $2\% \text{ O}_2/\text{He}$, $\text{GHSV} = 30.000\text{ h}^{-1}$) 573 K -en érintkeztetett (a) H-MOR, (b) Co^{SSR} , H-MOR, (c) Co^{IE} , H-MOR, (d) $\text{Co}^{\text{IE}}, \text{Co}^{\text{SSR}}$, H-MOR(1) és (e) $\text{Co}^{\text{IE}}, \text{Co}^{\text{SSR}}$, H-MOR(2) katalizátor DRIFT spektruma (különbségspektrumok). (A) a ν_{OH} tartomány és (B) az adszorbeált NO_x képződmények spektruma.

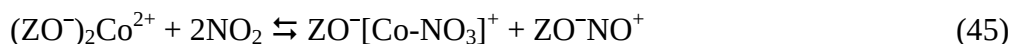
ν_{OH} sávintenzitás csökkenés oka az, hogy a Brönsted-sav centrumok protonjának egy része NO^+ ionokra cserélődik, illetve egy részükhöz hidrogénhidas kölcsönhatásban víz koordinálódik. A H-MOR mintán lejátszódó NO/O_2 adszorpciós folyamat hasonlóan írható le. Az NO^+ képződmények 2210 cm^{-1} -nél adnak sávot, míg az adszorbeált víz gyenge $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ sávja

alig kivehetően 1630 cm^{-1} körül jelenik meg a spektrumon (29B. ábra, *a*). Korábbi vizsgálatok azt mutatták, hogy H-MOR mintákon adszorbeált víz hatására eltolódott ν_{OH} sáv is jól kivehetően megjelenik a spektrumban ún. „ABC triád” formájában rendszerint 2860, 2380 és 1700 cm^{-1} hullámszám körül [189,204,D20]. Az itt vizsgált H-MOR mintán az utóbbi kettő vehető ki a 29B. ábrán bemutatott frekvenciatartományban (nincs bejelölve). A H-MOR két különböző helyzetű Brönsted-sav centrumot, illetve az azoknak megfelelő hidroxil-csoportot tartalmaz, amelyek eltérő hullámszámnál adnak vegyértékrezgési sávot aszerint, hogy a mordenit szerkezet főcsatornáiban (3610 cm^{-1}) vagy az oldalzsebeiben (3575 cm^{-1}) helyezkednek-e el [189]. Ugyanígy a főcsatornában és az oldalzsebekben kialakuló NO^+ kationok is eltérő ν_{NO} sávot adnak 2170 , illetve 2210 cm^{-1} -nél [189]. A különbségspektrumban 3575 cm^{-1} -nél megjelenő negatív ν_{OH} sávból és a ν_{NO^+} sáv helyzetéből megállapítható, hogy az alkalmazott reakciókörülmények között az adszorpció folyamatban szinte csak a H-MOR oldalzsebeiben elhelyezkedő Brönsted-sav centrumok protonjai cserélődnek részben NO^+ ionokra (29. ábra, *a*).

Amennyiben a zeolit a H^+ ionok mellett ioncsere pozícióban Co^{2+} ionokat tartalmaz ($\text{Co}^{\text{IE}}, \text{H-ZSM-5}$, $\text{Co}^{\text{IE}}, \text{H-MOR}$), az NO/O_2 adszorpcióból a fentiekben tárgyalt sávok mellett várhatóan további, a Co^{2+} ionokon lejátszódó adszorpcióból származó sávok is megjelennek. A víz Co^{2+} kationokon lejátszó heterolitikus disszociációja (lásd 2.3. fejezet, 12. egyenlet) olyan új OH-csoportokat hoz létre a zeolitban, amelyek a H-formában nincsenek jelen [146,154,D20]. A kobalt centrumokhoz kötődő hidroxil-csoportokra (azaz a $[\text{Co}(\text{OH})]^+$ ionok OH-csoportjaira) jellemző ν_{OH} sávok a $\text{Co}^{\text{IE}}, \text{H-ZSM-5}$ és a $\text{Co}^{\text{IE}}, \text{H-MOR}$ spektrumán 3670 , illetve 3655 cm^{-1} körül jelennek meg [D16]. Amikor ezeket a mintákat NO/O_2 eleggyel érintkeztettük, a sávok helyén negatív ν_{OH} sávok jelentek meg (28A és 29A. ábra, *c*), miközben új pozitív sávok alakultak ki $\sim 1570\text{ cm}^{-1}$ -nél két váll kíséretében ~ 1600 és 1520 cm^{-1} hullámszámnál, valamint további sávok az $1750 - 1950\text{ cm}^{-1}$ hullámszám tartományban (28B és 29B. ábra, *c*). Az előbbi, 1570 cm^{-1} körül megjelenő sávokat NO_x^- képződményekhez, főként a zeolithoz különböző módon kötődő NO_3^- (a csökkenő frekvenciák sorrendjében: hidas szerkezetű kétfogú, kelátszerkezetű kétfogú, és egyfogú nitrát) képződményekhez rendelték [288-290]. Az $1750 - 1950\text{ cm}^{-1}$ hullámszám tartományban megjelenő sávok pedig a kobalt ionokon kialakult nitrozil és dinitrozil képződményeknek tulajdoníthatók [288], amelyek a korábbi megfigyelések szerint Co-zeolitokon az NO adszorpciójakor is kialakulnak [288,D20]. Az 1805 és $\sim 1900\text{ cm}^{-1}$ -nél megjelenő sávpárt (28B. ábra, *c* és *d*) a korábbiakban $\text{Co}^{2+}-(\text{NO})_2$ dinitrozil szimmetrikus és aszimmetrikus ν_{NO} rezgéséhez rendelték [177,178,289,291], míg az 1932 cm^{-1} -nél megjelenő

sáv hozzárendelésében nem alakult ki teljes konszenzus [D17]. Ez utóbbi sávot Co-ZSM-5 zeolitokban Co^{2+} -NO [177,178], vagy Co^{3+} -NO [289,291] mononitrozil képződményhez rendelték. Azt azonban hangsúlyozták, hogy a Co^{3+} ionnak zeolitvázon kívüli oxigén ligandumot kell hordoznia, mivel valószínűtlen, hogy – különösen a nagy Si/Al arányú zeolitokban – egy ion a zeolitvázon három egymástól távol eső negatív töltést képes lenne kompenzálni [292,293]. Az oxigén ligandumot hordozó Co^{3+} képződmény várhatóan lényegesen alacsonyabb hőmérsékleten (<800K) redukálható, mint a zeolitváz töltését kompenzáló Co^{2+} kation (>1073 K) [142,146,148,149,155]. A H_2 -TPR eredményeink azt mutatták, hogy a Co^{IE} ,H-ZSM-5 és Co^{IE} ,H-MOR mintáink csak viszonylag csekély mennyiségű 1073 K alatti hőmérsékleten redukálható kobalt képződményt tartalmaznak a nehezen redukálható Co^{2+} ionok mellett (12.táblázat). Ebből következően sokkal valószínűbb, hogy az 1932 cm^{-1} -nél megjelenő sáv nem Co^{3+} -NO, hanem Co^{2+} -NO mononitrozil képződményhez rendelhető [177,178].

A Co^{IE} ,H-ZSM-5 katalizátoron 3670 cm^{-1} -nél megjelenő negatív ν_{OH} sáv közvetetten azt mutatja, hogy a $[\text{Co}(\text{OH})]^+$ ionok szerepet játszanak a pozitív sávokat adó új felületi képződmények kialakulásában (28. ábra). A Co-zeolitokon gyakori megfigyelés, hogy az 1570 cm^{-1} körül sávot adó NO_3^- képződmények kialakulását az NO^+ képződmények karakterisztikus sávjának a megerősödése kíséri, ami az alábbi (45), illetve (46) egyenletek szerinti folyamatok lejátszódására utal [188,289,290,294, D20]:



A spektrumon megfigyelhető, a $[\text{Co}(\text{OH})]^+$ képződmények (3670 cm^{-1}), illetve Brönsted-sav centrumok (3600 cm^{-1}) fogyásának tulajdonítható negatív ν_{OH} sávok (28A. ábra, c) arra utalnak, hogy Co^{IE} ,H-ZSM-5 katalizátoron a (44) egyenlet szerinti folyamat mellett a (45), illetve a (46) egyenlet szerinti is végbemegy. Ebből következik, hogy NO^+ ionok két reakcióúton, a Brönsted-sav centrumokon, illetve az ionos kobalt centrumokon képződhetnek, de utóbbi esetben felületi nitrát képződményekkel együtt. A reakcióhőmérséklet növelésekor bekövetkező sávintenzitás változásokból arra lehet következtetni, hogy a savas helyeken lejátszódó (44) reakció egyensúlya nagyobb mértékben tolódik visszafelé, mint a Co^{2+} centrumokon lejátszódó (45) vagy (46) reakció egyensúlya. Amikor a hőmérsékletet 573 K -ről 673 K -re emeltük (28. ábra, c; v. ö. a folyamatos és szaggatott vonallal jelölt spektrumokat), a savas OH-csoportokra jellemző ν_{OH} sáv és az NO^+ karakterisztikus sávjának

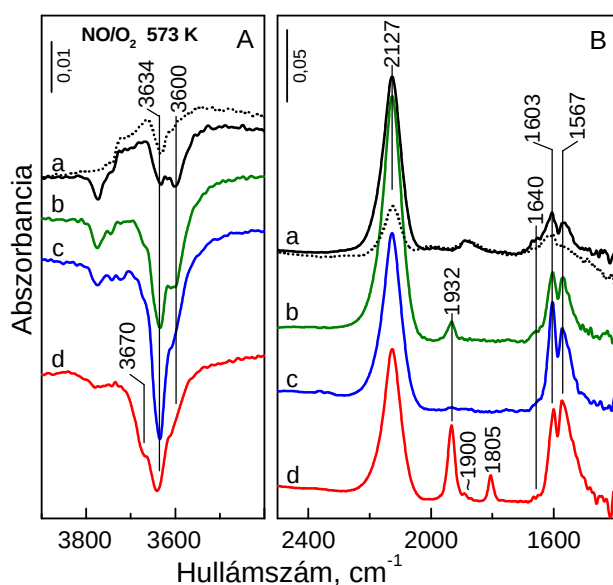
az intenzitása lényegesen nagyobb mértékben csökkent, mint a $[\text{Co}(\text{OH})]^+$ képződmények és a nitrát képződmények megfelelő jellemző sávjainak az intenzitása.

Az NO/O_2 eleggyel érintkező $\text{Co}^{\text{IE}},\text{H-MOR}$ katalizátoron hasonló spektrumot kaptunk, mint a $\text{Co}^{\text{IE}},\text{H-ZSM-5}$ mintán (v. ö. 28. ábra, *c* és 29. ábra, *c*). A megfigyelhető eltérések abból erednek, hogy a mordenit szerkezetéből adódóan a Co^{2+} ionok a fő csatornában, illetve az oldalszebekben két különböző kation pozíciót foglalhatnak el, amelyek betöltöttsége az ioncsere mértékétől függ. Kis ioncsere foknál ($\text{Co}/\text{Al}_F < \sim 0,1$) a kobalt ionok főleg az oldalszebekben, míg magasabb ioncsere foknál ($\text{Co}/\text{Al}_F > 0,1$) már jelentős mértékben a fő csatornában foglalnak el ioncsere pozíciókat [295,D16,D21]. A $\text{Co}^{\text{IE}},\text{H-MOR}$ mintában a Co/Al_F arány 0,175 (11. táblázat). Ezzel összhangban kimutattuk, hogy a Co^{2+} ionok a megmaradó savas OH-csoportokhoz hasonlóan a fő csatornában és az oldalszebekben nagyjából azonos arányban helyezkednek el [D16]. A fentiekben láttuk, hogy a H-MOR mintán NO/O_2 elegy adszorpciójakor szinte csak az oldalszebekben alakultak ki NO^+ ionok. Ezzel szemben a Co^{2+} ionok jelenlétében a $\text{Co}^{\text{IE}},\text{H-MOR}$ mintán 2170 cm^{-1} -nél is megjelenik egy komponens sáv, amelynek frekvenciájából arra következtethetünk, hogy ezek az NO^+ ionok már a fő csatornában alakultak ki (29. ábra, *c*) [189]. Lényeges, hogy keletkezésükkel egyidejűleg az $1650 - 1500\text{ cm}^{-1}$ hullámszám tartományban megjelennek a felületi nitrát képződésére utaló sávok is. Ugyanakkor a 3655 cm^{-1} -nél megjelenő negatív ν_{OH} sáv (29. ábra, *c*) közvetetten azt mutatja, hogy a $[\text{Co}(\text{OH})]^+$ képződmények részt vesznek az NO^+ és NO_3^- ionok egyidejű képződésében. Ezekből az eredményekből arra következtethetünk, hogy a $\text{Co}^{\text{IE}},\text{H-ZSM-5}$ katalizátoron tapasztaltakhoz hasonlóan a $\text{Co}^{\text{IE}},\text{H-MOR}$ katalizátoron is a (44) egyenlet szerinti folyamat mellett a (45), illetve a (46) egyenlet szerinti folyamatok is végbemennek.

A $\text{Co}^{\text{SSR}},\text{H-ZSM-5}$ és $\text{Co}^{\text{SSR}},\text{H-MOR}$ katalizátoron, amelyekben a kobalt túlnyomó részt Co-oxid klaszterek formájába van jelen (lásd a H_2 -TPR és XPS vizsgálatok eredményeit), nitrozil és nitrát képződmények kialakulására utaló sávok csak alig kivehetően jelennek meg a spektrumban (28B és 29B. ábra, *b* spektrumok). Ezek az eredmények összhangban vannak azokkal a korábbi megfigyelésekkel, amelyek szerint nitrozil és nitrát képződmények csak a zeolitban ioncsere pozíciót elfoglaló kobalt ionokon alakulhatnak ki [146,292]. Mivel a Co-oxid klasztereken a nitrozil képződmények kialakulásához vezető NO adszorpció, illetve a (45) és (46) egyenlet szerinti folyamatok sem mennek végbe, az NO/O_2 eleggyel érintkező $\text{Co}^{\text{SSR}},\text{H-ZSM-5}$ és $\text{Co}^{\text{SSR}},\text{H-MOR}$ katalizátoron kapott spektrumok nagyban hasonlítanak a megfelelő H-zeoliton kapott spektrumhoz (v. ö. a 28B és 29B. ábrán az *a* és *b* spektrumokat). Ebből arra következtethetünk, hogy az előbbi katalizátorokon is

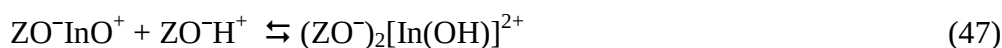
döntően csak a Brönsted-sav centrumokon a (44) egyenlet szerinti folyamat megy végbe, s így csak NO^+ ionok és víz keletkezése mutatható ki. Hasonló módon, a $\text{Co}^{\text{IE}}, \text{Co}^{\text{SSR}}, \text{H-ZSM-5}$ és $\text{Co}^{\text{IE}}, \text{Co}^{\text{SSR}}, \text{H-MOR}$ katalizátorokon kapott spektrumok nagymértékben hasonlítanak a $\text{Co}^{\text{IE}}, \text{H-ZSM-5}$, illetve a $\text{Co}^{\text{IE}}, \text{H-MOR}$ mintákon kapott spektrumokhoz (v. ö. a 28B. ábrán a *c* és *d* spektrumot, valamint a 29B. ábrán a *c* és *d-e* spektrumot). Ez arra utal, hogy ezeken a mintákon is az NO oxidációja, valamint NO^+ és NO_3^- ionok egyidejű képződése (45. és 46. egyenlet) megy végbe a (44) egyenlet szerinti folyamat mellett. Fontos azonban megjegyezni, hogy az NO_3^- ionok jellemző sávjai az $1600 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ tartományban lényegesen nagyobb intenzitással jelennek meg a Co^{2+} ionok mellett Co-oxid klasztereket is tartalmazó $\text{Co}^{\text{IE}}, \text{Co}^{\text{SSR}}, \text{H-ZSM-5}$ és $\text{Co}^{\text{IE}}, \text{Co}^{\text{SSR}}, \text{H-MOR}$ katalizátorokon, mint a döntően csak Co^{2+} ionokat tartalmazó $\text{Co}^{\text{IE}}, \text{H-ZSM-5}$, illetve a $\text{Co}^{\text{IE}}, \text{H-MOR}$ mintákon. Ezekből az eredményekből arra lehet következtetni, hogy a (45), illetve (46) egyenlet szerinti folyamat sebessége az NO-COX reakciót elősegítő Co-oxid klaszterek jelenlétében növekszik.

Az NO/O_2 eleggyel érintkező In, H-ZSM-5 katalizátoron felvett spektrumban a H-ZSM-5 mintán kapottal összevetve 1603 és 1567 cm^{-1} -nél jelenik meg új sávpár (v. ö. a 30B és 28B. ábrán az *a* spektrumokat), amelyek NO_3^- képződményekhez, legvalószínűbben hidas szerkezetű kétfogú nitrát, illetve kelátszerkezetű kétfogú nitrát képződményhez rendelhetők [288,296,D19]. A felületi nitrát képződmény kialakulását egy negatív ν_{OH} sáv kialakulása kíséri 3634 cm^{-1} -nél (30A. ábra, *a*). Ez a negatív ν_{OH} sáv, amely a többi indium tartalmú katalizátoron (30A. ábra, *b-d*), és az In, H-MOR mintán is megfigyelhető [D19], valószínűleg az indium centrumhoz kötődő OH-csoporttól ered [D17,D19,D22]. Ezek a



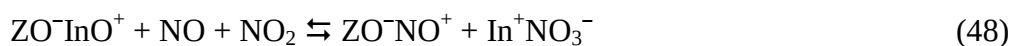
30. ábra. NO/O_2 elegy áramával (4000 ppm NO , $2\% \text{ O}_2/\text{He}$, $\text{GHSV} = 30.000 \text{ h}^{-1}$) 573 K -en érintkeztetett (a) In, H-ZSM-5 , (b) $\text{Co}^{\text{SSR}}, \text{In, H-ZSM-5}$, (c) $\text{In, Co}^{\text{SSR}}, \text{H-ZSM-5}$, és (d) $\text{Co}^{\text{IE}}, \text{In, H-ZSM-5}$ katalizátor DRIFT spektruma (különbségspektrumok). (A) a ν_{OH} tartomány és (B) az adszorbeált NO_x képződmények spektruma. Az In, H-ZSM-5 katalizátoron 673 K -en felvett spektrumot szaggatott vonal jelzi.

hidroxil-csoportok azokhoz hasonlóak, mint amelyek a víz Co^{2+} ionokon végbemenő heterolitikus disszociációjával keletkeztek (lásd fentebb) [154,D20]. Az InO^+ kation szintén erős Lewis-sav centrum [173,174], ezért elvileg ugyanez a folyamat ezen a kationon is végbe mehet. Kim és munkatársai [297] azonban arra a következtetésre jutottak, hogy az InO^+ kationos forma kialakításakor az Y-zeolit ($\text{Si}/\text{Al}_\text{F}=1,7$) β -üregeiben $[\text{In}_4(\text{OH})_4]^{8+}$ egységek képződtek és stabilizálódtak. 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 $[\text{In}(\text{OH})]^{2+}$ monomer kialakulása sokkal valószínűbb. Ilyen egységek kialakulása semmiképpen sem írható le olyan folyamattal, amelyben a víz heterolitikusan disszociálna az InO^+ Lewis-sav centrumokon. Ezért feltevésünk szerint az ilyen $[\text{In}(\text{OH})]^{2+}$ monomer kialakulásához a szomszédos InO^+ és H^+ ionok egyensúlyi reakciója vezet (47. egyenlet):



Megjegyezzük, hogy az InO^+ és az $[\text{In}(\text{OH})]^{2+}$ ionok redukciója In^+ ionná a H_2 -TPR mérés során ugyanakkora hidrogénfogyással ($\text{H}/\text{In}=2$) jár (12.táblázat). A fentiek alapján az In,H-ZSM-5 katalizátoron a 3632 cm^{-1} -nél mutatkozó negatív ν_{OH} sávot az adszorpciós kölcsönhatásban megszűnő $[\text{In}(\text{OH})]^{2+}$ alakulatoknak tulajdonítjuk. A megjelenő negatív ν_{OH} sáv az adszorpció során közvetetten igazolja, hogy az $\text{InO}^+ / [\text{In}(\text{OH})]^{2+}$ centrumok részt vesznek a felületi NO_3^- képződményekhez kialakulásában.

