

N₂ és O₂ adszorpció zeolit adszorbenseken

Az N₂ és az O₂ adszorpcióját szintetikus és természetes mordeniten tanulmányoztuk, továbbá 4A, 5A és 13X szintetikus molekulaszitán [1, 2]. Az adszorpció dinamikáját frekvencia válasz sebesség spektrumok felvételével jellemeztük 133 Pa adszorptívum nyomásnál 195 és 298 K hőmérsékleten. Megállapítottuk, hogy porszerű anyagokban (<0,063 μm szitafrakció) az adszorpció sebességét magának az adszorpciós lépésnek a sebessége határozza meg. Kivételt képez a 4A molekulaszita, melyben a mikropórusokban lejátszódó lassú diffúziós anyagtranszport válik a szorpciós folyamat sebesség meghatározó lépésévé. Nagyobb szemcsékben (~1,4-2,0 mm-es szitafrakció) a makro- és mezopórusos diffúzió sebessége szab határt a szorpciós anyagtranszport sebességének. Hasonló kísérleti körülmények között az O₂ molekulák anyagtranszportja mindig gyorsabb volt, mint a nitrogéné.

A homonukleáris kétatomos molekulák, mint például az N₂ és az O₂ molekula, infravörös spektroszkópiai szempontból inaktív. Adszorbeált állapotban viszont az adszorpciós kölcsönhatás következtében csökken a molekula szimmetriája, és a molekula aktiválódik az infravörös spektroszkópiai vizsgálathoz. Az adszorbeált N₂ és O₂ infravörös spektrumát Diffúz Reflektancia Infravörös Fourier Transzformációs Spektroszkópiai (Diffuse Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy = DRIFTS) módszerrel 1-7 bar és 298—393 K között mértük. A gázfázisú molekulák vegyértékrezgéséhez rendelhető Raman frekvenciával összevetve az N₂ abszorpciós sávja általában magasabb, az O₂ abszorpciós sávja általában alacsonyabb frekvenciánál jelent meg. Az Na-mordeniten adszorbeált nitrogén spektrumán mindkét irányban találtunk a Raman frekvenciához képest eltolódott ν_{NN} sávot. A magasabb frekvenciájú sávot azokhoz az adszorbeált nitrogén molekulákhoz rendeltük, melyek hosszanti tengelye párhuzamos az adszorpciós hely környezetében kialakuló elektromos mező irányával. A kisebb frekvenciájú sávot az ettől az iránytól elhajló molekuláknak tulajdonítjuk. Utóbbi molekulaorientáció egy lehetséges okaként feltételeztük, hogy a molekula olyan adszorpciós helyekhez is kötődik melyek környezetében a rendelkezésre álló szűk tér nem teszi lehetővé a molekula számára az elektromos mező irányával párhuzamos beállást.

Amennyiben az adszorbens energetikailag homogén, a vegyértékrezgéséhez tartozó abszorpciós sáv alatti terület, az integrált abszorpciós koefficiens, az adszorpciós helyek borítottságával arányos. DRIFT spektroszkópiai módszerrel az 5A molekula szitára meghatároztuk az N₂ és O₂ molekulák adszorpciós izoszteráit, azaz az integrált abszorbancia vs. hőmérséklet függvényeket, és a Clausius-Clapeyron egyenlet alapján kiszámítottuk Q_a az izoszter adszorpciós hőt. Oxigénadszorpcióra hozzávetőleg 10,1 kJ/mol, nitrogénadszorpcióra 23,5 kJ/mol adszorpciós hőt kaptunk.

Fenti, OTKA által támogatott N₂ és O₂ adszorpciós kutatás eredményeire alapozva vállalkozhattunk arra, hogy a nyomásváltó adszorpciós gázseparáció (Pressure Swing Adsorption=PSA) elvén működő, saját fejlesztésű berendezést tervezzünk és építsük oxigénben dús gáz előállítására. A PSA oxigén generátort Európai Unió FP6 pályázatok résztvevőjeként olyan technológiák fejlesztésénél hasznosítottuk, melyeknél a levegőnél nagyobb oxigénkoncentrációjú gáz alkalmazása előnyöket ígért. Nevezetesen, 2001 és 2004 között a PSA oxigén generátor fejlesztése része volt „A szennyvíztisztítóban keletkező aktív iszap membrános szeparációjának javítása, a biológiai szennyvíz tisztítás hatékonyságának javítása” című, „A biológiai szennyvíz tisztítás hatékonyságát növelő új műszaki megoldások és új szennyvíz tisztítási adalékanyagok kidolgozása” című, valamint az „Alacsony fűtőértékű gázok oxigéntartalmának növelése a gázok hasznosításához elektromos és hőenergia termelő egységekben” című FP6 projektek szerinti munkáinknak. A szennyvíztisztítási témáknál az oxigénben dúsított gázt a szennyvíz „levegőztetésére” használtuk. A vízben oldott oxigén koncentrációjának növelésével ugyanis gyorsítani lehet a