Figyelemre méltó, hogy az In,H-ZSM-5 mintán 673 K hőmérsékleten a Brönsted-sav centrumok fogyását jelző negatív ν_{OH} sáv (3600 cm^{-1}) és az adszorbeált víz $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ deformációs rezgési sávja (1640 cm^{-1}) már gyakorlatilag eltűnnek, miközben az NO^+ és a NO_3^- jellemző sávjai 2127 , illetve 1603 és 1567 cm^{-1} -nél még jelentős intenzitással jól láthatók a spektrumban (30A és 30B. ábra, szaggatott vonallal jelzett spektrumok). Ez arra utal, hogy e hőmérséklet fölött már nem keletkezett NO^+ ion a (44) egyenlet szerint a mintán, vagy ha keletkezett is, ezen a hőmérsékleten nem marad a felülethez kötve. Ezért a 673 K -en is látható felületi NO^+ ion 2127 cm^{-1} -nél továbbra is mutatkozó sávja arra utal, hogy az NO^+ ionok ekkor már a (44) egyenlettől eltérő folyamatban kellett, hogy képződjenek, azaz egy olyan folyamatban, ami nem jár a Brönsted-sav centrumok fogyásával. Ebben a folyamatban az NO^+ ionok nyilvánvalóan az NO_3^- ionokkal együtt, az $\text{InO}^+ / [\text{In}(\text{OH})]^{2+}$ centrumok részvételével képződnek, ami a Brönsted-sav centrumokon lejátszódó (44) egyenlet szerinti reakcióval analóg folyamatként képzelhető el [D17,D19,D22]:





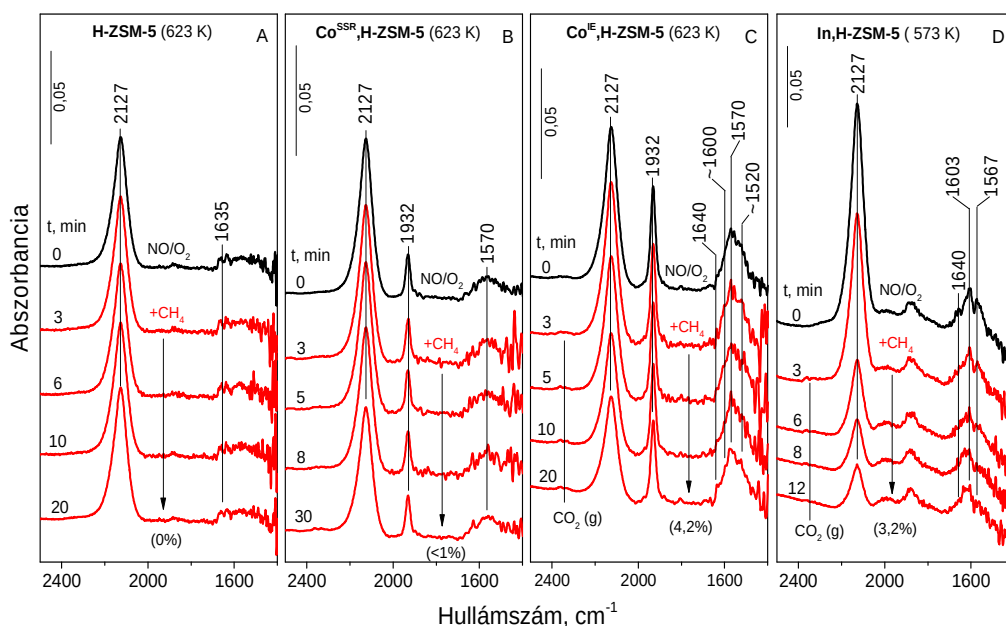
Ezek a folyamatok – ugyanúgy, ahogyan a Co^{2+} töltéskompenzáló kationokat tartalmazó Co,H-zeolitokon láttuk – a Brönsted-sav centrumokon lejátszódó (44) egyenlet szerinti folyamat mellett mennek végbe, amint azt a 3634 illetve 3600 cm^{-1} -nél megjelenő negatív ν_{OH} sávok egyértelműen mutatják (30A. ábra, *a*).

Az InO^+ centrumok mellett Co^{2+} ionokat is tartalmazó $\text{Co}^{\text{IE}},\text{In},\text{H-ZSM-5}$ katalizátoron a (44), (45-46), és a (48-49) egyenletek szerinti reakciók is lejátszódnak, amint azt a megfelelő negatív ν_{OH} sávok (30A. ábra, *d*), illetve a felületi NO^+ (2127 cm^{-1}), Co^{2+} -nitrozil (1932, ~1900 és 1805 cm^{-1}), és NO_3^- (1603 és 1567 cm^{-1}) képződmények jellemző sávjainak a megjelenése egyértelműen mutatja (30B. ábra, *d*). Az utóbbi, felületi nitrátra jellemző két sáv az In,H-ZSM-5 katalizátoron megfigyelt sávokkal összevetve nagyobb intenzitással és az alacsonyabb hullámszámok felőli oldalon kiszélesedve jelenik meg (v. ö. a 30B. ábrán az *a* és *d* spektrumokat). Ebből arra lehet következtetni, hogy az indiumhoz (30B. ábra, *a*), illetve a kobalthoz kötött nitrát (28B. ábra, *c*) sávjai egymást átfedve és összegződve jelennek meg a $\text{Co}^{\text{IE}},\text{In},\text{H-ZSM-5}$ katalizátoron felvett spektrumon.

A kétfémes $\text{In},\text{Co}^{\text{SSR}},\text{H-ZSM-5}$ és a $\text{Co}^{\text{SSR}},\text{In},\text{H-ZSM-5}$ mintákon, ahol az InO^+ centrumok mellett lényegében csak kobalt-oxid klaszterek vannak jelen, az NO/O_2 elegy adszorpciójakor kapott spektrumok nagyon hasonlóak az In,H-ZSM-5 mintán kapott spektrumhoz (v. ö. a 30. ábrán az *a*, *b*, és *c* spektrumokat). Eszerint ezeken a kétfémes mintákon a (44) egyenlet szerinti folyamat mellett döntően az InO^+ centrumokon lejátszódó, NO^+ és NO_3^- keletkezésével járó (48-49) egyenlet szerinti folyamatok mennek végbe. A kétfémes mintákon azonban az In,H-ZSM-5 mintán tapasztaltnál képest jelentős különbség, hogy az 1603 és 1567 cm^{-1} -nél jelentkező nitrát sávok és az $[\text{In}(\text{OH})]^{2+}$ alakulatok fogyáshoz köthető, 3634 cm^{-1} -nél látható negatív ν_{OH} sáv intenzitása lényegesen nagyobb. A megnövekedett sávintenzitások egyértelműen arra utalnak, hogy kobalt-oxid klaszterek jelenlétében – ugyanúgy, mint a Co^{2+} rács-kationokat tartalmazó katalizátorokon – az InO^+ centrumokat tartalmazó kétfémes katalizátorokon is lényegesen nagyobb felületi nitrát koncentráció alakult ki. Ugyanakkor a korábbiakban azt láttuk, hogy a kobalt-oxid klaszterek jelenlétében a katalizátorok NO-COX aktivitása lényegesen nagyobb, mint hiányukban (26. ábra). Ezekből az eredményekből arra következtethetünk, hogy az $\text{NO}^+/\text{NO}_3^-$ ionpár keletkezésével járó folyamat nagyobb sebessége valamilyen módon a kobalt-oxid klaszterek korábban bemutatott (5.3.1.3 fejezet) nagy NO-COX aktivitásához köthető.

NO/O₂ elegyből kialakult felületi képződmények reaktivitása metánnal

A katalizátorok felületén az NO/O₂ elegyből kialakult felületi képződmények reaktivitását vizsgáltuk metánnal oly módon, hogy megvártuk míg az NO/O₂/He áramban, a kívánt reakcióhőmérsékleten, állandósult a katalizátor állapota (amikor a különböző felületi képződményekhez rendelhető sávok intenzitása időben már nem változott), majd metánt kevertük a gázelegybe. A metán betáplálást úgy hajtottuk végre, hogy az NO és O₂ koncentráció változatlan maradjon. A metán hozzáadása után a katalizátor felületén lejátszódó folyamatokat időben DRIFT spektroszkópiai módszerrel követtük az új állandósult állapot beállásáig. A DRIFTS reaktor cellából kilépő gázáram összetételét tömegspektrométerrel (MS) folyamatosan analizáltuk. A metánt is tartalmazó reakcióeleggyel érintkezésben a reakcióban aktív felületi alakulatok koncentrációja kisebb (infravörös abszorpciós sávjuk intenzitása kisebb lesz), mint akkor, ha a reaktor cellába táplált gázelegy nem tartalmaz metánt. Ugyanakkor a katalizátor felületén és/vagy a gázfázisban a reakció termékei detektálhatók. A koncentrációváltozás mértéke és sebessége a tranziens szakaszban a katalizátor aktivitását kell, hogy tükrözze. Brönsted-sav centrumokat (H-zeolit), Co-oxid klasztereket (Co^{SSR}, H-zeolit), Co²⁺ rácskationokat (Co^{IE}, H-zeolit), vagy InO⁺ rácskationokat (In, H-zeolit) tartalmazó katalizátorokon az NO/O₂ elegyből kialakult felületi képződmények reaktivitását vizsgáltuk metánnal. Mivel a H-MOR és H-ZSM-5 zeolitból előállított mintákon végzett kísérletek eredményeiből lényegében ugyanazon következtetésekre jutottunk, ezért a 31. ábrán csak a ZSM-5 alapú katalizátorokon kapott eredményeket mutatjuk be. A metán jelenlétét a katalizátorra lépő gázban a 3014 cm⁻¹-nél megjelenő éles sáv, valamint a sáv két oldalán mutatkozó rotációs sávok egyértelműen jelezték (az ábrán bemutatott hullámszám tartományon kívül esnek). Az NO⁺ koncentráció a metán reaktáns jelenlétében nem változott (31A. ábra), ami mutatja, hogy felületi reakció NO⁺ ionok és a metán között nem játszódott le. Az SCR reakció termékeit (N₂, CO₂) sem lehetett detektálni a gázfázisban. Mindez összhangban van azzal a megfigyeléssel, hogy a zeolitok H-formája, noha aktív az NO-COX reakcióban, inaktív a CH₄/NO-SCR reakcióban. A Co^{SSR}, H-ZSM-5 és Co^{IE}, H-ZSM-5 minták viselkedése kissé eltér egymástól (31B és 31C. ábra). A Co^{IE}, H-ZSM-5 mintánál az NO⁺ (2127 cm⁻¹), kobalt mononitrozil (1932 cm⁻¹) és NO₃⁻ (~1600 – 1500 cm⁻¹) sávok intenzitása kissé csökkent, miután metánt kevertünk az NO/O₂ gázelegybe, míg a Co^{SSR}, H-ZSM-5 mintánál a felületi képződmények sávjai gyakorlatilag változatlanok maradtak. Ugyanakkor az előbbi Co^{IE}, H-ZSM-5 mintán áthaladt gázban kis mennyiségű NO-SCR termék detektálható: CO₂ (IR sávok 2362 és 2332 cm⁻¹-nél és MS-sel detektálva) és N₂ (MS-sel



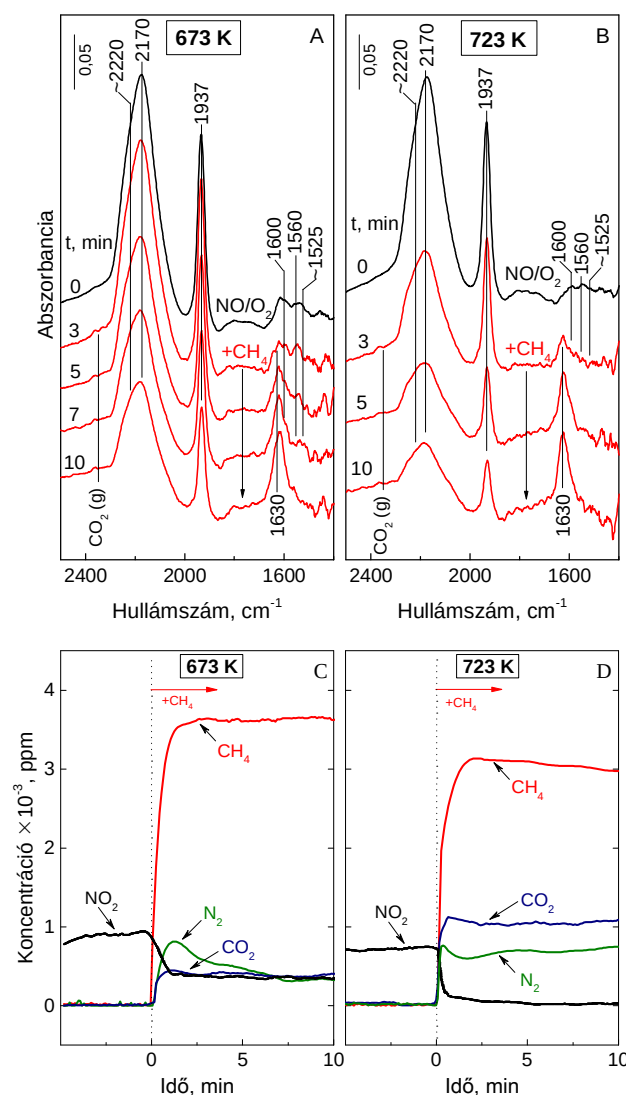
31. ábra. A H-ZSM-5 (A), Co^{SSR},H-ZSM-5 (B), Co^{IE},H-ZSM-5 (C), és In,H-ZSM-5 (D) katalizátoron a reaktáns elegy összetételének megváltoztatásakor kapott tranziens válasz operando DRIFTS vizsgálata. A katalizátort 4000 ppm NO/ 2% O₂/ He eleggyel érintkeztettük GHSV= 30.000 h⁻¹ tésebességnél 623 K (A,B,C), illetve 573 K (D) hőmérsékleten az állandósult állapot kialakulásáig (legfelső spektrum), majd a gázelegyet 4000 ppm NO/ 4000 ppm CH₄/ 2% O₂/ He összetételűre változtattuk. Ezt követően a spektrumokat a jelzett idő elteltével vettük fel. Az alsó spektrumok alatt zárójelben megadott szám az N₂-vé alakult NO mennyisége mol%-ban kifejezve.

detektálva), ami összhangban van a minta viszonylag alacsony NO-SCR aktivitásával (22A. ábra). Ezek az eredmények összhangban vannak azokkal a korábbi eredményekkel, amelyek szerint a kobalt rácskationokon képződő nitrátok képesek reagálni metánnal, és ezáltal kiváltják az NO-SCR reakció lejátsszódását [289,290,D20]. Ugyanakkor a korábbi tanulmányokban kizárták, hogy a különböző kobalt nitrozilok, mint aktív intermedierek részt vennének az NO-SCR reakcióban [289,290]. Ezek a felületi nitrozilok, és különösen az 1932 cm⁻¹-nél sávot adó Co-mononitrozil azonban vízre különösen érzékeny [289]. Ezért ennek a sávnak az intenzitáscsökkenése (31C. ábra) elsősorban annak tulajdonítható, hogy a felületi nitrozil képződményeket az SCR reakcióban keletkező víz leszorítja a kobalt ionokról. Ezt az is alátámasztja, hogy a Co^{SSR},H-ZSM-5 minta spektrumán, amely mintán SCR reakció 623 K-en nem játszódik le (22B. ábra), s így víz sem keletkezik, ennek a sávnak az intenzitása nem csökken (31B. ábra). Az In,H-ZSM-5 mintán a felületi NO₃⁻ sávjainak (1603 és 1567 cm⁻¹) intenzitása a metán hatására jelentősen lecsökken, gyorsabban és jelentősebb mértékben, mint a Co^{IE},H-ZSM-5 katalizátoron (v. ö. a 31C és 31D. ábrát). Ebből arra lehet következtetni, hogy az InO⁺ centrumokon keletkező felületi nitrátok sokkal reaktívabbak metánnal, mint a

Co^{2+} centrumokon keletkezők. Ezek a megfigyelések összhangban vannak az indium tartalmú minták nagyobb NO-SCR aktivitásával (v. ö. a 22A és 24A. ábrát). Fontos megjegyezni, hogy a felületi nitrát alakulatok gyors fogyását az NO-SCR reakcióban mind az InO^+ centrumokat tartalmazó In,H-ZSM-5, mind a Co^{2+} centrumokat tartalmazó Co^{IE} ,H-ZSM-5 mintán az NO^+ ionok fogyása kíséri, amint ezt a megfelelő abszorpciós sávok intenzitásának párhuzamos csökkenése mutatja (31C és 31D ábra). Amint a fentiekben már láttuk, a H-ZSM-5 zeoliton a Brönsted-sav centrumok helyettesítésével keletkező nitrozónium ionok (44. egyenlet) önmagukban nem képesek metánnal reagálni, a karakterisztikus sávjuk intenzitása metán hozzáadásának hatására nem csökken (31A. ábra). Ezzel szemben az In,H- és Co^{IE} ,H-ZSM-5 mintán azok az NO^+ ionok, amelyek NO_3^- ionokkal együtt keletkeztek, együtt reagáltak el az NO-SCR reakcióban (31C és 31D ábra). Meg kell említeni, hogy az NO^+ ionok koncentrációja részben amiatt is csökkenhet, hogy a (44) egyenlettel leírt egyensúlyi folyamat balra tolódik, ha nagyobb konverzióknál az NO-SCR reakcióban több víz keletkezik.

A katalitikus kísérletek eredményei (lásd 5.3.1.3. fejezet) azt mutatták, hogy amennyiben a Co^{2+} vagy InO^+ aktív centrumok mellett a katalizátor Co-oxid klasztereket is tartalmaz, az NO-SCR reakcióban sokkal aktívabb katalizátorokat kapunk (22 – 24. ábra), ami egyértelműen a Co-oxid klaszterek NO-SCR reakciót promóveáló hatására utal. A promóveáló hatás mechanizmusának jobb megértéséhez a fenti vizsgálatokhoz hasonlóan a Co^{IE} , Co^{SSR} ,H-MOR(1) és az In, Co^{SSR} ,H-ZSM-5 mintán NO/ O_2 elegyből kialakult felületi képződmények reaktivitását vizsgáltuk metánnal (32 – 33. ábra).

A Co^{IE} , Co^{SSR} ,H-MOR(1) katalizátoron, állandósult állapotban, NO/ O_2 /He reaktáns áramban, 673 K vagy 723 K reakcióhőmérsékleten gyakorlatilag ugyanazok a felületi képződmények figyelhetők meg, mint amelyeket 573 K hőmérsékleten detektáltunk (v. ö. a 29B. ábra, *d* és a 32A és 32B. ábrák legfelső spektrumait). Azonban az NO^+ (~2220 és 2170 cm^{-1}) és a NO_3^- (1600 – 1500 cm^{-1}) karakterisztikus sávjainak az intenzitása magasabb hőmérsékleteken kisebb, ami arra utal, hogy ezeknek a felületi képződményeknek a koncentrációja az állandósult állapotban csökkent a (45-46) egyenletek szerinti folyamatok reverzibilitása miatt. A Co^{2+} -NO képződmények az előbbieknél nagyobb termikus stabilitást mutatnak, amint azt az 1937 cm^{-1} -nél megjelenő sáv kisebb intenzitáscsökkenése mutatja. Amikor metánt adtunk a reaktáns elegyhez, az összes felületi képződmény koncentrációja csökkent mindaddig, amíg egy új állandósult állapotot el nem értük (32A és 32B. ábra, legalsó spektrumok). Magasabb reakcióhőmérsékleten gyorsabb változás figyelhető meg. Az NO_3^- képződmények fogyását a CH_4 /NO-SCR reakcióban az NO^+ képződmények fogyása kíséri, amint azt a megfelelő abszorpciós sávok intenzitásának egyidejű csökkenése



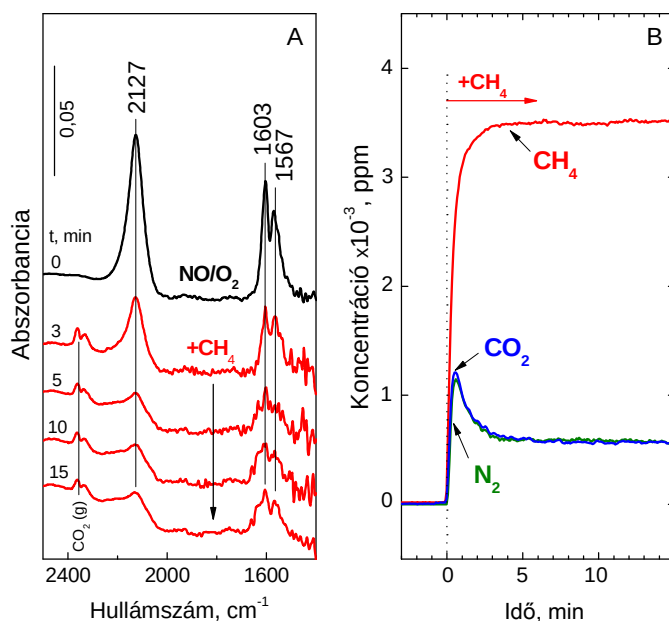
32. ábra. A $\text{Co}^{\text{IE}}, \text{Co}^{\text{SSR}}, \text{H-MOR}(1)$ katalizátoron a reaktáns elegy összetételének megváltoztatásakor kapott tranziens válasz operando DRIFTS-MS vizsgálata. A katalizátort 4000 ppm NO/ 2% O_2 / He eleggyel érintkeztettük GHSV= 30.000 h^{-1} térsebességnél 673 K (A,C), illetve 723 K (B,D) hőmérsékleten az állandósult állapot kialakulásáig (legfelső spektrum, illetve 0 időpont), majd a gázelegyet 4000 ppm NO/ 4000 ppm CH_4 / 2% O_2 / He összetételűre változtattuk. Ezt követően a spektrumokat a jelzett idő elteltével vettük fel (A,B), miközben a CH_4 reaktáns és az N_2 , NO_2 és CO_2 reakciótermékek koncentrációját a kilépő gázelegyen folyamatosan detektáltuk (C,D).

egyértelműen jelzi (32A és 32B. ábra). Figyelemre méltó, hogy azok az NO^+ képződmények fogynak elsődlegesen a reakcióban (2170 cm^{-1} -nél jelentkező sáv), amelyek $\text{Co}^{2+}/[\text{Co}(\text{OH})]^+$ centrumok részvételével a mordenit fő csatornáiban a nitrát képződményekkel egyidejűleg alakultak ki (lásd előbb). Amint rámutattunk arra, az NO^+ ionok önmagukban nem képesek metánnal reagálni (31A. ábra). Ezzel szemben az NO_3^- képződményekkel együtt keletkező NO^+ ionok együtt is fogynak az NO-SCR reakcióban. Lényegében ugyanezt a jelenséget figyeltük meg a fentebb vizsgált $\text{Co}^{\text{IE}}, \text{H-ZSM-5}$ és $\text{In}, \text{H-ZSM-5}$ mintán is (31C és 31D. ábra).

Kétségtelen azonban, hogy az NO^+ ionok felületi koncentrációja amiatt is csökken, hogy az NO-SCR reakcióban képződő víz a (44) egyenlet szerinti reakció egyensúlyát visszafelé tolja. Az NO-SCR reakció lejátszódását más termékek, így a CO_2 (sávok 2362 és 2332 cm^{-1} -nél a spektrumban, illetve MS jele alapján) és N_2 (MS jele alapján) keletkezése is egyértelműen mutatja. A keletkező víz egy részét a zeolit pórusai visszatartják, amint azt az 1630 cm^{-1} -nél megjelenő $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ deformációs rezgési sáv intenzitásának fokozatos növekedése mutatja az állandósult állapot eléréséig (32A-B. ábra). Az NO-SCR reakció lejátszódásakor az NO^+ és NO_3^- ionok együttes fogyása mellett a Co^{2+} -NO képződmények (1937 cm^{-1}) fogyása is megfigyelhető, ami azt sugallja, hogy ezek is részt vesznek a reakcióban. Amint azonban a fentiekben a Co^{IE} ,H-ZSM-5 katalizátoron kapott eredményeknél (31C. ábra) már rámutattunk, korábbi tanulmányokban kizárták, hogy a különböző kobalt nitrozilok az NO-SCR reakció aktív intermedierei lennének [289,290]. Sokkal valószínűbb, hogy a vízre különösen érzékeny Co-mononitrozil [289] koncentrációja amiatt csökken, mert az NO-SCR reakcióban keletkező víz leszorítja az adszorbeált NO-t a kobalt ionokról. Ezt támasztja alá az a megfigyelés is, hogy a nitrozil sáv (1937 cm^{-1}) intenzitása kezdetben alig változik, majd gyors csökkenésnek indul, amint kb. 3 perc elteltével az adszorbeált víz $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ deformációs rezgési sávja 1630 cm^{-1} -nél megjelenik és intenzitása az idővel fokozatosan növekszik (32A. ábra). Ezért, a korábbi megállapításokkal [289,290] összhangban, kizárjuk, hogy a mononitrozil képződmények szerepet játszanának az NO-SCR reakció mechanizmusában.

Az NO-COX reakcióban képződött NO_2 , illetve a $\text{CH}_4/\text{NO-SCR}$ reakcióban keletkezett N_2 állandósult állapotbeli koncentrációja (a 32C és 32D. ábrán a 0 időpont előtti NO_2 koncentráció, illetve a kb. 5 perc után stabilizálódott N_2 koncentráció) jól egyezik az azonos reakciókörülmények között végzett katalitikus reaktorkísérleteknél (23C és 26B. ábra) mért koncentrációkkal. Magasabb hőmérsékleten nagyobb az $\text{NO}_3^-/\text{NO}^+$ képződmények átalakulási sebessége (32A és 32B. ábra), és a reaktor cellából kilépő gázelegy összetétele is gyorsabban éri el az újabb állandósult állapotbeli összetételt (32C és 32D. ábra), amint az a CO_2 és N_2 termékek koncentrációjának változását mutató görbék meredekebb felfutásából megállapítható. Ugyanakkor az N_2 képződéséhez vezető $\text{CH}_4/\text{NO-SCR}$ reakció sebességi állandója gyorsabban növekszik a hőmérséklettel, mint a NO_2 keletkezéséhez vezető NO-COX reakcióé, amint azt az NO_2 reakció intermedier 723 K hőmérsékleten bekövetkező teljes eltűnése mutatja a termékelegyből (v. ö. a 32C és 32D. ábrát). Az N_2 és CO_2 koncentrációjának kezdeti túllendülése feltehetően annak köszönhető, hogy a kezdeti felületi nitrát koncentráció lényegesen nagyobb, mint abban az új állandósult állapotban, ami felé a tranziens időszakban a rendszer halad.

Amint a fentiekben láthattuk, az $\text{In,Co}^{\text{SSR}},\text{H-ZSM-5}$ katalizátoron az $\text{NO/O}_2/\text{He}$ reaktáns áramban 573 K-en gyakorlatilag ugyanazok a felületi képződmények alakultak ki, mint az In,H-ZSM-5 katalizátoron, kivéve, hogy a felületi nitrát képződmények karakterisztikus sávjai (1603 és 1567 cm^{-1}) lényegesen nagyobb intenzitással jelentek meg (30B. ábra, *a* és *c*). Ugyanezek a sávok magasabb, 623 K hőmérsékleten némileg kisebb intenzitással jelentkeznek az állandósult állapotban (v. ö. a 33A. ábra, legfelső spektrum és



33. ábra. Az $\text{In,Co}^{\text{SSR}},\text{H-ZSM-5}$ katalizátoron a reaktáns elegy összetételének megváltoztatásakor kapott tranziens válasz operando DRIFTS-MS vizsgálata. A katalizátort 4000 ppm NO/ 2% O_2 / He eleggyel érintkeztettük GHSV= 30.000 h^{-1} térsebességnél 623 K hőmérsékleten az állandósult állapot beállásáig (legfelső spektrum, illetve 0 időpont), majd a gázelegyet 4000 ppm NO/ 4000 ppm CH_4 / 2% O_2 / He összetételűre változtattuk. Ezt követően a spektrumokat a jelzett idő elteltével vettük fel (A), miközben a CH_4 reaktáns és az N_2 és CO_2 reakciótermékek koncentrációját a kilépő gázelegyen folyamatosan detektáltuk (B).

30B. ábra, *c*). Ez arra utal, hogy – a fentiekben tárgyalt $\text{Co}^{\text{IE}},\text{Co}^{\text{SSR}},\text{H-MOR}(1)$ katalizátoron tapasztaltakhoz hasonlóan – ezeknek a felületi képződményeknek a koncentrációja az állandósult állapotban a (48-49) egyenletek szerinti folyamatok reverzibilitása miatt csökkent. A felületi NO_3^- képződmények fogyása és az N_2 és CO_2 reakciótermékek megjelenése a gázfázisban egyidejűleg megy végbe, amikor a metán megjelenik a reaktáns elegyben (33A. és 33B. ábra). A reakciótermékek (CO_2 és N_2) koncentrációjának változását mutató görbék meredek felfutása és az új állandósult állapot gyors elérése (33B. ábra) összhangban van az $\text{In,Co}^{\text{SSR}},\text{H-ZSM-5}$ katalizátor azonos reakciókörülmények között mutatott jelentős NO-SCR aktivitásával (24D. ábra). Ugyanakkor a katalizátor nagy N_2 -szelektivitásának megfelelően kis

idővel (<1min) a metán megjelenése után NO_2 terméket már nem lehetett detektálni a gázfázisban (az NO_2 görbéje nincs az ábrán feltüntetve). Az N_2 képződéshez vezető $\text{CH}_4/\text{NO-SCR}$ reakcióban a felületi NO_3^- képződmények fogyását az NO^+ ionok felületi koncentrációjának csökkenése kíséri, amint az a megfelelő karakterisztikus sávok intenzitásának egyidejű csökkenéséből látható (33A. ábra). Mivel az NO^+ ionok önmagukban metánnal nem képesek reagálni (lásd előbb), feltehetően azok az NO^+ ionok vesznek részt a reakcióban az NO_3^- képződményekkel együtt, amelyek az $\text{InO}^+/\text{[In(OH)]}^{2+}$ centrumok közreműködésével a (48-49) egyenletekkel leírt folyamatokban az NO_3^- képződményekkel együtt keletkeztek. Lényegében ugyanezt állapítottuk meg $\text{Co}^{2+}/\text{[Co(OH)]}^+$ centrumokon a (45-46) egyenletek szerinti folyamatokban képződött $\text{NO}_3^-/\text{NO}^+$ ionpárokkal kapcsolatban is (lásd előbb).

A $\text{Co}^{\text{IE}}, \text{Co}^{\text{SSR}}, \text{H-MOR}(1)$ katalizátor vizsgálatok azt valószínűsítették, hogy a Co^{2+} ionokon nitrozil képződményként adszorbeált NO nem vesz részt az NO-SCR reakcióban. Ugyanígy az indium tartalmú katalizátorokon kialakult nitrozil képződmények koncentrációja sem mutat összefüggést az NO-SCR aktivitással. Például a $\text{Co}^{\text{IE}}, \text{In}, \text{H-ZSM-5}$ katalizátoron, ha a reaktánskegelyhez metánt adunk, a felületi nitrozil koncentráció ugyanúgy csökkenésnek indult, mint a fentiekben vizsgált $\text{Co}^{\text{IE}}, \text{Co}^{\text{SSR}}, \text{H-MOR}(1)$ katalizátoron (nem mutatjuk, lásd [D17]). Azonban a $\text{Co}^{\text{IE}}, \text{In}, \text{H-ZSM-5}$ lényegében ugyanolyan katalitikus aktivitást mutat, mint az az $\text{In}, \text{H-ZSM-5}$ katalizátor, amelyen nitrozil képződmények egyáltalán nem alakulnak ki (v. ö. a 24A és 24B ábrát). Továbbá, a $\text{Co}^{\text{SSR}}, \text{In}, \text{H-ZSM-5}$ katalizátor, amelyen Co^{2+} rácskationok hiányában szintén nem alakulnak ki nitrozil képződmények (30B. ábra, c és 33A. ábra), lényegesen nagyobb NO-SCR aktivitást mutat, mint a $\text{Co}^{\text{IE}}, \text{In}, \text{H-ZSM-5}$ katalizátor (v. ö. a 24B és 24D. ábrát). Ezek az eredmények egyértelműen arra utalnak, hogy a korábbi megállapításokkal összhangban [289,290] a nitrozil képződmények nem játszanak szerepet az NO-SCR mechanizmusban.

5.3.2. Átmenetifém-zeolitok szerkezete és NO-SCR aktivitása közötti összefüggések

Amint a 2.3. fejezetben tárgyaltuk, a különféle átmenetifém centrumokat (így például Co vagy In centrumokat) tartalmazó zeolitkatalizátorokon metán redukálószerrel lejátszódó NO-SCR reakció mechanizmusáról alkotott elképzelésekben elsősorban a metán aktiválására képes aktív felületi NO_x képződmények kialakulásának módja és pontos mibenléte, valamint a nitrogén képződéséhez vezető záró lépés a leginkább vitatott. Emellett a reakció sebességét fokozó különféle promótorok (nemesfémek és különféle átmenetifém-oxidok)

hatásmechanizmusa sem ismert minden részletében. Az alábbiakban, kísérleteink eredményeire alapozva, elsőként a zeolitban kialakuló különféle Co és/vagy In centrumokat azonosítjuk, majd a különféle aktív centrumok katalitikus funkcióját tisztázzuk. Ezt követően a katalizátor NO-SCR aktivitásához szükséges katalitikus hatásokat vizsgáljuk meg a reakció mechanizmusának jobb megértése érdekében.

A katalizátorok aktív Co és In centrumai

A hagyományos folyadékfázisú ioncserével (IE) előállított Co-zeolitokban döntően nehezen redukálható $\text{Co}^{2+}/[\text{Co}(\text{OH})]^+$ centrumok alakulnak ki, amelyek a zeolitrácsban ioncsere pozíciókat foglalnak el. Az ioncserélt minták termikus kezelésekor (dehidratáláskor) kis mennyiségű különféle Co-oxid képződmény is kialakulhat a zeolit csatornáiban, amelyek valószínűleg két, vagy több kobaltatomot tartalmazó pozitív töltésű oxi- és hidroxikomplexek ($\text{Co}_x\text{O}_y\text{H}_z^{n+}$, ahol $n = 1$ vagy 2) lehetnek [150,292,298,299]. Ezek feltehetően a hidratált Co^{2+} és/vagy $[\text{Co}(\text{OH})]^+$ ionok kondenzációs reakcióiban képződnek, amelyek lejátszódásának a nagy Co ioncsere fok és a kis Si/Al_F arány kedvez [150,292,298]. Ennek megfelelően a mordenitben a teljes kobalttartalom kb. 16%-a, míg a ZSM-5 zeolitban a 4%-a alakul oxi- és hidroxikomplexekké és marad vissza a zeolit csatornáiban.

A H-zeolit és kobalt-acetát szilárdfázisú reakciójával (SSR) előállított katalizátorokban a bevitt kobalt szinte teljes egészében Co-oxid (többnyire Co_3O_4) klaszterek formájában a zeolit krisztallitok külső felületén marad vissza. A Co-oxid klasztereken nem, csak a Co^{2+} rács-kationokon adszorbeálódik NO [146,292]. A spektrumban Co^{2+} -NO nitrozil sáv megjelenéséből arra következtethetünk, hogy a készítéskor bevitt kobalt csekély hányada Co^{2+} töltéskompenzáló kationként épült be a zeolitba (28 – 30. ábra). Amennyiben az ioncserével előállított Co,H-zeolit mintákba szilárdfázisú reakcióval további kobaltot vittünk be, a katalizátorok Co^{2+} töltéskompenzáló kationokat és a zeolit krisztallitok külső felületén elhelyezkedő Co-oxid klasztereket egyaránt tartalmaztak. Ugyanakkor az utóbbi szilárdfázisú reakció lényegében már nem befolyásolta az előző lépésben bevitt Co^{2+} ionok mennyiségét.

Az előzetes várakozásoknak megfelelően [173,174,D15] a H-zeolit és In_2O_3 hidrogénben lejátzatott szilárdfázisú reakciójával előállított katalizátorok In^+ , illetve a beviteli reakciót követő oxidálás után InO^+ ionokat tartalmaznak ioncsere pozícióban. A kétfémes (indiumot és kobaltot tartalmazó) mintákban ugyanilyen InO^+ centrumok mutathatók ki a Co^{2+} rács-kationok és/vagy Co-oxid klaszterek jelenlétében is, vagyis a kobalt alakulatok nincsenek hatással az indium centrumok kialakulására. A Co^{2+} ionok, Co-oxid

klaszterek és InO^+ ionok együttes jelenlétét a különféle mintákban az XPS vizsgálatok eredményei is igazolták (13. táblázat).

A Co és In centrumok katalitikus szerepe

Co²⁺ rácskationok:

Számos bizonyíték utal arra, hogy a zeolitokba ioncserével bevitt Co^{2+} váztöltést kompenzáló kationok az N_2 képződéséhez vezető CH_4/NO -SCR reakcióban aktívak (22A és 23A ábra) [12,142,143,147,153,154,156,298], azonban a katalizátor NO-COX aktivitásához nem járulnak hozzá (26. ábra) [12,145,147,153]. Korábbi vizsgálatok lineáris összefüggést mutattak ki Co-ZSM-5 [153] és Co-mordenit [154,156] katalizátorokon is a Co^{2+} ionok koncentrációja és a katalitikus aktivitás között, amellyel az itt bemutatott eredmények is összhangban vannak (22A és 23A ábra). A megfelelő korreláció felállításához szükséges a Co^{2+} centrumok reakcióban aktív hányadának az ismerete, amelynek megállapításához figyelembe kell vennünk, hogy az ioncserével bevitt kobalt egy kis része nem foglal el ioncsere pozíciót a zeolitban, hanem a zeolit csatornáiban oxi- és hidroxikomplexekeket képez (lásd fentebb). Továbbá azzal is számolnunk kell, hogy a zeolitrácsban különböző ioncsere pozíciókat elfoglaló Co^{2+} ionok egymástól jelentősen eltérő aktivitást mutathatnak. Így például kimutatták, hogy a mordenitben csak a jól hozzáférhető fő csatornákban az úgynevezett E vagy α pozíciókban elhelyezkedő Co^{2+} ionok mutatnak aktivitást [143,154,156,295]. A fő csatorna ioncsere helyei a $\text{Co}/\text{Al}_F > 0,1$ ioncsere foknál kezdenek feltöltődni [295]. Ez alapján a $\text{Co}^{\text{IE}},\text{H-MOR}$ mintában ($\text{Co}/\text{Al}_F = 0,175$) az összes bevitt kobalt kb. 36%-ára becsülhető azoknak a Co^{2+} centrumoknak a száma, amelyek a fő csatornákba kerülnek és aktivitást mutatnak a reakcióban. Ezzel szemben a ZSM-5 szerkezetében lényegében bármely ioncsere pozícióban lévő Co^{2+} ion hozzáférhető és aktív centrum lehet [300,301], így az itt vizsgált $\text{Co}^{\text{IE}},\text{H-ZSM-5}$ katalizátorban is. Valóban, ha az összes kobalt centrummal számolunk, azt látjuk, hogy az NO konverzió a $\text{Co}^{\text{IE}},\text{H-MOR}$ katalizátoron hozzávetőlegesen csak kétszerese volt a $\text{Co}^{\text{IE}},\text{H-ZSM-5}$ katalizátoron kapottnak, habár a kobalttartalma az utóbbi katalizátorénak az 5,7-szerese (22A és 23A ábra). Ha azonban mindkét katalizátornál csak a kobalt centrumok aktív hányadára vonatkoztatjuk az aktivitásokat, az aktivitás arányos lesz az aktív Co^{2+} centrumok számával.