szerves vízszennyezők biológiai lebomlását. Az éghető komponensekben szegény gázok meggyújtása és elégetése levegőben gyakran nem lehetséges. A kézenfekvő megoldás a gáz dúsítása éghető komponensekben. A harmadikként említett EU FP6 projekt egy alternatív megoldásra vonatkozott, melynél az éghető komponensekre „híg” gázelegy égetését gázmotorban a levegőnél nitrogénben szegényebb és oxigénben gazdagabb elegyben valósítottuk meg.

Az FP6 projektek természetesen nem tartoznak az OTKA által támogatott alapkutatói munkához, csak az alapkutatói munka hasznosulásának bemutatása céljából tettem róluk említést.

H- és Pt/H-zeolit katalizátorok aktív alakulatai

A H- és a Pt/H-zeolitok a petrokémiai ipar fontos alkánkonverziós (elsősorban krakkolási és izomerizációs) illetve hidrokonzverziós (elsősorban hidroizomerizációs) katalizátorai. Noha a kutatók évtizedek óta gyakorlati jelentőségüknek megfelelő tudományos figyelmet szentelnek a H- és a Pt,H-zeolit katalizátor rendszereknek, az aktív alakulatok szerkezetére és hatásmechanizmusára, azaz az alkán, illetve a hidrogén és az alkán együttes aktiválódásának módjára, a mai napig sincs általánosan elfogadott képünk. Savas és fémes funkciós csoportokat tartalmazó katalizátorok megismerését célzó jelen kutatói programunkban vizsgáltuk a zeolitok savas alakulatait, a hordozott platina elektronállapotát, a kétféle aktív alakulat kölcsönhatását és együttműködését alkánátalakulási reakciókban [3-9].

Vizsgálataink egyik kiemelt fontosságú módszere, OTKA pályázatunk tartalmával összhangban, a DRIFTS spektroszkópiai módszer volt. Felismertük, hogy az alkáli és alkáliföldfém zeolitok jellemzésében alkalmazott nagynyomású nitrogénadszorpciós DRIFTS vizsgálatok előnyösen alkalmazhatók zeolitok savas alakulatainak jellemzésére, a Brønsted sav hidroxilcsoportok úgynevezett belső (intrinsic) sáverősség szerinti megkülönböztetésére. Amennyiben egy gyenge bázis adszorbátum molekula kölcsönhatása a savas hely környezetével a szilárd sav hidroxilcsoportja és a bázis között kialakul hidrogénhid kölcsönhatáshoz képest elhanyagolható energiájú, bármely mutatószám, mely alkalmas a kölcsönhatási energia jellemzésére egyértelmű összefüggést mutat a hidroxilcsoport deprotonálási energiájával (DE) és ezáltal a savas hely belső sáverősségével. A nitrogén gyenge, a Brønsted savas OH csoportokon nem protonálódó bázis, melynek kölcsönhatása az OH csoport környezetével hidrogénhidas kötődésének energiájához képest elhanyagolhatóan kicsi. A nitrogén molekulával kölcsönhatásba lépő OH csoportokban az O-H kötés erőssége gyengül és a rezgési spektrumban az O-H vegyértékrezgéshez rendelhető sáv, a ν_{OH} sáv, az alacsonyabb hullámszámok irányába tolódik el, a sáv kiszélesedik és erősebbé válik. A nitrogénadszorpció által kiváltott $\Delta\nu_{OH}$ sáveltolódás annál nagyobb minél nagyobb a hidrogénkötés erőssége, azaz a Brønsted savas OH csoport belső sáverőssége.