Noha az itt bemutatott eredményekből és a korábbi eredmények túlnyomó részéből is a Co^{2+} ionok NO-SCR reakcióban játszott fontos szerepére lehet következtetni, a Co^{2+} ionok szerepét tekintve még nem alakult ki teljes konszenzus. Chupin és munkatársai [150] vélekedése szerint valószínűtlen, hogy a több molekulát és reakciólépést magába foglaló

reakció izolált Co^{2+} centrumokon le tudna játszódni. Montanari és munkatársai [151] a kobalt ionok „redoxi inaktivitása” miatt kérdőjelezték meg a Co^{2+} ionok közreműködését a reakcióban. Emiatt nem a Co^{2+} ionokat, hanem sokkal inkább a zeolit pórusaiban elhelyezkedő kisméretű Co-oxid klasztereket (mikro-aggregátumokat) tekintették a reakció valódi aktív helyeinek [150,151]. Ezt az elképzelést azonban a Co^{2+} ionok koncentrációja és a katalitikus aktivitás között mutatkozó korreláció, valamint kis kobalttartalmaknál a Co-oxid aggregátumok elhanyagolható mennyisége miatt erősen vitatták [153,154,156,298]. A Co-oxid képződmények mennyisége ugyan exponenciálisan nőtt a kobalttartalommal, azonban az NO-SCR aktivitás ettől függetlenül lineárisan növekedett, ami szintén arra utal, hogy ezek a képződmények önmagukban nem lehetnek a reakció aktív helyei [156,298]. Jelen munkában kielégítő korrelációt kaptunk a Co^{IE} ,H-ZSM-5 illetve a Co^{IE} ,H-MOR katalizátorban lévő Co^{2+} ionok aktív hányadának koncentrációja és a katalitikus aktivitás között (lásd fentebb), ami egyértelműen alátámasztja ezeknek a képződményeknek a kulcsszerepét az NO-SCR reakcióban.

InO⁺ töltéskompensáló kationok:

Általánosan elfogadott nézet, hogy a zeolitokban kialakított InO^+ centrumok a fentiekben tárgyalt Co^{2+} kationokhoz hasonlóan az N_2 képződéséhez vezető $\text{CH}_4/\text{NO-SCR}$ reakcióban aktívak [145,157-159,161-163,165,166,168] (24A és 24E. ábra), míg a katalizátor NO-COX aktivitásához ezek a centrumok sem járulnak hozzá (26C. ábra). A Co^{2+} ionok eloszlásával szemben (lásd fentebb) az InO^+ ionok nagyobb részt a mordenit fő csatornáiban helyezkednek el [D19], ezért a reaktánsok számára sokkal nagyobb hányadban hozzáférhetőek, mint a Co^{2+} ionok. Az aktív centrumok hasonló hozzáférhetősége miatt az In,H-ZSM-5 és In,H-MOR katalizátoron hasonló lefutású konverziós görbéket és az indium tartalommal lineárisan növekvő aktivitást és hőmérsékletfüggést várunk. Ezzel szemben az In,H-MOR katalizátoron az NO konverzió kb. 650 K fölötti hőmérsékleteken gyakorlatilag nullára csökken, miközben a metán konverzió meredeken emelkedik, vagyis a metán egyre nagyobb hányada fogy a CH_4 és az O_2 közötti káros melléreakcióban (24E ábra). Ebből arra lehet következtetni, hogy az In,H-MOR katalizátoron a molekuláris oxigén sokkal hatékonyabban aktiválódik a metán oxidációhoz, mint az In,H-ZSM-5 katalizátoron, a káros melléreakció jelentős felgyorsulása és a redukálószer elfogyása miatt pedig a nitrogénképződéshez vezető $\text{CH}_4/\text{NO-SCR}$ az In,H-MOR katalizátoron 650 K fölött sokkal inkább visszaszorul, mint az In,H-ZSM-5 katalizátoron. Az In,H-MOR katalizátor metánégési melléreakcióban mutatott nagyobb aktivitása és az In^+ centrumok molekuláris oxigénnel

végbemenő könnyebb oxidálhatósága között összefüggés mutatkozik [D19]. Korábbi vizsgálatok igazolták, hogy az O_2 az In^+ kationt InO^+ kationná oxidálja [174,D15]. Az oxidáció lejátszódásához egy molekula O_2 -nek kell aktiválódnia, ami négyelektronos átmenetet igényel ($O_2 + 4e \rightarrow 2O^{2-}$), s így nagy valószínűséggel két egymáshoz közel eső In^+ centrumon könnyebben megy végbe. Számításaink szerint az In^+ centrumok sűrűsége az In,H-MOR katalizátorban 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 [D19]. Ugyanígy a metán égés konszekutív reakciómechanizmusában a katalizátor felületen négy elektron átmenete szükséges a katalizátorról az oxigén atomokra, míg egy oxigén hozzákötődése egy CH_4 molekulához kételektronos visszafelé irányuló átmenettel jár az aktív helyre [302]. (A metán redukálja az InO^+ képződményt.) Mivel egy CH_4 molekula teljes oxidációjához két molekula O_2 szükséges ($CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$), valószínűtlen, hogy izolált centrumok képesek lennének a nyolcelektronos átmenetet nagy sebességgel biztosítani [302]. Ezért, mint ahogy az itt bemutatott eredményekből is kitűnik, az aktív InO^+ centrumok nagyobb koncentrációja mellett az In,H-MOR katalizátoron a metán égése ugyanúgy lényegesen nagyobb sebességgel megy végbe, mint az In^+ centrumok feloxidálódása molekuláris oxigénnel InO^+ kationokká. Ezekből az eredményekből kitűnik, hogy a káros metánégési mellékreakció túlzott felgyorsulásának az elkerülésére célszerű olyan In,H-zeolit katalizátort előállítani, amelyben az aktív centrumok lehetőleg izoláltan helyezkednek el. Ez összhangban van azokkal a korábbi megfigyelésekkel, amelyek szerint a nagy Si/ Al_F arányú In,H-zeolitok viszonylag kis vagy közepes aktivitás mellett nagy (N_2 és CH_4) szelektivitást mutatnak [160,166,172,303], míg a kis Si/ Al_F arányúak CH_4 szelektivitása rendszerint kicsi [145,163]. A fentiekben tárgyalt eredményekből egyértelműen arra következtethetünk, hogy a viszonylag kis Si/ Al_F aránnyal összefüggő nagy In centrum sűrűség felelős az In,H-MOR katalizátor kedvezőtlen katalitikus tulajdonságaiért (24E. ábra).

Co-oxid klaszterek:

A katalizátor készítésekor kialakult Co-oxid klaszterek – a korábbi megfigyelésekkel összhangban – az NO_2 képződéséhez vezető NO-COX reakciót katalizálják [142,143,147, 150,153] (26. ábra), míg az N_2 keletkezéséhez vezető CH_4/NO -SCR reakciót nem (22B és 23B. ábra). A Co^{SSR} ,H-zeolit katalizátorokon 700 K alatti reakcióhőmérsékleteken gyakorlatilag nem képződött N_2 , míg a magasabb hőmérsékleteken mutatkozó kis CH_4/NO -SCR aktivitás a katalizátorba kerülő csekély mennyiségű Co^{2+} töltéskompenzáló

kation jelenlétének tulajdonítható. A korábbi felismeréssel összhangban [143,175] megállapítottuk, hogy az NO-COX reakciót a Brönsted-sav centrumok is katalizálják (26A. ábra), azonban Co-oxid alakulatok jelenlétében a reakció jelentősen felgyorsul. Ezért, amikor az ioncserélt mintákba a Co^{2+} ionok mellé Co-oxid klasztereket is beviszünk, az NO_2 képződést promóveáljuk (26A és 26B ábra). Az NO-SCR reakció felgyorsulása egyértelműen ennek a katalitikus hatásnak tulajdonítható (22C, 23C, és 23D. ábra). Hasonló promóveáló hatást már korábbi munkákban is kimutattak [143,147,282,304].

A kobalt-oxid alakulatok promóveáló hatása az In,H-ZSM-5 katalizátor aktivitására ugyancsak azzal függ össze, hogy jelenlétükben az NO_2 képződéséhez vezető NO-COX reakció felgyorsul (26C. ábra). Meg kell jegyezni, hogy a várakozásoknak megfelelően a kétfémes mintákon mért konverziós görbék egyértelműen mutatják, hogy az In,H-ZSM-5 minta aktivitását az NO-SCR reakcióban csak a Co-oxid klaszterek jelenléte növelte meg, míg az ioncsere pozícióba került kobalt ionok egyáltalán nem fejtettek ki promóveáló hatást (24A-D. ábra). Hasonló katalitikus rendszerben Kubacka és munkatársai [144,145] az In-katalizátor aktivitásához képest megnövekedett NO-SCR aktivitást Co(II) alakulatok (ioncsere helyen lévő Co^{2+} vagy izolált Co^{2+} a Co(II)-oxid fázisban) és az InO^+ centrumok közösen kifejtett, szinergikus hatásával magyarázták. Egyes vélekedések szerint a Co-oxid agglomerátumok, különösen a Co_3O_4 szemcsék, kizárólag a CH_4 és O_2 közötti káros égési mellékreakciót promóveálják, míg az NO-SCR aktivitáshoz nem járulnak hozzá [141,145,148]. Eredményeink arra utalnak, hogy a Co-oxid klaszterek ugyanolyan szerepet játszanak az NO-SCR reakció sebességének növelésében, mint a korábban javasolt, számos, legkülönbözőbb promótor [159,161,163,164,166,168,169]. Ugyanakkor nyilvánvaló, hogy körülbelül 673 K fölötti reakcióhőmérsékleteken a Co-oxid klaszterek részt vesznek a káros metánégési mellékreakció promóveálásában is, amint ezt a 11. egyenlet sztöchiometriáját meghaladó, nagy metán konverzió jelzi (22C, 23C-D, és 24C-D. ábra). A Co-oxid klaszterek által előidézett előnyös és hátrányos folyamat relatív sebessége a reakcióhőmérséklettől és a katalizátor Co-oxid tartalmától is függ. Magasabb hőmérsékleteken (>673 K), különösen nagyobb Co-oxid tartalomnál (23D. ábra), a metán káros égési mellékreakciója válhat domináns reakcióvá, míg alacsonyabb hőmérsékleteken (<673 K) sokkal inkább a Co-oxid NO-SCR reakciót gyorsító hatása érvényesül, feltéve, hogy a katalizátor $\text{CH}_4/\text{NO-SCR}$ aktivitása az adott hőmérsékleten elegendően nagy (lásd lentebb). Meg kell jegyezni, hogy a Pd az NO_2 képződés felgyorsításával lényegében ugyanolyan promóveáló hatást vált ki (24F. ábra) [D18,D19,D23], mint más nemesfémek (Pt,Ir) [159,182,D20,D21,D24], illetve az itt részletesebben tárgyalt Co-oxid. Ezekből az eredményekből az is kitűnik, hogy az N_2 -

szelektivitás maximalizálásához a katalizátor NO-COX és CH₄/NO-SCR aktivitásának a megfelelő kiegyensúlyozása szükséges.

A katalitikus funkciók összekapcsolódása

Eredményeink arra utalnak, hogy az NO-SCR reakció hatékony katalizálásához a katalizátorokban két katalitikus funkció együttműködése szükséges, amelyek közül az egyik az NO-COX reakciót, míg a másik az N₂ képződéséhez vezető CH₄/NO-SCR reakciót katalizálja. Ha a katalizátorban csak az NO-COX reakcióhoz szükséges aktív helyek (Co-oxid klaszterek és/vagy Brönsted-sav centrumok) vannak (22B és 23B ábra), a katalizátor lényegében inaktív az NO-SCR reakcióban, míg a két szükséges funkciót tartalmazó katalizátorok közül az alacsonyabb NO-COX aktivitást mutató katalizátor NO-SCR aktivitása is kisebb lesz. A különböző katalizátorok NO-COX aktivitásának összevetéséből jól látszik (26. ábra), hogy a kobalt-oxid klaszterek a Brönsted-sav centrumoknál lényegesen aktívabbak a reakcióban, és hogy a zeolitban ioncsere helyen lévő Co²⁺/[Co(OH)]⁺ illetve InO⁺/[In(OH)]²⁺ centrumok nem vesznek részt az NO-COX reakció katalizálásában. Az utóbbi aktív centrumok egy másik, az N₂ keletkezéséhez vezető katalitikus reakcióban (CH₄/NO-SCR) játszanak szerepet. Aktivitásuk ahhoz köthető, hogy aktív felületi nitrát kialakítására képesek (lásd lentebb). A fentiekből következik, hogy a bruttó NO-SCR reakció az N₂ képződéshez vezető CH₄/NO-SCR reakciót és az NO-COX reakciót is magába foglalja, s emiatt egyértelműen meg kell különböztetnünk a CH₄/NO-SCR reakciótól.

Amint az eredményeinkből kitűnik, nagy N₂-szelektivitás eléréséhez elengedhetetlenül szükséges, hogy az NO-COX reakcióban keletkező NO₂ teljes mennyisége felhasználdjon az N₂-t képző CH₄/NO-SCR reakcióban. A Co²⁺/[Co(OH)]⁺ centrumokon lejátszódó utóbbi reakció sebességi állandója kb. 700 K fölötti hőmérsékleten lesz elegendően nagy ahhoz, hogy a Co-oxiddal promóveált katalizátoron a reakció N₂-re teljes mértékben szelektívvé váljon (22C és 23C-D. ábra). Ennél alacsonyabb hőmérsékleten a képződött NO₂ teljes mennyisége nem fogy el, hanem megjelenik a gázfázisban, mint ahogy azt Co-oxid klasztereket és Co²⁺ ionokat egyaránt tartalmazó Co-zeolitokon már számos esetben megfigyelték [142,143,150,155]. Ugyanakkor a Co-oxiddal promóveált In,H-ZSM-5 katalizátorokon 700 K alatti hőmérsékleteken sem jelenik meg NO₂ a gázfázisban (24C-D. ábra), ami arra utal, hogy az InO⁺/[In(OH)]²⁺ centrumok alacsonyabb hőmérsékleteken is lényegesen aktívabbak az N₂-t képző CH₄/NO-SCR reakcióban, mint a Co²⁺/[Co(OH)]⁺ centrumok. Meg kell említeni, hogy az NO₂, mint reakciótermék megjelenéséből néhány munkában azt a következtetést vonták le, hogy az NO₂ nem lehet az NO-SCR reakció fontos

intermediere [142,155,180]. Azzal érveltek, hogy az NO_2 az adszorbeált NO_x képződményekből keletkezhet az N_2 képződésével párhuzamos nem kívánt melléreakcióban alacsonyabb hőmérsékleteken, ahol képződése termodinamikailag kedvező. Arra következtettek, hogy a reakció csak magasabb hőmérsékleteken lehet N_2 -re szelektív, ahol már az NO_2 képződése termodinamikailag korlátozott és ekkor az adszorbeált NO_x képződmények csak az N_2 képződéséhez vezető reakcióban fogynak. Az itt bemutatott eredmények azonban a korábbi felismerésekkel összhangban [176] erősen arra utalnak, hogy az NO-COX reakcióban képződött NO_2 -t az N_2 keletkezéséhez vezető csatolt $\text{CH}_4/\text{NO-SCR}$ reakció fogyasztja. A betáplálásban metán nélkül illetve metánnal kapott termékelegyenben megjelenő NO_2 koncentrációk összevetéséből (v. ö. a 22C és 26A, vagy a 23C és 26B. ábrákat) jól látszik, hogy metán jelenlétében kevesebb NO alakul NO_2 -vé. Ugyanakkor a téridő függvényében (a $\text{Co}^{\text{SSR}}, \text{Co}^{\text{IE}}, \text{H-MOR-en}$) felvett konverziós görbék igazolják, hogy az NO_2 valóban reakció intermediér, sőt azt is, hogy kis téridőknél ($<0,1$ s), ahol az NO_2 koncentrációja még távol van az egyensúlyi értéktől, az NO-SCR reakcióban keletkezett N_2 kvantitatívan az NO-COX reakcióban képződött NO_2 átalakulásából származik (27. ábra). Ezek a megfigyelések egyértelműen azt az elképzelést támasztják alá, mely szerint az N_2 képződését eredményező $\text{CH}_4/\text{NO-SCR}$ reakció összefügg az NO_2 keletkezéséhez vezető NO-COX reakcióval, és az NO_2 az NO-SCR reakció kulcsfontosságú intermediere [143,176,285,286]. Érdekes módon annak ellenére, hogy a termodinamikai viszonyok még 673 K hőmérsékleten is magas NO_2 konverziót engednek meg, ahhoz, hogy az NO molekuláris O_2 -vel NO_2 -vé oxidálódjon, már az ennél alacsonyabb hőmérsékleteken is katalizátor szükséges (26. ábra). Közismert, hogy az NO gázfázisú reakcióban O_2 -vel szobahőmérsékleten könnyen NO_2 -vé oxidálódik (13. egyenlet), azonban a hőmérséklet emelésével az NO_2 képződés rohamosan csökken és kb. 573 K fölött katalizátor nélkül már egyáltalán nem keletkezik NO_2 [175]. Ennek magyarázata, hogy gázfázisban a reakció valójában N_2O_2 közttermék keletkezéséhez vezető előegyensúlyi reakción keresztül megy végbe ($2\text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_2$; $\text{N}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$), amely előegyensúly a hőmérséklet emelésével jelentősen visszafelé tolódik. Ezért ahhoz, hogy NO_2 keletkezzen, vagy alacsony hőmérséklet, vagy 573 K fölötti hőmérsékleteken katalizátor szükséges.

Eredményeink arra is rámutattak, hogy a fent említett két katalitikus funkciót ellátó aktív centrumok közötti együttműködés akkor is létrejöhet, ha bizonyos mértékben egymástól távol helyezkednek el, azonban előnyös, ha ezek az aktív helyek egymás közelében vannak (25. ábra). A $\text{Co}^{\text{SSR}}, \text{H-ZSM-5}$ katalizátor döntően az NO-COX folyamatot katalizáló aktív helyeket, míg az $\text{In}, \text{H-ZSM-5}$ katalizátor a $\text{CH}_4/\text{NO-SCR}$ reakciót katalizáló aktív

centrumokat is tartalmaz. Az NO-COX reakció körülbelül 673 K alatti hőmérsékleten kinetikailag kontrollált folyamat, míg efölötti hőmérsékleteken a termodinamikai egyensúly korlátozza (26. ábra) [142,283,284]. Amikor a Co^{SSR} , H-ZSM-5 katalizátorból, illetve az In, H-ZSM-5 katalizátorból képzett két katalizátorágyat egymás után helyeztük el, az utóbbi katalizátorra kerülő gázelegyenben az NO_2 koncentrációnak a kinetikailag kontrollált hőmérséklettartományban (kb. 673 K alatti hőmérsékleteken) nagyobbak kell lennie, mint a nagy NO-COX aktivitású előtét katalizátor nélkül. Ennek megfelelően 673 K alatti hőmérsékleteken a nagyobb NO_2 koncentráció nagyobb NO konverziót eredményezett N_2 -vé, mint amit az In, H-ZSM-5 katalizátoron önmagában kaptunk (v. ö. a 24A és 25A. ábrát). Ugyanakkor 673 K feletti hőmérsékleteken a termodinamikailag kontrollált tartományban, ahol az NO-COX reakció visszaszorulása miatt az NO_2 koncentráció fokozatosan csökken, 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 $\text{CH}_4/\text{NO-SCR}$ aktivitást adó $\text{InO}^+/\text{[In(OH)]}^{2+}$ aktív helyekhez közel játszódott le, a Co-oxid klasztereken keletkező NO_2 folyamatosan fogyott, és ezért az egyensúlyi NO_2 koncentráció nem tudott beállni. Ennek eredményeként a kétféle katalizátor szemcséinek keverékéből álló katalizátorágyon 673 K feletti hőmérséklettartományban is magas konverziót lehetett elérni (25B. ábra). Hasonló következtetéseket vontak le $\text{CeO}_2\text{-In-ZSM-5}$ [170] és $\text{Co/ZrO}_2\text{-Pd/szulfátózott ZrO}_2$ [304,305] 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 $\text{CH}_4/\text{NO-SCR}$ aktivitás biztosítására szolgált.

A katalitikus mechanizmus

A $\text{Co}^{2+}/[\text{Co(OH)}]^+$, illetve az $\text{InO}^+/\text{[In(OH)]}^{2+}$ centrumok aktivitása az NO-SCR reakcióban egyértelműen azzal függ össze, hogy ezeken tud felületi nitrát kialakulni. Ezeknek a centrumoknak a hiányában felületi nitrát nem képződik, és a katalizátor inaktív a reakcióban (28 – 30. ábra). Kimutattuk, hogy az aktív centrumok közreműködésével lejátszódó felületi nitrát-képződést NO^+ ionok keletkezése kíséri. Az $\text{NO}_3^-/\text{NO}^+$ ionpárok keletkezéséhez a $\text{Co}^{2+}/[\text{Co(OH)}]^+$ centrumokon NO_2 -re (45-46. egyenlet), illetve az $\text{InO}^+/\text{[In(OH)]}^{2+}$ centrumokon NO_2 és NO együttes jelenlétére (48-49. egyenlet) van szükség [D16,D17,D19,D20,D22]. A kobalt kationokon az $\text{NO}_3^-/\text{NO}^+$ képződés a más nem redukálódó kationokon (pl. Na^+ vagy Ba^{2+} kationon) megfigyelt folyamathoz hasonlóan az N_2O_4 (NO_2 dimer) töltésszeparációval kísért diszproporcionálódásával ($2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{NO}^+$

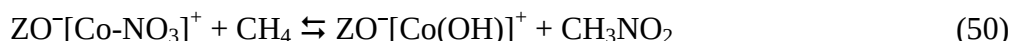
+ NO₃⁻) megy végbe [140,189,D20]. Az In-zeolitokon lejátszódó folyamat ettől némileg eltér, mert az InO⁺ centrumban az indium oxigén ligandumot hordoz, és viszonylag könnyen redukálható. A folyamatban az InO⁺ centrumban lévő In³⁺ kételektronos redukcióját az NO és az NO₂ nitrogénatomjainak egyenként egyelektronos oxidációja kíséri (48-49. egyenlet). Érdeemes megjegyezni, hogy az InO⁺ centrumokon lejátszódó folyamat átmeneti állapota megegyezhet a Brönsted-sav centrumokon párhuzamosan végbemenő folyamat (44. egyenlet) átmeneti állapotával [287,D19], azonban az utóbbi centrumokon csak NO⁺ képződmények tudnak kialakulni. Alternatív magyarázat szerint az InO⁺ centrumban lévő In³⁺ kételektronos redukcióját az NO NO₂-vé oxidálódása és az NO₂ töltésszeperációjával kísért diszproporcionálódása követi a Co²⁺/[Co(OH)]⁺ centrumokon lejátszódó folyamathoz hasonlóan.

Az előbbiekből következik, hogy az In-zeolitokon az NO₃⁻/NO⁺ ionpárok képződése, és így az NO-SCR reakció sebessége is akkor lenne a legnagyobb, ha a reaktáns elegyben az NO és NO₂ koncentrációja azonos. Ezzel összhangban Ogura és munkatársai [160] azt tapasztalták, hogy In,H-ZSM-5 katalizátoron 673 K-en akkor érhető el maximális konverzió, ha a reaktáns elegyben az NO és NO₂ molaránya 1:1.

Attól függetlenül, hogy a felületi nitrát képződése a kobalt vagy indium centrumokon játszódik-e le, előtte az NO-nak legalább részben NO₂-vé kell oxidálnia. Az oxidációt a katalizátorokban a fémcentrumok mellett jelentős mennyiségben jelen lévő Brönsted-sav centrumok katalizálják, azonban a reakció kobalt-oxid klasztereken lényegesen nagyobb sebességgel megy végbe. Ezért az utóbbi kobalt-oxid klaszterek a felületi nitrát képződését a gyorsabb NO₂-képződés biztosításával promóveálják, ami végül nagyobb felületi nitrát koncentrációban nyilvánul meg (28 – 30. ábra). Fontos megjegyezni, hogy az NO-SCR reakció lejátszódása közben a katalizátor felületén az állandósult állapotban a felületi NO₃⁻ koncentráció az NO-COX és az N₂-t képző CH₄/NO-SCR reakciók sebességi állandóinak egymáshoz viszonyított arányától függ (31-33 ábra).

A korábbi következtetésekkel összhangban [142,146,155,165,180,289,290] az operando DRIFT vizsgálatok megerősítették, hogy a Co²⁺/[Co(OH)]⁺, vagy az InO⁺/[In(OH)]²⁺ centrumokon keletkezett felületi nitrátok iniciálják az N₂ képződéséhez vezető CH₄/NO-SCR reakciót (31 – 33. ábra). A felületi nitrát és a metán reakciójában keletkezik a reakció aktív intermediere, amelynek kialakulásához először a metán C-H kötésének aktiválódnia kell. Ez a lépés nagy valószínűséggel egyben az NO-SCR reakció sebességmeghatározó lépése [12,176,190]. A korábbi munkákban leggyakrabban javasolt intermedier a nitro-metán [12,177,286,306]. Elfogadva, hogy a nitro-metán a legvalószínűbb

közttermék, annak képződése a kobalt, illetve indium centrumokon az (50), illetve (51) egyenlet szerint képzelhető el:

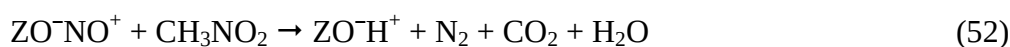


Az egyenletekben szereplő felületi nitrát képződmények a (45-46), ill. (48-49) egyenlet szerint alakultak ki. Az NO-SCR reakció lejátszódásakor nitro-metán intermediert sem a gáztermékben, sem adszorbeált állapotban nem sikerült kimutatni [12,140,176,178,186]. Feltételezték, hogy további gyors átalakulásával – a katalizátortól függően – más felületi képződmények, mint pl. izocianát (NCO^-), nitril (CN^-), vagy NH_x (NH_3 vagy NH_4^+) alakulhatnak ki, amelyeket gyakran szintén az NO-SCR reakció aktív intermediereiként vesznek számításba. Bármelyik is legyen az aktív intermediér, a katalitikus rendszer töltésegyensúlyának a teljes katalitikus ciklusban érvényesülnie kell (lásd alább). Mivel nitro-metánt, vagy annak átalakulási termékét mi sem tudunk semmilyen kísérleti körülmény mellett kimutatni, valószínűsíthető, hogy az aktív intermediér a sebességmeghatározó lépésben keletkezett, majd egy azt követő, nagyobb sebességi állandójú reakcióban elreagált. Úgy gondoltuk, hogy a sebességmeghatározó lépés előtt kialakuló, majd a sebességmeghatározó lépésben elreagáló felületi nitrátoknak detektálhatóaknak kell lenniük olyan reakciókörülmények között, ahol az SCR reakció még viszonylag lassú. Valóban, pl. az In,H-ZSM-5 vagy az In,Co^{SSR},H-ZSM-5 katalizátoron 573 – 623 K reakcióhőmérsékleten, ahol az NO konverzió még nem túl nagy, a metán hozzáadásakor a nitrát koncentráció gyorsan csökken, majd állandósul. Állandósult állapotban a felületi koncentrációja még elegendően nagy ahhoz, hogy a DRIFT spektrumon karakterisztikus sávjait még észlelni lehessen (31D és 33A. ábra). Arra következtethetünk, hogy a felületi nitrátot fogyasztó reakció sebességi állandója kisebb, mint a feltételezett nitro-metán közttermék továbbalakulásának sebességi állandója, ami teljes összhangban van azzal, hogy az N_2 képződéshez vezető $\text{CH}_4/\text{NO-SCR}$ reakció sebességmeghatározó lépése a metán aktiválódása a felületi nitrát képződményen.

Az (50), illetve (51) egyenlet szerinti reakciók elemi lépései még nem ismertek. Jelenlegi ismereteink szerint az adszorbeált NO_x képződmény (nagy valószínűséggel NO_3^-) közreműködésével bekövetkező C-H kötés szakadással először metil- és hidroxilgyök (vagy HONO , HNO_2) keletkezik, habár szabadgyököket a gázfázisban egyáltalán nem lehetett kimutatni [176,177,181,286]. Ilyen szabadgyököknek a reakciómechanizmusban játszott

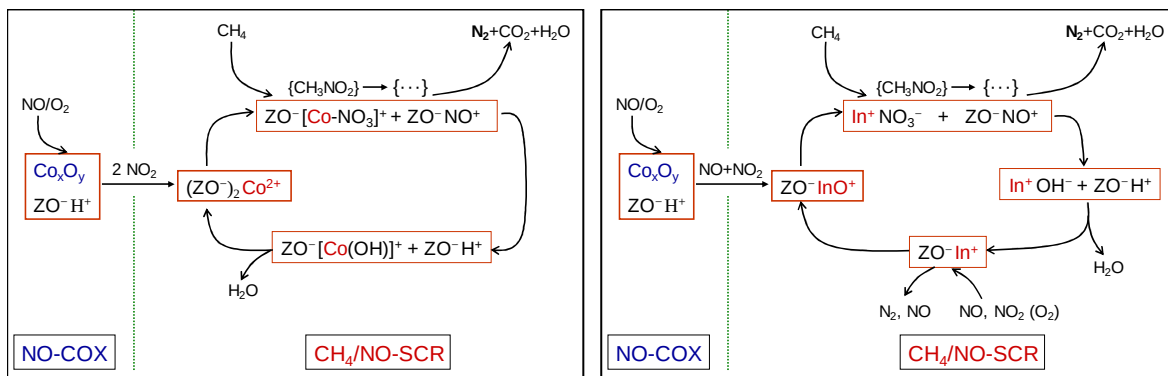
szerpe az itt bemutatott eredmények alapján nem cáfolható meg, arra azonban erős bizonyítékok vannak, hogy a reakció iniciálásához katalizátor jelenléte szükséges [181,285,286].

Nyilvánvaló, hogy a felületi nitrát és a metán reakciójában keletkezett aktív intermedierek egy másik nitrogéntartalmú molekulával vagy felületi képződménnyel kell reagálnia ahhoz, hogy $\text{CH}_4/\text{NO-SCR}$ reakcióban N_2 keletkezzen. Gyakori elképzelés, hogy az N_2 képződéséhez vezető reakció záró lépésében az aktív felületi intermedier gázfázisú vagy adszorbeált NO -val vagy NO_2 -vel reagál [142,155,176-180]. Azonban erős bizonyítékok vannak arra, hogy a nitrogén keletkezéséhez az aktív felületi intermedierben az N-atom formális oxidációs állapotának -3 -nak, míg a reakciópartnerben $+3$ -nak kell lennie [140,181] (lásd 2.3. fejezet). Emiatt kizárható, hogy a záró lépés közvetlenül NO -val vagy NO_2 -vel menjen végbe, mivel ezeknek először az adszorpciót követően át kell alakulniuk a katalizátor felületén úgy, hogy $+3$ -as formális oxidációs állapotú nitrogént tartalmazó felületi képződmény keletkezzen. Az itt bemutatott eredmények alapján a legvalószínűbb, hogy ez a felületi képződmény az NO^+ , amely elképzelésünk szerint az alábbi (52) egyenletnek megfelelően játszik kulcsszerepet az N_2 képződésben:



Amint a fentiekben rámutattunk arra, az NO^+ képződmény önmagában – például amikor Brönsted-sav centrumokon alakul ki (44. egyenlet) – nem képes a $\text{CH}_4/\text{NO-SCR}$ reakciót iniciálni. Eredményeink azonban egyértelműen igazolják, hogy amikor a $\text{Co}^{2+}/[\text{Co}(\text{OH})]^+$, illetve az $\text{InO}^+/[\text{In}(\text{OH})]^{2+}$ centrumok közreműködésével az NO^+ és NO_3^- képződmények együtt alakulnak ki, akkor együtt is fogynak a reakcióban (31 – 33. ábra) [D16,D17,D19,D22]. Az NO^+ ionban a nitrogén formális oxidációs állapota $+3$, míg az aktív intermedierben, illetve származékaiban -3 , így az N_2 képződéséhez szükséges kritérium teljesül [140,181].

A katalitikus ciklus záródásához az aktív centrumoknak az utolsó lépésben regenerálódniuk kell, amely során a katalitikus rendszer töltésemlegességének a fentiekben tárgyalt reakciólépésekhez hasonlóan fenn kell maradnia. Véleményünk szerint a $\text{Co}^{2+}/[\text{Co}(\text{OH})]^+$, illetve az $\text{InO}^+/[\text{In}(\text{OH})]^{2+}$ centrumokon lejátszódó teljes redoxi típusú katalitikus ciklus – beleértve az aktív helyek regenerálódási lépését is – a töltésegyensúly szükséges fennmaradását figyelembe véve a 34. ábrán felvázolt mechanizmussal írható le. Amint láthattuk, a Co-zeolitokon az (50) és (52) egyenletek szerinti reakciók a



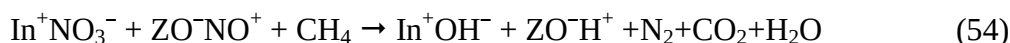
34. ábra. Az NO-SCR reakció mechanizmusa Co-oxiddal promóveált (A) Co- és (B) In-zeoliton.

Co²⁺/[Co(OH)]⁺ centrumokon a (45-46) egyenlet szerint kialakult NO₃⁻/NO⁺ ionpár részvételével mennek végbe (34A. ábra). Az (50) és (52) egyenletek összevonásával az N₂ képződési reakció bruttó egyenlete:



Az (53) reakcióban egy molekula víz képződik, míg az NO-SCR reakció sztöchiometriájának megfelelően (11. egyenlet) keletkező második molekula víz az NO₂ és a [Co(OH)]⁺ reakciójával (46. egyenlet), illetve a Co²⁺ ionokon heterolitikusan disszociált víz deszorpciójával jelenhet meg a termékelegyenben. A katalizátor felületéről annyi víz tud felszabadulni, ami többletként jelenik meg a rendszerben ahhoz a vízmennyiséghez képest, ami a 12. egyenlet szerinti egyensúlynak ((ZO⁻)₂Co²⁺ + H₂O ⇌ ZO⁻[Co(OH)]⁺ + ZO⁻H⁺) megfelelően az adott hőmérsékleten heterolitikusan disszociált H₂O molekulák formájában a Co²⁺ kationokat borítja [156,176,299]. Magasabb hőmérséklet és a Co²⁺ ionok nagyobb koncentrációja a víz felszabadulásának kedvez. Ennek a folyamatnak azért lehet jelentősége, mert az NO₂ aktiválódása a [Co(OH)]⁺ centrumok gyengébb elektrosztatikus terében kevésbé hatékonyan mehet végbe, mint a Co²⁺ centrumok erősebb elektrosztatikus terében. Így mivel az adszorbeált víz az NO₃⁻/NO⁺ ionpárok keletkezését gátolja, a víz deszorpció korlátozhatja az N₂ képződéséhez vezető reakciót is. A Co-zeolitokon valószínűleg ezért szükséges viszonylag magas hőmérséklet (>650 K) ahhoz, hogy a CH₄/NO-SCR reakció sebességi állandója összemérhető legyen az NO-COX reakció sebességi állandójával és NO₂ ne jelenjen meg a gázfázisban.

Az In-zeolitokon az (51) és (52) egyenletek összevonásával az N₂ képződési reakció bruttó egyenlete:



Az (54) egyenlet szerint az $\text{NO}_3^-/\text{NO}^+$ ionpárok elreagálásával és N_2 képződésével kialakuló In^+OH^- képződmények a közvetlen szomszédságukban lévő Brönsted-sav centrumokkal (ZO^-H^+) nagy valószínűséggel könnyen elreagálhatnak, miközben a sav-bázis reakcióban egy második vízmolekula és redukált In^+ centrum képződik (34B. ábra). Ennek a sav-bázis reakciónak a lejátszódását a korábbi vizsgálataink igazolták. Ugyanis az In,H-zeolit katalizátorok előállításakor a H-zeolit és az In_2O_3 közötti szilárdfázisú reakció hidrogén jelenlétében úgy játszódik le, hogy az In_2O_3 -ból illékony InOH intermedier képződik, ami a Brönsted-sav centrumokkal elreagálva In^+ töltéskompenzáló kationként épül be a zeolitrácsba [D15]. A nitrogénképződési reakciót követően tehát a zeolitrácsban a töltésegyensúly végeredményben úgy marad fenn, hogy a reakcióban elfogyasztott NO^+ töltéskompenzáló szerepét In^+ kationok veszik át (34B. ábra). Azt is látni kell, hogy mivel az In^+ centrumok a formálisan töltés-semleges InNO_3 képződményből keletkeznek (51. egyenlet), ezért a töltésegyensúly fennmaradásához az NO^+ ionoknak is fogyniuk kell a reakcióban, ami a megfigyelésekkel teljes összhangban van. Az aktív centrum regenerálódása közben víznek kell deszorbeálódnia a katalizátorról (34B. ábra). Az In-zeolitról a molekulárisan adszorbeált víz minden bizonnyal sokkal könnyebben deszorbeálódhat, mint a Co-zeolitok Co^{2+} rácskationjain heterolitikusan disszociált víz, így az In-zeolitokon a víz deszorpció sokkal kevésbé korlátozhatja az N_2 képződéshez vezető reakciót is (lásd fentebb). Valószínűleg ennek köszönhető, hogy az In-zeolitokon 650 K alatti hőmérsékleteken is összemérhető a CH_4/NO -SCR reakció és az NO -COX reakció sebességi állandója, s így az alkalmazott reakciókörülmények között NO_2 nem tud megjelenni a gázfázisban.

Az In-zeolitokon a katalitikus ciklus záródásához és a katalitikus aktivitás megtartásához az In^+ centrumoknak InO^+ centrumokká kell visszaoxidálódniuk. Ez a folyamat NO -val vagy NO_2 -vel már 373 K alatt könnyen végbemegy, míg molekuláris oxigénnel – különösen, ha az In^+ centrumok viszonylag egymástól távol helyezkednek el – akár 650 K fölötti hőmérséklet is szükséges lehet az oxidáció lejátszódásához [D19]. Az NO -SCR reakció körülményei között legvalószínűbb, hogy a visszaoxidálódási folyamat a reakciórendszerben rendelkezésre álló leghatékonyabb oxidálószerrel, az NO_2 -vel megy végbe. Az NO -SCR reakció sztöchiometriájából (11. egyenlet) következik, hogy az átalakult NO és CH_4 molarányának meg kellene haladnia a 2-es értéket, ha a visszaoxidálódás NO -val ment volna végbe. Ilyen eltérést azonban semmilyen körülmények között nem tapasztaltunk, ami az NO_2 -vel lejátszódó aktívhely-regenerálódást támasztja alá (34B. ábra).