Faujazit (FAU) típusú zeolitok, H-Y zeolit, dezaluminált H-Y zeolit és ultra-stabilizált H-Y (USY) zeolit savasságát vizsgáltuk [3]. A zeolitokon 298 K-en 1-9 bar nyomáson nitrogént adszorbeáltattunk és DRIFT spektroszkópiai módszerrel felvettük a zeolit spektrumát. A H-kötéssel kötődő gyenge bázisok, például a nitrogén, adszorpciós kölcsönhatásának infravörös spektroszkópiai vizsgálatához általában 1 bár-nál kisebb nyomást szoktak használni. Ahhoz, hogy a N_2 adszorpciójából a kis nyomáson spektroszkópiailag detektálható borítottságot kapjanak, az adszorpció hőmérsékletét többnyire 100 K körüli hőmérsékletre csökkentik. A nitrogénnyomás növelésével a szobahőmérsékleten és magasabb hőmérsékleteken is sikerül elérnünk a hidroxilcsoportok DRIFTS módszerrel jól detektálható borítottságát. Ezáltal lehetségessé vált, hogy a savasságot a gyakorlati alkalmazások hőmérsékletéhez közelebb álló hőmérsékleteken is vizsgálni tudjuk, mely hőmérsékleteken az adszorbátum kinetikus energiája nagyobb, a

zeolitváz rugalmas deformációja jelentősebb. Az Y zeolit vizsgálatával megállapítottuk, hogy mind az α -, mind a β -üreg hidroxil csoportjai H-kötést létesíthetnek a nitrogénnel. Ennek következtében a FAU zeolitokra jellemző, α -üregben elhelyezkedő OH infravörös abszorpciós sávja (a nagyobb frekvenciájú sáv) és a β -üregben elhelyezkedő OH sávja (a kisebb frekvenciájú sáv) is alacsonyabb hullámszámok felé tolódott el. A 298 K-en meghatározott Δv_{OH} sáveltolódás mindkét sávra kisebb volt, mint amit a fentebb említett alacsony hőmérsékleten mérni szoktak. Ez arra utalhat, hogy a saverősség hőmérsékletfüggő, azaz a zeolit magasabb hőmérsékleten gyengébb sav, mint alacsonyabb hőmérsékleten.

Az Y zeolit dezaluminálása (az adott vizsgálatnál $(NH_4)_2[SiF_6]$ -al) illetve ultra stabilizálása (gőzöléssel) növelte a β -üreg protonjainak hozzáférhetőségét a nitrogén molekulák számára. A β -üreg belsejének jobb hozzáférhetőségét a zeolit dezaluminálás során keletkező szerkezeti hibák okozzák. Az adszorpció által indukált Δv_{OH} sáveltolódás mértéke függetlennek adódott a zeolit alumínium tartalmától. Kivételt képezett a vázon kívüli alumíniumot (Extra Framework Al = EFAl) is tartalmazó USY minta, melyben a hidroxilcsoportok egy hányada erősebb sav volt, mint a többi hidroxilcsoport, mely utóbbiak belső saverőssége megfelelt a többi FAU típusú zeolitminta hidroxilcsoportjai saverősségének.

Az USY zeolit H-Y zeolitokhoz képest megnövekedett saverőssége nem új felismerés. Az EFAl képződmények saverősség növelő hatással vannak mind az α -, mind a β -üreg Brønsted savas hidroxilcsoportjainak egy részére. Azaz, az USY zeolit infravörös spektrumán négy OH sávot tudunk megkülönböztetni: 3625, 3604, 3525 és 3545 cm^{-1} hullámszámmal. A hidroxilcsoportok és az EFAl kölcsönhatása révén a 3604 cm^{-1} -es és a 3545 cm^{-1} -es sávval jellemzett hidroxilcsoportok jöttek létre. Nitrogénnel való kölcsönhatásban a négy hidroxilsáv mellett négy új, eltolódott sáv jelent meg. Természetesen az erősebben savas hidroxilcsoportok v_{OH} sávja nagyobb mértékű eltolódást kellett mutasson. Munkánk említésre méltó eredménye, hogy sikerült az összetartozó sávpárokat azonosítani és a négyféle hidroxilcsoportot saverősség szerint sorba rendezni. A nagyobb, α -üregben található EFAl hatása alatt álló OH csoportok (3604 cm^{-1}) a legerősebben savas csoportok. A β -üreg EFAl hatása alatt álló hidroxilcsoportjai (3545 cm^{-1}), illetve az α -üreg EFAl képződményektől nem befolyásolt OH csoportjai (3625 cm^{-1}) körülbelül azonos saverősségűek, míg a leggyengébb belső saverősségű Brønsted savas OH csoportok a β -üreg EFAl képződményektől nem befolyásolt hidroxilcsoportjai. Az eredmények arra is következtetni engednek, hogy a vázszerkezetében hibás, dezaluminált vagy ultra stabilizált FAU típusú zeolitikatalizátorok katalitikus aktivitásához a β -üreg savas hidroxilcsoportjai is hozzájárulnak.