A 34. ábrán bemutatott mechanizmus elképzelés az NO -COX és CH_4/NO -SCR katalitikus funkciók közötti együttműködés lényegére is rámutat. Amint azt az itt bemutatott

eredmények is alátámasztották, az NO-SCR reakció sebességhatározó lépése a metán aktiválódása a felületi nitrát képződményeken. Ezért a Co^{2+} vagy InO^+ aktív centrumokon lejátszódó $\text{NO}_3^-/\text{NO}^+$ ionpár képződés, és ezzel együtt a felületi nitrát képződés felgyorsításával az N_2 képződéshez vezető $\text{CH}_4/\text{NO-SCR}$ reakciónak is gyorsulnia kell. A Co-oxid promótor bevitelével az NO-COX reakció gyorsulása valóban megnövelte a felületi nitrát képződési sebességét az aktív centrumokon, s így a metán aktiválás sebességét is, ami végeredményben a teljes NO-SCR reakció gyorsulásához vezetett. Az NO-COX és $\text{CH}_4/\text{NO-SCR}$ reakciók közötti kapcsolatból következik, hogy e két katalitikus funkciónak megfelelően kiegyensúlyozottnak kell lennie ahhoz, hogy a legnagyobb NO-SCR aktivitást és szelektivitást érjük el. Az adott reakciókörülmények között a katalizátor nagy NO-COX aktivitása és nem megfelelő $\text{CH}_4/\text{NO-SCR}$ aktivitása a termék gázelegyben NO_2 megjelenését és az N_2 -szelektivitás csökkenést eredményezi (22C és 23C,D. ábra) [142,143,150,155]. A $\text{CH}_4/\text{NO-SCR}$ 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 $\text{CH}_4/\text{NO-SCR}$ reakcióban nem teljes mértékben fogy el. Az In-zeolitok a Co-zeolitoktól eltérően (Co-oxid promótorral, vagy anélkül) a teljes vizsgált hőmérséklettartományban nagy N_2 -szelektivitást mutatnak, ami a lényegesen nagyobb $\text{CH}_4/\text{NO-SCR}$ aktivitásuknak tulajdonítható. Ennek egyik lehetséges oka, hogy az $\text{NO}_3^-/\text{NO}^+$ ionpárok képződése az InO^+ centrumokon hatékonyabban megy végbe, mint a Co^{2+} centrumokon, azonban valószínűbb, hogy az aktivitásbeli különbség sokkal inkább a víz könnyebb deszorpciójának, és így a könnyebb aktívhely-regenerálódásnak köszönhető (lásd fentebb).

6. ÖSSZEFOGLALÁS

Zeolitkatalizátorok aktív centrumain lejátszódó katalitikus reakciók mechanizmusának jobb megértéséhez összefüggéseket tártunk fel a katalizátor összetétele és szerkezete, valamint a vizsgált reakcióban mutatott katalitikus tulajdonságai közötti.

A korszerű motorhajtó anyagok előállításában kiemelkedően fontos a paraffin szénhidrogének krakkolódási/izomerizációs reakciója, amelynek lejátszódásához katalitikusan aktív Brönsted-sav centrumok szükségesek. A paraffin átalakítási reakcióban a szilárd sav zeolitkatalizátor aktivitása és izomerizációs szelektivitása hidrogénező-dehidrogénező fémkomponens, nevezetesen Pt bevitelével és hidrogén alkalmazásával jelentős mértékben megnő. A szelektivitás a szénlánc rövidülése nélküli vázizomerizáció felé tolódik el. Vizsgálataink elsőként a Brönsted-savasság (savcentrumok koncentrációja és saverőssége) és a katalitikus aktivitás közötti összefüggések feltárására, majd a Pt centrumok és a hidrogén szerepének tisztázására irányultak.

A katalitikus aktivitást tekintve a Brönsted-sav centrumok saverőssége döntő jelentőségű. A sav-bázis kölcsönhatásokban megnyilvánuló saverősség, illetve az azzal arányos paraméter függ a bázistól, a hőmérséklettől, és az alkalmazott mérési módszertől. A savcentrumok valódi saverősségével (a deprotonálódási energiával) arányos paramétert határozzunk meg, ha a bázis és a savcentrum kölcsönhatásán kívüli, egyéb adszorpciós kölcsönhatások összessége, az úgynevezett közeghatás elhanyagolható. Jelentős közeghatás érvényesülésekor csak az adott bázisra érvényes látszólagos saverősséggel arányos paramétert tudunk meghatározni. Az erős bázis NH_3 adszorpciójakor a Brönsted-sav centrummal és konjugált bázisával (a zeolitvázzal) is erős kölcsönhatásba lép. Hőmérsékletprogramozott deszorpciós mérésből (NH_3 -TPD) látszólagos saverősséggel arányos paramétert, a maximális sebességű NH_3 deszorpció hőmérsékletét határoztuk meg. Hasonló módon, a gyenge bázisnak tekinthető hexán reaktáns a zeolit pórusaiba hatolva a Brönsted-sav centrumokon kívül a zeolitvázzal is jelentős kölcsönhatásba lép, ezért az adszorpciójával kiváltott Δv_{OH} sáveltolódás ugyancsak a közeghatást is magába foglaló látszólagos saverősséget tükrözi. Ugyanakkor rámutattunk arra, hogy a kisméretű és a hexánnál is gyengébb bázis N_2 adszorpciójakor a közeghatás elhanyagolhatóan gyenge, ezért az N_2 adszorpcióval kiváltott Δv_{OH} sáveltolódás a Brönsted-sav centrumok valódi savasságára jellemző paraméter. A bázisadszorpcióval meghatározott savasságot a katalizátor hexán átalakítási reakcióban mutatott aktivitásával állítottuk párhuzamba. Az alkalmazott reakciókörülmények (alacsony

hőmérséklet, nagy hexán parciális nyomás) között a hexánra elsőrendű kinetikával leírható bimolekulás reakcióút a meghatározó. Ezért a savcentrumok számára vonatkoztatott sebességi állandó a látszólagos bimolekulás átalakulási frekvenciának (TOF_B) felel meg. A különböző H-zeolitokra meghatározott TOF_B értékek sorrendje nincs összhangban az ammónia adszorpcióval mérhető látszólagos saverősségi sorrenddel. Az eltérés nagy valószínűséggel annak tulajdonítható, hogy az erős bázis ammónia adszorpciójakor protonátmenettel NH_4^+ kationok alakulnak ki, amelyekre a zeolitszerkezetekben más közeghatás érvényesül, mint a kevésbé bázikus hexán reaktánsra. Valóban, a hexánnal meghatározott látszólagos saverősségi sorrend jól korrelál a katalitikus aktivitással. Az N_2 adszorpcióval meghatározott valódi saverősségre jellemző Δv_{OH} paraméter kevésbé jó összefüggést mutat a látszólagos TOF_B értékekkel. Tehát a reaktáns molekula és a Brönsted-sav centrum oxidion környezete közötti kölcsönhatásokat is magába foglaló, látszólagos saverősségre jellemző paraméter tükrözi legjobban az eltérő zeolitszerkezetekből és Si/Al arányokból adódó látszólagos aktivitásbeli különbségeket. Ebből arra következtetünk, hogy a H-zeoliton reagáló hexánmolekula aktiválására képes aktív centrumot a Brönsted-sav centrum és annak az oxidion környezete együttesen képezi. Az operando DRIFTS méréseink eredményeiből megállapítottuk, hogy a Brönsted-sav centrumok a reakcióhőmérsékleten (553 K) is nagymértékben hexánnal borítottak, míg adszorbeált telítetlen szénhidrogént vagy felületi alkoxid képződményt nem lehetett kimutatni. Ebből arra következtetünk, hogy bár a bimolekulás reakció a kinetikát tekintve összhangban van az alkénnel nagymértékben borított katalizátorfelületet feltételező Haag-Dessau mechanizmussal, ez a mechanizmus mégsem írja le pontosan a reakciót. Ez természetesen nem zárja ki, hogy a reakció a legelfogadottabb nézet szerinti karbéniumionos mechanizmussal megy végbe, azonban ekkor a karbéniumion intermedier átalakulásának sebességi állandója feltehetően elegendően nagy ahhoz, hogy az intermedier detektálható mennyiségben nem tud felhalmozódni a katalizátor felületén. Az azonban továbbra is kérdéses, hogy a feltételezett karbéniumion intermedier kialakulását megelőző alkán aktiválódás hogyan megy végbe. Ugyanis Haw és munkatársai [236,237] arra a következtetésre jutottak, hogy a H-zeolitok sem alacsony, sem magas hőmérsékleten nem tekinthetők szupersavnak, s így az alkán aktiválódás a karbéniumionos mechanizmussal nem értelmezhető megfelelően. Feltételezhető, hogy az aktiválódáshoz nem szükséges teljes protonátmenet a savcentrumról a reaktáns molekulára, azaz a reakciónak nem feltétlenül kell nagy energiájú karbéniumion átmeneti állapoton keresztül haladnia.

A jelenleg legelfogadottabb nézet szerint az erős szilársav katalizátorokon lejátszódó alkán konverziós reakció szelektivitása azért tolódik el jelentős mértékben a vázizomerizáció

irányába Pt centrumok és H_2 jelenlétében, mert hidridion biztosításával elősegítik a felületi izoalkil-karbéniumion semlegesítését és ez által az izoalkán termék deszorpcióját. Ekkor a hidridtranszfer sokkal gyorsabb, mintha Pt és H_2 hiányában egy másik alkán molekulával menne végbe. A gyors hidridtranszfer a felületi karbéniumion élettartamát, s ez által a krakkolódás esélyét csökkenti. Jelen munka egyik legfontosabb felismerése, hogy a Pt/H-zeolit katalizátorokban a platina jelentős része a zeolitváz negatív töltését kompenzáló Pt^{n+} ($n=1$ vagy 2), főleg Pt^+ kationként van jelen. Az a katalizátor bizonyult a hidroizomerizációs reakcióban legaktívabbnak, amelyben a CO kemiszorpció vizsgálatokból a legnagyobb Pt^+ koncentrációra következtethettünk. Hidrogén jelenlétében a reakcióhőmérsékleten (523 K) a ZO^-Pt^+ Lewis-bázis/Lewis-sav páron a H_2 heterolitikus disszociációjával kialakuló $ZO^-H^+/[Pt^0-H]$ centrumpárok bizonyultak a legnagyobb koncentrációban jelen lévő felületi alakulatoknak. A korábbi munkákkal [26,93,102,118] összhangban azt valószínűsítjük, hogy hasonló aktiválódási folyamatban az alkán reaktáns molekula is részt vehet, ezért az alkán hidroizomerizáció aktív felületi intermedierei a $ZO^-C_nH_{2n+1}^+/[Pt^0-H]$ és $ZO^-H^+/[Pt^0-H]$ centrumpárok lehetnek, amelyek reakció közben a gázfázisú alkánnal és hidrogénnel vannak dinamikus egyensúlyban. A reakcióban kokatalizátorként működő H_2 az alkán (előnyösen izoalkán) molekula deszorpcióját promóveálja az előbbi $ZO^-C_nH_{2n+1}^+/[Pt^0-H]$ képződményből, miközben az utóbbi $ZO^-H^+/[Pt^0-H]$ képződmény keletkezik. Ha az izomer képződés sebességét a felületi karbéniumion izoalkil-karbéniumionná alakulása szabja meg, a javasolt mechanizmus annak a rendszerint megfigyelt kinetikának felel meg, amelyben a reakció hexánra elsőrendű, míg hidrogénre negatív rendű. Habár a reakcióban mutatott nagy aktivitás az ionos platina centrumokhoz köthető, az időben stabilis aktivitáshoz nagyobb méretű Pt^0_x fémklaszterek jelenléte is szükséges. A katalizátor fáradását a reakcióban esetlegesen (pl. a felületi karbéniumionokból protonleadással) keletkező alkének okozhatják, amelyek a katalizátor dezaktiválódásához vezető oligomerizációs/krakkolódási mellékreakciók prekursor vegyületei. A fémklaszterek legfontosabb szerepe az lehet a reakcióban, hogy a nagy hidrogénező aktivitásuk révén az alkének gyors telítésével szorítják vissza a kokszképződést és ezáltal a katalizátor fáradását is.

A környezetvédelmi katalízis egyik kiemelkedően fontos területe a nitrogénoxidok (NO_x) katalitikus ártalmatlanítása, amelynek egyik előnyös megvalósítási módja a szénhidrogén redukálószerrel végzett szelektív katalitikus redukció (NO_x -SCR). A nitrogén-oxid szelektív katalitikus redukcióját (NO -SCR) vizsgáltuk metán redukálószerrel átmenetifém redoxi centrumokat, nevezetesen Co és/vagy In aktív helyeket tartalmazó

zeolitkatalizátorokon. A katalitikus mechanizmus jobb megértéséhez az aktív centrumokat és a katalizátor felületén kialakuló aktív és inaktív felületi képződményeket azonosítottuk, majd összefüggéseket állapítottunk meg a katalizátorszerkezet és az NO-SCR reakcióban mutatott katalitikus aktivitás között.

Kísérleteink igazolták, hogy az NO-SCR reakció lejátszódásához két különböző katalitikus funkció szükséges: az egyik az NO oxidálását katalizálja molekuláris oxigénnel NO_2 -vé (NO-COX), a másik pedig az N_2 keletkezéséhez vezető reakciót ($\text{CH}_4/\text{NO-SCR}$). Az NO-COX reakció a Brönsted-sav centrumokon megy végbe, és amennyiben a katalizátorban jelen vannak, akkor a kobalt-oxid klasztereken is. Az utóbbi klaszterek, különösen a Co_3O_4 összetételűek, a Brönsted-sav centrumoknál lényegesen aktívabbak az NO-COX reakcióban. Az N_2 képződési $\text{CH}_4/\text{NO-SCR}$ reakciót a zeolitban ioncsere pozícióban elhelyezkedő $\text{Co}^{2+}/[\text{Co}(\text{OH})]^+$ vagy $\text{InO}^+/[\text{In}(\text{OH})]^{2+}$ centrumok katalizálják. Az NO-COX reakcióban keletkező NO_2 az SCR reakció fontos köztiterméke, amelynek keletkezése elengedhetetlenül szükséges ahhoz, hogy az átmenetifém-ion centrumok részvételével aktív felületi $\text{NO}_3^-/\text{NO}^+$ ionpár alakulatok képződjenek. A metán aktiválódása a felületi NO_3^- ionokon megy végbe. A reakcióban keletkező intermedier, amely feltehetően a nagy sebességi állandójú átalakulási reakciója miatt a reakció közben nem mutatható ki a felületen, végül az N_2 képződéséhez vezető reakcióban az NO^+ ionokkal reagál. A kobalt-oxid promóveáló hatása abban nyilvánul meg, hogy az NO-COX reakció felgyorsulásával megnövekszik a felületi NO_3^- koncentráció, s ennek következtében az NO-SCR reakció sebességmeghatározó lépésének, a metán aktiválásának a sebessége is. A katalizátor nagy NO-SCR aktivitása és N_2 -szelektivitása csak akkor garantált, ha az NO-COX és $\text{CH}_4/\text{NO-SCR}$ aktivitás megfelelően kiegyensúlyozott a katalizátorban, azaz, ha az előbbi reakcióban képződött NO_2 a csatolt, N_2 képződéshez vezető reakcióban teljesen elfogy. Az InO^+ centrumok $\text{CH}_4/\text{NO-SCR}$ aktivitása nagyobb, mint a Co^{2+} centrumoké. Ennek lehetséges oka, hogy az InO^+ centrumokon könnyebben képződnek $\text{NO}_3^-/\text{NO}^+$ ionpárok, azonban valószínűbb, hogy az aktivitásbeli különbség inkább a vízadszorpció erősségével függ össze. Az aktívhely-regenerálódási lépésben ugyanis a reakcióban keletkezett víznek deszorbeálódni kell a felületről, ami az In,H-zeolitokról lényegesen könnyebben végbemehet, mint a Co,H-zeolitokról. A fenti felismerésekre alapozva a katalitikus mechanizmusról az eddig ismertnél teljesebb kép rajzolható fel.

7. IRODALOMJEGYZÉK

- [1] G. C. Bond, *Catalysis Reviews* 50 (2008) 532.
- [2] H. S. Taylor, *Proc. Roy. Soc. A* 108 (1925) 105.
- [3] Gáti Gy., *A Kémia Újabb Eredményei*, 24. kötet (Csákvári B. szerk.) Akadémiai Kiadó, Budapest, 1974.
- [4] J. N. Armor (2008) What is Catalysis? The North American Catalysis Society (NACS).
<http://www.nacatsoc.org/what.asp>
- [5] I. Fechete, Ye Wang, J. C. Védrine, *Catal. Today* 189 (2012) 2.
- [6] J. N. Armor, *Catal. Today* 163 (2011) 3.
- [7] F. Garin, *Catal. Today* 89 (2004) 255.
- [8] G. Busca, *Chem. Rev.* 107 (2007) 5366.
- [9] J. Weitkamp, *Solid State Ionics* 131 (2000) 175.
- [10] J. Cejka, G. Centi, J. Perez-Pariente, W. J. Roth, *Catal. Today* 179 (2012) 2.
- [11] V. I. Parvulescu, P. Grange, B. Delmon, *Catal. Today* 46 (1998) 233.
- [12] Y. Traa, B. Burger, J. Weitkamp, *Micropor. Mesopor. Mater.* 30 (1999) 3.
- [13] Valyon J., *Kémiai Közlemények* 81 (1995) 85.
- [14] S. M. Auerbach, K. A. Korrado, P. K. Dutta (Eds.), *Handbook of Zeolite Science and Technology*, Marcel Dekker Inc., New York, Basel, 2003., p. 443.
- [15] E. M. Flanigen, *Proc. of the 5th Int. Conf. on Zeolites*, Heyden and Sons, Ltd. London 1980., p. 760.
- [16] Dr. Hancsók J.: *Korszerű Motor- és Sugárhajtómű Üzemanyagok*. I. Motorbenzinek. Veszprémi Egyetemi Kiadó, Veszprém, 1997.
- [17] Y. V. Kissin, *Catalysis Reviews* 43(1&2) (2001) 85.
- [18] R. A. van Santen, G. J. Kramer, *Chem. Rev.* 95 (1995) 637.
- [19] B. W. Wojciechowski, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 40 (1998) 209.
- [20] G. H. Köhl, *J. Phys. Chem. Solids* 38 (1977) 1259.
- [21] P. A. Jacobs, H. K. Beyer, *J. Phys. Chem.* 83 (1979) 1174.
- [22] J. M. Thomas, J. Klinowski, in: *Advances in Catalysis* (D. D. Eley, H. Pines, P. B. Weisz, Eds.) 33 (1985) 200.
- [23] J. Galuszka, A. Baranski, S. Cecekiewicz, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* (1978) 146.
- [24] C. J. Planck, *Proc. of the 3rd International Congress on Catalysis*, Amsterdam, 1 (1964) 727.
- [25] J. W. Ward, *J. Catal.* 10 (1968) 34.
- [26] W. M. H. Sachtler, Z.-C. Zhang, in: *Advances in Catalysis* (D. D. Eley, H. Pines, P. B. Weisz, Eds.) 39 (1993) 129.
- [27] P. A. Jacobs: *Carboniogenic Activity of Zeolites*, Elsevier, 1977.
- [28] J. A. Rabo, G. Y. Gajda, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 31(4) (1989-1990) 385.
- [29] P. A. Jacobs: *Characterization of Heterogeneous Catalysts* (F. Delannay, Ed.), Marcel Dekker, Inc., 1984., p. 367.
- [30] J. P. Damon, B. Delmon, J. M. Bonnier, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.1*, 73 (1977) 372.
- [31] D. Barthomeuf, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 5 (1980) 55.
- [32] P. A. Jacobs, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 24(3) (1982) 415.
- [33] W. J. Mortier, *J. Catal.* 55 (1978) 138.
- [34] R. Beaumont, D. Barthomeuf, *J. Catal.* 26 (1972) 218.
- [35] D. Barthomeuf, R. Beaumont, *J. Catal.* 30 (1973) 288.
- [36] M. Hunger, D. Freude, D. Fenzke, H. Pfeifer, *Chem. Phys. Lett.* 191 (1992) 391.
- [37] J. H. Lunsford, *J. Phys. Chem.* 78 (1968) 4163.
- [38] C. Mirodatos, D. Barthomeuf, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1981) 29.
- [39] Y. Sun, P.-J. Chu, J. H. Lunsford, *Langmuir* 7 (1991) 3027.
- [40] J. W. Ward: *Zeolite Chemistry and Catalysis* (J. A. Rabo, Ed.), ACS Monographs 171, American Catalysis Society, Washington, DC, 1976., p. 118.
- [41] J. W. Ward: *Zeolite Chemistry and Catalysis* (J. A. Rabo, Ed.), ACS Monographs 171, American Catalysis Society, Washington, DC, 1976., p. 225.
- [42] H. G. Karge, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 65 (1991) 133.
- [43] W. E. Farneth, R. J. Gorte, *Chem. Rev.* 95 (1995) 615.
- [44] F. P. Parry, *J. Catal.* 2 (1963) 371.
- [45] H. Knözinger, *Adv. Catal.* 25 (1976) 186.
- [46] Th. R. Hughes, H. M. White, *J. Phys. Chem.* 71 (1967) 2192.
- [47] A. Zecchina, L. Marchese, S. Bordiga, C. Paze, E. Gianotti, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 10128.
- [48] J. L. Falconer, J. A. Schwarz, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 25 (1983) 141.
- [49] L. Forni, E. Magni, *J. Catal.* 112 (1988) 437.

- [50] H. G. Karge, V. Dondur, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 765.
- [51] L. Forni, E. Magni, E. Ortoleva, R. Monaci, V. Solinas, *J. Catal.* 112 (1988) 444.
- [52] L. C. Jozefowicz, H. G. Karge, E. N. Coker, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 8053.
- [53] B. M. Lok, B. K. Marcus, C. L. Agnell, *Zeolites* 6 (1986) 185.
- [54] H. Pfeifer, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 84 (1988) 3777.
- [55] V. B. Kazansky, *Acc. Chem. Res.* 24 (1991) 379.
- [56] J. C. Vedrine, A. Auroux, V. Bolis, P. Dejaifve, C. Naccache, P. Wiezychowski, E. G. Derouane, J. B. Nagy, J.-P. Gilson, J. H. C. van Hooff, J. P. van den Berg, J. Wolthuizen, *J. Catal.* 59 (1979) 248.
- [57] G. I. Kapustin, T. R. Brueva, A. L. Klyachko, *Appl. Catal.* 42 (1998) 239.
- [58] J. Datka, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 77 (1981) 511.
- [59] E. Brunner, *Catal. Today* 38 (1997) 361.
- [60] E. A. Paukshtis, E. N. Yurchenko, *React. Kinet. Catal. Lett.* 16 (1981) 131.
- [61] J. Datka, M. Boczar, P. Rymarowicz, *J. Catal.* 114 (1988) 368.
- [62] H. Sachsenröder, E. Brunner, M. Koch, H. Pfeifer, B. Staudte, *Micropor. Mater.* 6 (1996) 341.
- [63] A. Zecchina, C. Lamberti, S. Bordiga, *Catal. Today* 41 (1998) 169.
- [64] L. Kubelková, S. Beran, J. A. Lercher, *Zeolites* 9 (1989) 539.
- [65] F. Wakabayashi, J. N. Kondo, A. Wada, K. Domen, C. Hirose, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 10761.
- [66] F. Wakabayashi, J. N. Kondo, K. Domen, C. Hirose, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 10573.
- [67] F. Wakabayashi, J. N. Kondo, K. Domen, C. Hirose, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 4154.
- [68] F. Wakabayashi, J. N. Kondo, K. Domen, C. Hirose, *Micropor. Mater.* 8 (1997) 29.
- [69] H. Knözinger, S. Huber, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 4 (1998) 2047.
- [70] A. Zecchina, C. O. Areán, *Chem. Soc. Rev.* 25 (1996) 187.
- [71] C. Pazé, S. Bordiga, C. Lamberti, M. Salvalaggio, A. Zecchina, G. Belussi, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 4740.
- [72] S. Bordiga, G. T. Palomino, C. Pazé, A. Zecchina, *Micropor. Mesopor. Mater.* 34 (2000) 67.
- [73] M. A. Makarova, A. F. Ojo, K. Kharim, M. Hunger, J. Dwyer, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 3619.
- [74] M. Jiang, H. G. Karge, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 92 (1996) 2641.
- [75] S. Coluccia, L. Marchese, G. Martra, *Micropor. Mesopor. Mater.* 30 (1999) 43.
- [76] D. Spielbauer, G. A. H. Mekhemer, M. I. Zaki, H. Knözinger, *Catal. Lett.* 40 (1996) 71.
- [77] E. E. Platero, M. P. Mentrui, C. O. Areán, A. Zecchina, *J. Catal.* 162 (1996) 268.
- [78] L. M. Kustov, V. B. Kazansky, F. Figueras, D. Tichit, *J. Catal.* 150 (1994) 143.
- [79] V. Adeeva, J. W. de Haan, J. Jänchen, G. D. Lei, V. Schünemann, L. J. M. van de Ven, W. M. H. Sachtler, R. A. van Santen, *J. Catal.* 151 (1995) 364.
- [80] F. Lónyi, J. Valyon, J. Engelhardt, F. Mizukami, *J. Catal.* 160 (1996) 279.
- [81] W. O. Haag, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 84 (1994) 1375.
- [82] S. Kotre, M. P. Rosynek, J. H. Lunsford, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 818.
- [83] S. Kotre, J. H. Lunsford, H. Knözinger, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 3917.
- [84] S. M. Babitz, B. A. Williams, J. T. Miller, R. Q. Snurr, W. O. Haag, H. H. Kung, *Appl. Catal. A* 179 (1999) 71.
- [85] B. A. Williams, W. Ji, J. T. Miller, R. Q. Snurr, H. H. Kung, *Appl. Catal. A* 203 (2000) 179.
- [86] C. E. Ramachandran, B. A. Williams, J. A. van Bokhoven, J. T. Milller, *J. Catal.* 233 (2005) 100.
- [87] W. O. Haag, R. M. Dessau, R. M. Lago, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 60 (1991) 255.
- [88] Y. Ono, *Catal. Today* 81 (2003) 3.
- [89] H. Weyda, E. Köhler, *Catal. Today* 81 (2003) 51.
- [90] A. Philippou, M. W. Anderson, *J. Catal.* 158 (1996) 385.
- [91] H. Y. Chu, M. P. Rosynek, J. H. Lunsford, *J. Catal.* 178 (1998) 352.
- [92] E. Blomsma, J. A. Martens, P. A. Jacobs, *J. Catal.* 159 (1996) 323.
- [93] E. Iglesia, S. L. Soled, G. M. Kramer, *J. Catal.* 144 (1993) 238.
- [94] P. B. Weisz, E. W. Swegler, *Science* 126 (1957) 31.
- [95] A. Zhang, I. Nakamura, K. Aimoto, K. Fujimoto, *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995) 1074.
- [96] O. Clause, L. Mank, G. Martino, J. P. Fanck (Eds.), in: „Proc. of the 5th World Petroleum Congress”, Wiley, New York, 1998, Vol. 2, p. 695.
- [97] M. Steijns, G. Froment, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 20 (1981) 660.
- [98] M. Steijns, G. Froment, P. Jacobs, J. Uytterhoeven, J. Weitkamp, *Ind. Eng. Chem. Res. Dev.* 20 (1981) 654.
- [99] A. Holló, J. Hancsók, D. Kalló, *Appl. Catal. A* 229 (2002) 93.
- [100] H. W. Kouwenhoven, W. C. van Zijl Langhout, *Chem. Eng. Prog.* 67 (1971) 65.
- [101] N. Essayem, Y. Ben Taarit, C. Feche, P. Y. Gayraud, G. Sapaly, C. Naccache, *J. Catal.* 219 (2003) 97.
- [102] E. Iglesia, D. G. Barton, J. A. Biscardi, M. J. L. Gines, S. L. Soled, *Catal. Today* 38 (1997) 339.
- [103] K. Ebitani, J. Konishi, H. Hattori, *J. Catal.* 130 (1991) 257.

- [104] K. Ebitani, H. Konno, T. Tanaka, H. Hattori, *J. Catal.* 135 (1992) 60.
- [105] T. Shishido, T. Tanaka, H. Hattori, *J. Catal.* 172 (1997) 24.
- [106] L. Xu, Z. Zhang, W. M. H. Sachtler, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 88(15) (1992) 2291.
- [107] W. M. H. Sachtler, *Acc. Chem. Res.* 26 (1993) 383.
- [108] J. A. Rabo, V. Schomaker, P.E. Pickert, in: „Proc. of the 3rd International Congress on Catalysis” (W. M. H. Sachtler, et al., Eds.), North-Holland, Amsterdam, 1965; Vol. 2, p. 1264.
- [109] P. Gallezot, A. Alarcon-Diaz, J.-A. Dalmon, A. J. Renouprez, B. J. Imelik, *J. Catal.* 39 (1975) 334.
- [110] S. T. Homeyer, Z. Karpiński, W. M. H. Sachtler, *J. Catal.* 123 (1990) 60.
- [111] A. Yu. Stakheev, W. M. H. Sachtler, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 87(22) (1991) 3703.
- [112] W. M. H. Sachtler, *Catal. Today* 15 (1992) 419.
- [113] B. F. Chmelka, G. T. Went, R. Csencsits, A. T. Bell, E.E. Petersen, C. J. Radke, *J. Catal.* 144 (1993) 506.
- [114] V. L. Zholobenko, G.-D. Lei, B. T. Carvill, B. A. Lerner, W. M. H. Sachtler, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 90(1) (1994) 233.
- [115] E. S. Shpiro, N. I. Jaeger, G. Schulz-Ekloff, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 99 (1995) 1321.
- [116] P. Treesukol, K. Srisuk, J. Limtrakul, T. N. Truong, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 11940.
- [117] M. N. Mikhailov, L. M. Kustov, V. B. Kazansky, *Catal. Lett.* 120 (2008) 8.
- [118] H. Liu, G. D. Lei, W. M. H. Sachtler, *Appl. Catal. A* 137 (1996) 167.
- [119] G. M. Kramer, *Tetrahedron* 42 (1986) 1071.
- [120] G. M. Kramer, G. B. McVicker, *Acc. Chem. Res.* 19 (1986) 78.
- [121] J. Valyon, J. Engelhardt, *React. Kinet. Catal. Lett.* 63 (1998) 27.
- [122] E. Iglesia, D. G. Barton, S. L. Soled, S. Miseo, J. E. Baumgartner, W. E. Gates, G. A. Fuentes, G. D. Meitzner, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 101 (1996) 533.
- [123] T. Baba, Y. Ono, *Zeolites* 7 (1987) 292.
- [124] T. Baba, M. Nomura, Y. Ono, Y. Kansaki, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 88 (1992) 71.
- [125] V. B. Kazansky, *J. Catal.* 216 (2003) 192.
- [126] L. Benco, T. Bucko, J. Hafner, H. Toulhoat, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 22491.
- [127] U. Roland, R. Salzer, Th. Braunschweig, F. Roessner, H. Winkler, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 91 (1995) 1091.
- [128] F. Roessner, U. Roland, *J. Mol. Catal. A* 112 (1996) 401.
- [129] U. Roland, Th. Braunschweig, F. Roessner, *J. Mol. Catal. A* 127 (1997) 61.
- [130] K. Ebitani, J. Tsuji, H. Hattori, H. Kita, *J. Catal.* 135 (1992) 609.
- [131] K. Fujimoto, K. Maeda, K. Aimoto, *Appl. Catal. A* 91 (1992) 81.
- [132] R. Ueda, T. Kusakari, K. Tomishige, K. Fujimoto, *J. Catal.* 194 (2000) 14.
- [133] K. Skalska, J. S. Miller, S. Ledakowicz, *Sci. Total Environ.* 408 (2010) 3976.
- [134] M. Selef, *Chem. Rev.* 95 (1995) 209.
- [135] Y. Li, J. N. Armor, *Appl. Catal. B* 1 (1992) L31.
- [136] M. Iwamoto, H. Yahiro, Y. Shundo, Y. Yu-U, N. Mizumo, *Shokubai* 32 (1990) 430.
- [137] M. Iwamoto, H. Hamada, *Catal. Today* 10 (1991) 57.
- [138] E. Kikuchi, K. Yogo, *Catal. Today* 22 (1994) 73.
- [139] Y. Li, P. Battavio, J. N. Armor, *J. Catal.* 142 (1993) 561.
- [140] H.-Y. Chen, Q. Sun, B. Wen, Y.-H. Yeom, E. Weitz, W. M. H. Sachtler, *Catal. Today* 96 (2004) 1.
- [141] R. Burch, J. P. Breen, F. C. Meunier, *Appl. Catal. B* 39 (2002) 283.
- [142] G. Bagnasco, M. Turco, C. Resini, T. Montanari, M. Bevilacqua, G. Busca, *J. Catal.* 225 (2004) 536.
- [143] D. Kaucky, A. Vondrova, J. Dedeczek, B. Wichterlova, *J. Catal.* 194 (2000) 318.
- [144] A. Kubacka, J. Janas, E. Wloch, B. Sulikowski, *Catal. Today* 101 (2005) 139.
- [145] A. Kubacka, J. Janas, B. Sulikowski, *Appl. Catal. B* 69 (2006) 43.
- [146] X. Wang, H. Chen, W. M. H. Sachtler, *Appl. Catal. B* 29 (2001) 47.
- [147] X. Wang, H.-Y. Chen, W. M. H. Sachtler, *Appl. Catal. B* 26 (2000) L227.
- [148] L. B. Gutierrez, E. E. Miró, M. A. Ulla, *Appl. Catal. A* 321 (2007) 7.
- [149] M. Mhamdi, S. Khaddar-Zine, A. Ghorbel, *Appl. Catal. A* 357 (2009) 42.
- [150] C. Chupin, A. C. van Veen, M. Konduru, J. Deprés, C. Mirodatos, *J. Catal.* 241 (2006) 103.
- [151] T. Montanari, O. Marie, M. Daturi, G. Busca, *Appl. Catal. B* 71 (2007) 216.
- [152] J. Zhang, W. Fan, Y. Liu, R. Li, *Appl. Catal. B* 76 (2007) 174.
- [153] M. C. Campa, S. De Rossi, G. Ferraris, V. Indovina, *Appl. Catal. B* 8 (1996) 315.
- [154] M. C. Campa, V. Indovina, *J. Porous Mater.* 14 (2007) 251.
- [155] C. Resini, T. Montanari, L. Nappi, G. Bagnasco, M. Turco, G. Busca, F. Bregani, N. Notaro, G. Rocchini, *J. Catal.* 214 (2003) 179.
- [156] M. C. Campa, I. Luisetto, D. Pietrogiamomi, V. Indovina, *Appl. Catal. B* 46 (2003) 511.
- [157] E. Kikuchi, M. Ogura, I. Terasaki, Y. Goto, *J. Catal.* 161 (1996) 465.

- [158] M. Ogura, T. Ohsaki, E. Kikuchi, *Micropor. Mesopor. Mater.* 21 (1998) 533.
- [159] M. Ogura, M. Hayashi, E. Kikuchi, *Catal. Today* 42 (1998) 159.
- [160] M. Ogura, M. Hayashi, E. Kikuchi, *Catal. Today* 45 (1998) 139.
- [161] J. M. Ramallo-Lopez, F. G. Requejo, L. B. Gutierrez, E. E. Miro, *Appl. Catal. B* 29 (2001) 35.
- [162] J. M. Ramallo-Lopez, L. B. Gutierrez, A. G. Bibiloni, F. G. Requejo, E. E. Miro, *Catal. Lett.* 82 (2002) 131.
- [163] H. Berndt, F.-W. Schütze, M. Richter, T. Sowade, W. Grünert, *Appl. Catal. B* 40 (2003) 51.
- [164] L. Ren, T. Zhang, J. Tang, J. Zhao, N. Li, L. Lin, *Appl. Catal. B* 41 (2003) 129.
- [165] A. R. Beltramone, L. B. Pierella, F. G. Requejo, O. A. Anunziata, *Catal. Lett.* 91 (2003) 19.
- [166] T. Maunula, J. Ahola, H. Hamada, *Appl. Catal. B* 64 (2006) 13.
- [167] O. A. Anunziata, A. R. Beltramone, F. G. Requejo, *J. Mol. Catal. A* 267 (2007) 194.
- [168] R. Serra, M. J. Vecchiotti, E. E. Miro, A. Boix, *Catal. Today* 133 (2008) 480.
- [169] T. Maunula, J. Ahola, H. Hamada, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 2715.
- [170] T. Sowade, T. Liese, C. Schmidt, F.-W. Schütze, X. Yu, H. Berndt, W. Grünert, *J. Catal.* 225 (2004) 105.
- [171] T. Sowade, C. Schmidt, F.-W. Schütze, H. Berndt, W. Grünert, *J. Catal.* 214 (2003) 100.
- [172] O. A. Anunziata, A. R. Beltramone, E. J. Lede, F. G. Requejo, *J. Mol. Catal. A* 267 (2007) 272.
- [173] H. K. Beyer, R. M. Mihalyi, Ch. Minchev, Y. Neinska, V. Kanazirev, *Micropor. Mater.* 7 (1996) 333.
- [174] R. M. Mihalyi, H. K. Beyer, V. Mavrodinova, Ch. Minchev, Y. Neinska, *Micropor. Mesopor. Mater.* 24 (1998) 143.
- [175] I. Halasz, A. Brenner, K. Y. Simon Ng, Ying Hou, *J. Catal.* 161 (1996) 359.
- [176] N. W. Cant, I. O. Y. Liu, *Catal. Today* 63 (2000) 133.
- [177] Y. Li, T. L. Slager, J. N. Armor, *J. Catal.* 150 (1994) 388.
- [178] L. J. Lobree, A. W. Aylor, J. A. Reimer, A. T. Bell, *J. Catal.* 169 (1997) 188.
- [179] T. Sun, M. D. Fokema, J. Y. Ying, *Catal. Today* 33 (1997) 251.
- [180] G. Busca, M. A. Larrubia, L. Arrighi, G. Ramis, *Catal. Today* 107-108 (2005) 139.
- [181] E. A. Lombardo, G. A. Sill, J. L. d'Itri, W. K. Hall, *J. Catal.* 173 (1998) 440.
- [182] M. Ogura, E. Kikuchi, *Chem. Lett.* 12 (1996) 1017.
- [183] B. I. Mosqueda-Jimenez, A. Jentys, K. Seshan, J. A. Lercher, *Appl. Catal. B* 46 (2003) 189.
- [184] B. J. Adelman, W. M. H. Sachtler, *Appl. Catal. B* 14 (1997) 1.
- [185] L. Li, N. Guan, *Micropor. Mesopor. Mater.* 117 (2009) 450.
- [186] X. Wang, H. Chen, W. M. H. Sachtler, *J. Catal.* 197 (2001) 281.
- [187] J. A. Rabo, P. H. Kasai, *Prog. Solid State Chem.* 9 (1975) 1.
- [188] M. Li, Y. Yeom, E. Weitz, W. M. H. Sachtler, *J. Catal.* 235 (2005) 201.
- [189] C. Henriques, O. Marie, F. Thibault-Starzyk, J.-C. Lavalley, *Micropor. Mesopor. Mater.* 50 (2001) 167.
- [190] A. D. Cowan, R. Dömpelmann, N. W. Cant, *J. Catal.* 151 (1995) 356.
- [191] L. B. Gutierrez, A. Boix, J. O. Petunchi, *J. Catal.* 179 (1998) 179.
- [192] L. B. Gutierrez, E. A. Lombardo, J. O. Petunchi, *Appl. Catal. A* 194-195 (2000) 169.
- [193] M. Ogura, Y. Sugiura, M. Ayashi, E. Kikuchi, *Catal. Lett.* 42 (1996) 185.
- [194] F. Bustamante, F. Cordoba, M. Yates, C. Montes, *Appl. Catal. A* 234 (2002) 127.
- [195] G. Pál-Borbély, H. K. Beyer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 2145.
- [196] G. Pál-Borbély, H. K. Beyer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 5544.
- [197] L. B. Gutierrez, A. Boix, J. O. Petunchi, *J. Catal.* 179 (1998) 179.
- [198] J. M. Zamarro, E. E. Miró, A. Boix, A. Martínez-Hernández, G. A. Fuentes, *Micropor. Mesopor. Mater.* 129 (2010) 74.
- [199] P. O. Fritz, J. H. Lunsford, *J. Catal.* 118 (1989) 85.
- [200] N.-Y. Topsoe, K. Pedersen, E. G. Derouane, *J. Catal.* 70 (1981) 41.
- [201] F. Lónyi, J. Valyon, *Thermochimica Acta* 373 (2001) 53.
- [202] H. G. Karge, V. Dondur, J. Weitkamp, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 283.
- [203] C. V. Hidalgo, H. Itoh, T. Hattori, M. Niwa, Y. Murakami, *J. Catal.* 85 (1984) 362.
- [204] A. Zecchina, F. Geobaldo, G. Spoto, S. Bordiga, G. Ricchiardi, R. Buzzoni, G. Petrini, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 16584.
- [205] P. A. Jacobs, R. von Ballmoos, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 3050.
- [206] P. A. Jacobs, J. B. Uytterhoeven, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 69 (1973) 359.
- [207] F. Lónyi, J. H. Lunsford, *J. Catal.* 136 (1992) 566.
- [208] M. A. Makarova, A. Garforth, V. L. Zholobenko, J. Dwyer, G. J. Earl, D. Rawlence, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 84 (1994) 365.
- [209] H. H. Kung, B. A. Williams, S. M. Babitz, J. T. Miller, W. O. Haag, R. Q. Snurr, *Top. Catal.* 10 (2000) 59.