Mint a fentiekből kitűnik, a nitrogénadszorpciós technika alkalmas a különböző szerkezetű savkatalizátorok belső, Brønsted saverősségének összehasonlítására. Néhány kiválasztott savkatalizátor belső saverősségére a következő sorrendet tudtuk felállítani: H-ZSM-5 \approx H - mordenite \approx H- β >H-USY > SZT \approx HY. Fontos kutatási eredményünknek tartjuk annak kimutatását, hogy a nagy Si/Al aránnyal jellemzett zeolitok belső saverőssége nemcsak az alumínium tartalomtól független, amint az a dezaluminált faujazitokra vonatkozó tanulmányunkból kitűnik [2], hanem a zeolit szerkezettől sem függ jelentősen. A kérdés az, hogy a katalizátorok aktív alakulatainak belső saverőssége (vagy DE-je) mennyiben állítható párhuzamba a zeolitok savkatalizált reakcióban mutatott aktivitásával. Tapasztalati tény, hogy a különböző zeolitikatalizátorok alkánkonverziós aktivitása különböző. A különbözőség eredhet egyszerűen az aktív helyek számának különbözőségéből. A saverősség és az aktivitás párhuzamba állítása tehát csak akkor járul hozzá a katalitikus aktivitás mélyebb okainak megértéséhez, ha az aktivitást is a savas helyek számától független mutatószámmal, például átalakulási számmal (turnover frequency=TOF), vagy a reakció aktív hely számtól független látszólagos aktiválási energiájával (E_{app} = apparent energy of activation) jellemezzük. Szoros

korreláció a saverősségi jellemző és a TOF vagy E_{app} között arra utalna, hogy a zeolit szerkezet másodlagos jelentőségű az aktív helyek saverőssége és száma mellett. Ezzel szemben, a korreláció hiánya a savas hely környezetének, a zeolitok kémiai összetételében és szerkezetében meglévő különbségek jelentőségére hívná fel a figyelmet. A válasz a gyakorlat számára sem közömbös, hiszen kijelölheti a katalizátor fejlesztés irányait.

Vizsgálataink során katalizátorainkat hexánkonverziós aktivitásukkal jellemeztük. A hexánkonverzió mechanizmusa attól függ, hogy a reakció intermedierek (olefinek, karbéniumionok) mennyire borítják az aktív helyeket. Ha a hexán parciális nyomása és az aktív helyek borítottsága kicsi, a hexán konverzió unimolekuláris mechanizmussal játszódik le és a reakció hexánra elsőrendű. A reakciósebesség (r_U) a következő egyenlettel adható meg:

$$r_U = k_U K_A S p_A, \quad (1)$$

mely egyenletben k_U a reakció sebességi állandója, K_A a hexán adszorpciós egyensúlyi állandója, S az aktív helyek száma, p_A pedig a reaktáns hexán parciális nyomása a reakcióelegyben.

Ha az aktív helyek borítottsága nagy, a hexánkonverzió bimolekuláris mechanizmusa, azaz az átalakulás döntő módon egy aktív felületi intermedier és egy gázfázisból vele kölcsönhatásba lépő molekula reakciójának eredményeként következik be. A reakció sebessége a következő egyenlettel adható meg:

$$r_B = k_B K_A' S' p_A, \quad (2)$$

mely egyenletben k_B a reakció sebességi állandója, K_A' a hexán adszorpciós egyensúlyi állandója az intermedierrel borított aktív helyeken, S' az aktív helyek száma, p_A pedig a reaktáns hexán parciális nyomása a reakcióelegyben.

A $k_U K_A$ szorzat az unimolekuláris reakció látszólagos sebességi állandója. A látszólagos sebességi állandó hőmérsékletfüggéséből az Arrhenius egyenletből a reakció látszólagos aktiválási energiáját ($E_{U,app}$) lehet meghatározni.

$$E_{U,app} = E_{U,int} + \Delta H_A, \quad (3)$$

mely összefüggésben $E_{U,int}$ a reakció valódi aktiválási energiáját, ΔH_A pedig a reaktáns adszorpciós hőjét jelenti. A látszólagos aktiválási energia, $E_{U,app}$ és a belső saverősség között korreláció nem mutatható ki, de jó megfelelés volt tapasztalható $E_{U,int}$ és a reakciótól független módon mért belső saverősség között. Utóbbi eredmények arra utalnak, hogy a nagy Si/Al aránnyal jellemezhető zeolit savkatalizátorok aktivitása sokkal inkább függ a zeolit szerkezetéből fakadó kölcsönhatásoktól, mint katalizátorok utóbbi hatásokat nem tükröző belső saverősségétől.