- [210] A. H. Jansen, A. J. Koster, K. P. de Jong, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 11905.
- [211] S. Kotrel, M. P. Rosynek, J. H. Lunsford, *J. Catal.* 191 (2000) 55.
- [212] R. Barthos, F. Lónyi, Gy. Onyestyák, J. Valyon, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 7311.
- [213] V. B. Kazansky, in: "Acidity and Basicity of Solids: Theory, Assessment and Utility" (J. Fraissard, L. Petrakis, Eds.), Kluwer Academic Publishers, London, 1994, p. 335.
- [214] J. Sauer, P. Ugliengo, E. Garrone, V. R. Saunders, *Chem. Rev.* 94 (1994) 2095.
- [215] H. V. Brand, L. A. Curtiss, L. E. Iton, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 7725.
- [216] E. H. Teunissen, F. B. van Duijneveldt, R. A. van Santen, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 366.
- [217] E. H. Teunissen, R. A. van Santen, A. P. J. Jansen, F. B. van Duijneveldt, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 203.
- [218] A. Kyrilidis, S. J. Cook, A. K. Chakraborty, A. T. Bell, D. N. Theodoru, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 1505.
- [219] D. J. Parillo, R. J. Gorte, W. E. Farneth, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 12441.
- [220] J. E. Bartmess, R. T. McIver, in: "Gas Phase Ion Chemistry" (M. T. Bowers, Ed.), Academic Press, New York, 1979, Vol. 2, Ch. 11.
- [221] O. Chesnovsky, S. Leutwyler, *J. Chem. Phys.* 88 (1988) 4127.
- [222] M. R. Delgado, C. O. Areán, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 5705.
- [223] T. Jin, T. Y. Yamaguchi, K. Tanabe, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 4794.
- [224] K. Sillar, P. Burk, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 9893.
- [225] M. A. Makarova, K. M. Al-Ghefaily, J. Dwyer, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 90 (1994) 383.
- [226] E. Garrone, R. Chiapetta, G. Spoto, P. Ugliengo, A. Zecchina, F. Fajula, Proc. of 9th Int. Zeolite Conf., Montreal 1992; (R. von Balmoos, J. B. Higgins, M. M. J. Tracy, Eds.), Butterworth-Heinemann: London, 1992, Vol. 2, p. 267.
- [227] I. Kiricsi, C. Flego, G. Pazzuconi, W. O. Parker, R. Millini, C. Perego, G. J. Bellussi, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 4627.
- [228] L. J. Bellamy, H. E. Hallam, R. L. Williams, *Trans. Faraday Soc.* 54 (1958) 1120.
- [229] A. I. Biaglow, D. J. Parillo, G. T. Kokotailo, R. J. Gorte, *J. Catal.* 148 (1994) 213.
- [230] P. A. Jacobs, W. J. Mortier, *Zeolites* 2 (1982) 226.
- [231] Y.-Y. Huang, *J. Catal.* 25 (1972) 131.
- [232] O. A. Hougen, K. M. Watson: Chemical Process Principles; John Wiley & Sons, Inc., New York, 1950, Ch. XIX.
- [233] V. B. Kazansky, I. N. Senchenya, *J. Catal.* 109 (1989) 108.
- [234] V. B. Kazansky, M. V. Frasc, R. A. van Santen, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 105 (1997) 2283.
- [235] G. A. Olah, G. K. Surya Prakash, J. Sommer: Superacids; John Wiley & Sons, New York, 1985.
- [236] J. F. Haw, J. B. Nicholas, Teng Xu, L. W. Beck, D. B. Ferguson, *Acc. Chem. Res.* 29(6) (1996) 259.
- [237] J. F. Haw, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 5431.
- [238] S. A. Zygmunt, L. A. Curtiss, P. Zapol, L. E. Iton, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 1944.
- [239] S. R. Blaszkowski, M. A. C. Nascimento, R. A. van Santen, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 3463.
- [240] B. A. Williams, S. M. Babitz, J. T. Miller, R. Q. Snurr, H. H. Kung, *Appl. Catal. A* 177 (1999) 161.
- [241] J. L. Lemaître, P. G. Menon, F. Delannay: Characterization of Heterogeneous Catalysts (F. Delannay, Ed.); Marcel Dekker, Inc., New York, USA, 1984; Ch. 7.
- [242] S. H. Park, M. S. Tzou, W. M. H. Sachtler, *Appl. Catal.* 24 (1986) 85.
- [243] J.-K. Lee, H.-K. Rhee, *Catal. Today* 38 (1997) 235.
- [244] S. Yuvaraj, T.-H. Chang, C.-T. Yeh, *J. Catal.* 221 (2004) 466.
- [245] B. Wen, Q. Sun, W. M. H. Sachtler, *J. Catal.* 204 (2001) 314.
- [246] J. Zheng, J.-L. Dong, Q.-H. Xu, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 84 (1994) 1641.
- [247] C. Jiménez, F. J. Romero, R. Roldán, J. M. Marinas, J. P. Gómez, *Appl. Catal. A* 249 (2003) 175.
- [248] M. S. Tzou, H. J. Jiang, W. M. H. Sachtler, *React. Kinet. Catal. Lett.* 35 (1987) 207.
- [249] M. S. Tzou, B. K. Teo, W. M. H. Sachtler, *J. Catal.* 113 (1988) 220.
- [250] J. Sárkány, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 5251.
- [251] G. Bergeret, P. Gallezot, B. Imelik, *J. Phys. Chem.* 85 (1981) 411.
- [252] B. A. Lerner, B. T. Carvill, W. M. H. Sachtler, *J. Mol. Catal.* 77 (1992) 99.
- [253] A. Henglein, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 99 (1995) 903.
- [254] J. Sárkány, W. M. H. Sachtler, *Zeolites* 14 (1994) 7.
- [255] P. A. Jacobs, J. B. Uytterhoeven, H. K. Beyer, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.1*, 73 (1977) 1755.
- [256] P. Canizares, A. de Lucas, F. Dorado, J. Aguirre, *Micropor. Mesopor. Mater.* 42 (2001) 245.
- [257] T. Beutel, J. Sárkány, G.-D. Lei, J. Y. Yan, W. M. H. Sachtler, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 845.
- [258] A. I. Serykh, V. B. Kazansky, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6 (2004) 5250.
- [259] M. E. Franke, U. Simon, F. Roessner, U. Roland, *Appl. Catal. A* 202 (2000) 179.

- [260] E. S. Shpiro, G. J. Tuleuova, V. I. Zaikovskii, O. P. Tkachenko, T. V. Vasina, O. V. Bragin, Kh. M. Minachev, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 46 (1989) 143.
- [261] E. S. Shpiro, D. P. Shevchenko, O.P. Tkachenko, R. V. Dmitriev, *Appl. Catal. A* 107 (1994) 147.
- [262] A. Yu. Stakheev, L. M. Kustov, *Appl. Catal. A* 188 (1999) 3.
- [263] A. L. Yakovlev, K. M. Neyman, G. M. Zhidomirov, N. Rösch, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 3482.
- [264] M. Suzuki, K. Tsutsumi, H. Takahashi, *Zeolites* 2 (1982) 185.
- [265] H. T. Wang, Y. W. Chen, J. G. Goodwin, *Zeolites* 4 (1984) 56.
- [266] K. Chakarova, M. Mihaylov, K. Hadjiivanov, *Micropor. Mesopor. Mater.* 81 (2005) 305.
- [267] K. Chakarova, M. Mihaylov, K. Hadjiivanov, *Catal. Commun.* 6 (2005) 466.
- [268] H. Bischoff, N. I. Jaeger, G. Schulz-Ekloff, L. Kubelkova, *J. Mol. Catal.* 80 (1993) 95.
- [269] O. P. Tkachenko, E. S. Shpiro, N. I. Jaeger, R. Lamber, G. Schulz-Ekloff, H. Landmesser, *Catal. Lett.* 23 (1994) 251.
- [270] M. Mihaylov, K. Chakarova, K. Hadjiivanov, O. Marie, M. Daturi, *Langmuir* 21(25) (2005) 11821.
- [271] A. Yu. Stakheev, E. S. Shpiro, O. P. Tkachenko, N. I. Jaeger, G. Schulz-Ekloff, *J. Catal.* 169 (1997) 382.
- [272] J. Novakova, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 2704.
- [273] P. Hollins, *Surf. Sci. Rep.* 16 (1992) 51.
- [274] P. Kubanek, H.-W. Schmidt, B. Spliethoff, F. Schüth, *Micropor. Mesopor. Mater.* 77 (2005) 89.
- [275] M. Primet, J. M. Basset, M. V. Mathieu, M. Prettre, *J. Catal.* 29 (1973) 213.
- [276] M. Primet, *J. Catal.* 88 (1984) 273.
- [277] Y. Barshad, X. Zhou, E. Gulari, *J. Catal.* 94 (1985) 128.
- [278] J. A. Anderson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 88(8) (1992) 1197.
- [279] V. M. Akhmedov, S. H. Al-Khowaiter, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 49 (2007) 33.
- [280] 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, p. 461.
- [281] L. Gutierrez, E. A. Lombardo, *Appl. Catal. A* 360 (2009) 107.
- [282] J. A. Z. Pieterse, R. W. van den Brink, S. Booneveld, F. A. de Bruijn, *Appl. Catal. B* 46 (2003) 239.
- [283] M. M. Yung, E. M. Holmgreen, U. S. Ozkan, *J. Catal.* 247 (2007) 356.
- [284] H. Wang, J. Wang, Z. Wu, Y. Liu, *Catal. Lett.* 134 (2010) 295.
- [285] D. B. Lukyanov, G. Sill, J. L. d'Itri, W. K. Hall, *J. Catal.* 153 (1995) 265.
- [286] D. B. Lukyanov, E. A. Lombardo, G. A. Sill, J. L. d'Itri, W. K. Hall, *J. Catal.* 163 (1996) 447.
- [287] K. Hadjiivanov, J. Saussey, J. L. Freysz, J. C. Lavalley, *Catal. Lett.* 52 (1998) 103.
- [288] K. I. Hadjiivanov, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 42 (1-2) (2000) 71.
- [289] K. Hadjiivanov, B. Tsyntsarski, T. Nikolova, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 4521.
- [290] E. Ivanova, K. Hadjiivanov, D. Klissurski, M. Bevilacqua, T. Armaroli, G. Busca, *Micropor. Mesopor. Mater.* 46 (2001) 299.
- [291] K. Hadjiivanov, E. Ivanova, M. Daturi, J. Saussey, J.-C. Lavalley, *Chem. Phys. Lett.* 370 (2003) 712.
- [292] K. Gora-Marek, B. Gil, M. Sliwa, J. Datka, *Appl. Catal. A* 330 (2007) 33.
- [293] K. Gora-Marek, *Top. Catal.* 52 (2009) 1023.
- [294] T. Weingand, S. Kuba, K. Hadjiivanov, H. Knözinger, *J. Catal.* 209 (2002) 539.
- [295] J. Dedeczek, B. Wichterlova, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 1462.
- [296] T. Kanougi, K. Furukawa, M. Yamadaya, Y. Oumi, M. Kubo, A. Stirling, A. Fahmi, A. Miyamoto, *Appl. Surf. Sci.* 119 (1997) 103.
- [297] J. J. Kim, C. W. Kim, N. H. Heo, W. T. Lim, K. Seff, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 15741.
- [298] V. Indovina, M. C. Campa, D. Pietrogiacomini, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 5093.
- [299] P. Pietrzyk, C. Dujardin, K. Góra-Marek, P. Granger, Z. Sojka, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 2203.
- [300] J. Dedeczek, D. Kaucky, B. Wichterlova, *Top. Catal.* 18 (2002) 283.
- [301] J. Dedeczek, D. Kaucky, B. Wichterlova, *Micropor. Mesopor. Mater.* 35-36 (2000) 483.
- [302] A. J. Desai, V. I. Kovalchuk, E. A. Lombardo, J. L. d'Itri, *J. Catal.* 184 (1999) 396.
- [303] F. G. Requejo, J. M. Ramallo-López, E. J. Ledesma, E. E. Miró, L. B. Pierella, *Catal. Today* 54 (1999) 553.
- [304] B. Mirkelamoglu, U. S. Ozkan, *Appl. Catal. B* 96 (2010) 421.
- [305] E. M. Holmgreen, M. M. Yung, U. S. Ozkan, *Appl. Catal. B* 74 (2007) 73.
- [306] A. Yu. Stakheev, C. W. Lee, S. J. Park, P. J. Chong, *Appl. Catal. B* 9 (1996) 65.

A disszertáció alapjául szolgáló közlemények:

- [D1] 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.
- [D2] R. M. Mihályi, K. Lázár, M. Kollár, F. Lónyi, G. Pál-Borbély, Á. Szegedi, *Micropor. Mesopor. Mater.* 110 (2008) 51-63.
- [D3] R. M. Mihályi, F. Lónyi, H. K. Beyer, Á. Szegedi, M. Kollár, G. Pál-Borbély, J. Valyon, *J. Mol. Catal. A* 367 (2013) 77-88.
- [D4] F. Lónyi, J. Valyon, *Micropor. Mesopor. Mater.* 47 (2001) 293-301.
- [D5] F. Lónyi, A. Kovács, J. Valyon, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 1711-1721.
- [D6] F. Lónyi, J. Valyon, G. Pál-Borbély, *Micropor. Mesopor. Mater.* 66 (2003) 273-282.
- [D7] A. Kovács, J. Valyon, F. Lónyi, Proc. of the 8th Pannonian Intern. Symposium on Catalysis (Ed.: I. Pálinkó), Hungarian Zeolite Association, Szeged, Hungary, 2006. p. 161-166.
- [D8] F. Lónyi, J. Valyon, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 174 (2008) 873-876.
- [D9] Gy. Onyestyák, F. Lónyi, J. Valyon, *J. Therm. Anal. Calorimetry* 79 (2005) 561-565.
- [D10] J. Valyon, J. Engelhardt, F. Lónyi, Zs. Sándor, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 125 (1999) 375-382.
- [D11] F. Lónyi, A. Kovács, Á. Szegedi, J. Valyon, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 10527-10540.
- [D12] F. Lónyi, A. Kovács, J. Valyon, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 158 (2005) 869-876.
- [D13] J. Valyon, J. Engelhardt, F. Lónyi, *React. Kinet. Catal. Lett.* 64 (1998) 177-184.
- [D14] J. Valyon, J. Engelhardt, F. Lónyi, D. Kalló, Á. Gömöry, *Appl. Catal. A* 229 (2002) 135-146.
- [D15] H. Solt, F. Lónyi, R. M. Mihályi, J. Valyon, L. B. Gutierrez, E. E. Miro, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 19423-19430.
- [D16] F. Lónyi, H. E. Solt, Z. Pászti, J. Valyon, *Appl. Catal. B* 150-151 (2014) 218-229.
- [D17] F. Lónyi, H. E. Solt, J. Valyon, A. Boix, L. B. Gutierrez, *Appl. Catal. B* 117 (2012) 212-223.
- [D18] L. Gutierrez, A. Boix, H. Decolatti, H. Solt, F. Lónyi, E. Miró, *Micropor. Mesopor. Mater.* 163 (2012) 307-320.
- [D19] F. Lónyi, H. E. Solt, J. Valyon, H. Decolatti, L. B. Gutierrez, E. Miró, *Appl. Catal. B* 100 (2010) 133-142.
- [D20] F. Lónyi, J. Valyon, L. Gutierrez, M. A. Ulla, E. A. Lombardo, *Appl. Catal. B* 73 (2007) 1-10.
- [D21] M. A. Ulla, L. Gutierrez, E. A. Lombardo, F. Lónyi, J. Valyon, *Appl. Catal. A* 277 (2004) 227-237.
- [D22] F. Lónyi, H. E. Solt, J. Valyon, A. Boix, L. B. Gutierrez, *J. Mol. Catal. A* 345 (2011) 75-80.
- [D23] H. Decolatti, H. Solt, F. Lónyi, J. Valyon, E. Miró, L. Gutierrez, *Catal. Today* 172 (2011) 124-131.
- [D24] L. Gutierrez, M. A. Ulla, E. A. Lombardo, A. Kovács, F. Lónyi, J. Valyon, *Appl. Catal. A* 292 (2005) 154-161.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Hálás köszönetemet fejezem ki mindazoknak, akik az Akadémiai Doktori értekezésem elkészüléséhez jelentős segítséget nyújtottak:

Valyon József, a kémiai tudományok doktora,

Kalló Dénes, a kémiai tudományok doktora,

Engelhardt József, a kémiai tudományok kandidátusa,

Solt Hanna, PhD.

Köszönettel tartozom továbbá mindazon kedves kollégának az MTA TTK Agyag- és Környezetkémiai Intézet Környezetkémiai Kutatócsoportjában és a kutatócsoportunkkal együttműködő külföldi kutatóintézetekben, akik valamilyen módon hozzájárultak a dolgozat anyagának összegyűjtéséhez és feldolgozásához.

Budapest, 2016. Február 25.

Lónyi Ferenc