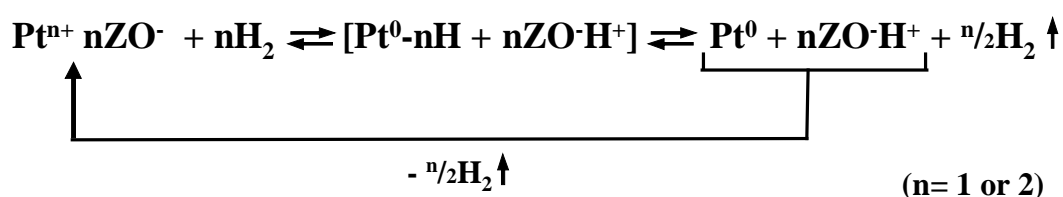
Az OTKA pályázat keretében végzett munka során az ipari gyakorlat alkánkonverziós folyamatainak inkább megfelelő bimolekuláris hexánkonverzió és a belső saverősség összefüggését vizsgáltuk. Megállapítottuk, hogy az egy aktív helyre vonatkozó látszólagos reakciósebességi állandó, $k_B K_A'$, párhuzamosan változik a vizsgált zeolitminták nitrogénadszorpciós DRIFTS módszerrel mért belső saverősségével. Ez azt jelentheti, hogy az aktivált állapotú szénhidrogénnel borított aktív alakulatokon az alkánadszorpció K_A' egyensúlyi állandója kevésbé függ a zeolit szerkezetétől, mint K_A , a közvetlenül a Brønsted sav helyen lejátszódó alkánadszorpció egyensúlyi állandója [4].

A klasszikus elképzelés szerint a bifunkciós katalizátorokban a fém, esetünkben a platina, hidrogénező-dehidrogénező aktivitásával vesz részt az alkánok hidrokonzverziójában,

míg a Brønsted savas helyeken képződik a reakció aktív intermedierje, az alkilkarbénium ion. A kétféle aktív hely gyakorlatilag egymástól függetlenül fejt ki katalitikus hatását. A Pt,H-zeolit katalizátorok szerkezetére vonatkozó legfontosabb tanulmányok közös megállapítása, hogy az aktív katalizátorokban a nagy diszperzitásban jelenlévő platina részecskék (Pt_n^0) és a Brønsted savas alakulatok egymással szoros kölcsönhatásban vannak, amiből a katalizátor kedvező katalitikus tulajdonságai erednek. Az uralkodó elképzelések szerint a savas O-H csoport hidrogénje és a Pt_n^0 kölcsönhatásában az O-H kötés gyengül a platina részecske pedig részleges pozitív töltésre tesz szert ($Pt_n^{\delta+}$). A nitrogénadszorpciós DRIFTS módszer alkalmas lehet az egymásnak megfelelő H- és Pt,H-zeolitok belső savasságának, az O-H kötések erősségének összevetésére, azaz fenti hipotézis igazságtartalmának ellenőrzésére.

H-zeoliton és megfelelő Pt-tartalmú származékain mértük a nitrogénadszorpció által kiváltott Δv_{OH} sáveltolódást. Az eredmények arra utaltak, hogy a minták belső Brønsted sáverőssége független mind a platinatartalomtól, mind a platina oxidációs állapotától. A kísérleti eredmények tehát a Pt/H-zeolitok szerkezetére vonatkozó elképzeléseket nem támasztják alá. A munka nem várt felismerése, hogy a viszonylag nagy Pt-tartalmú (>1,5 tömeg %) hidrogénnel redukált Pt,H-mordeniten egy, az adszorbeált nitrogénnek tulajdonítható, sáv jelent meg $2232-2245\text{ cm}^{-1}$ hullámszámnál, mely sáv a kisebb platina tartalmú redukált zeolitminták spektrumából hiányzott. A sávot a viszonylag nagy, de röntgendiffrakciós vizsgálattal még ki nem mutatható méretű, Pt klaszterek felületén adszorbeálódott nitrogénmolekula v_{NN} vegyértékrezgéséhez rendeltük. A platina klaszter képződést CO kemisorpciós infravörös spektroszkópiai vizsgálataink eredményei is alátámasztják, nevezetesen az, hogy azokon a mintákon, melyeken nitrogénből a $2232-2245\text{ cm}^{-1}$ -nél sávot adó képződmény keletkezett, CO adszorpciókor a lineárisan adszorbeálódott CO (sáv 2055 cm^{-1} -nél) mellett megfigyelhető volt a hídszerkezetben kötődött CO is (sáv 1850 cm^{-1}) [6]. A hídszerkezetű adszorbeált CO képződéséhez egyértelműen több platinaatomos Pt klaszterekre van szükség.

Fenti vizsgálatok eredményei arra utalnak, hogy a Pt/H-zeolit katalizátorok katalitikus hatásmechanizmusát nem „platina-proton addukt” aktív alakulatokat feltételezve kellene leírni. Úgy gondoljuk, hogy az OTKA projekt keretében végzett hőmérséklet-programozott redukciós (TPR) vizsgálataink olyan kutatási irányba indítottak el minket, mely közelebb vitt a Pt/H-zeolitok aktív alakulatainak pontosabb megismeréséhez és a bifunkciós zeolitikatalizátorok hatásmechanizmusának megértéséhez [9]. Vizsgálataink egyik meglepő felismerése az volt, hogy a hidrogénben redukált Pt/H-mordeniten vagy Pt/H- β zeolitban a redukálódott platinaatomok egy jelentős hányada a redukálódás hőmérsékletén, és annál sokkal alacsonyabb hőmérsékleteken is, visszaoxidálódott, ha a redukált katalizátorról a hidrogént leszívattuk, vagy a katalizátort inert gázzal öblítettük. Mivel más oxidálószer, mint a zeolit hidroxilcsoportjai nem volt jelen a rendszerben, úgy gondoljuk, hogy a platina a savas hidroxilcsoportok protonjai oxidálhatták. Ez azért meglepő, mert a platina és a platina kationok rendszerének standard elektród potenciálja sokkal pozitívabb ($E_0 = 1,2\text{ V}$), mint a H_2/H^+ ($E_0 = 0,0\text{ V}$) rendszeré. Hogy ez mégis megtörténhetett, annak az lehet az oka, hogy a zeolitvázhoz kötött nanoméretű vagy atomos fémre és a zeolitok hidroxilcsoportjaira az oldatokra és a makroszkopikus fázisokra érvényes termodinamikai törvényszerűségek nem érvényesek, közvetlenül nem alkalmazhatók. A hidrogénes redukálás és a visszaoxidálódás folyamatait a következő sémával szemléltetjük:



1. séma.

Kísérleti eredményeink fenti séma folyamatait látszanak alátámasztani. A hidrogénes redukció közti terméke a hidrogén heterolitikus disszociációjával képződő $\text{Pt}^0\text{-nH}$ (vagy az ezzel egyenértékű $\text{Pt}^{n+}\text{nH}^-$ képződmény) és az azzal együtt a zeoliton keletkező savas OH csoport. Az adszorbeált hidrogén a közti termékből kétféle módon deszorbeálódhat: (i) proton és hidridion rekombinációjával (a sémában balra), amikor is a platina eredeti oxidált állapota áll helyre, vagy (ii) a platinához kötött hidrogénatomok rekombinációjával (a sémában jobbra), amikor zero oxidációs állapotú Pt atomok keletkeznek. Az (i) esetben a platinára nézve kétszer annyi hidrogén deszorbeálódik, mint (ii) esetben és a heterolitikus disszociatív adszorpcióban keletkezett hidroxilcsoport megszűnik létezni. Az (ii) esetben heterolitikus disszociatív adszorpcióban keletkezett hidroxilcsoport csak akkor szűnik meg létezni, ha további hidrogéndeszorpció játszódik le a Pt^0 oxidálódása közben (1. séma, alsó nyíl).

Észre kell venni, hogy hidrogén atmoszférában a $\text{Pt}^{n+} \text{n(ZO)}^-$ és a $\text{Pt}^0/\text{n(ZOH)}$ rendszerek nH_2 (heterolitikus) illetve n/2 H_2 (homolitikus) adszorpciója után azonosak. Véleményünk szerint a működő Pt/zeolit katalizátorok aktív alakulatait, vagy legalábbis az aktív alakulatok alkán hidroizomerizációs aktivitás szempontjából meghatározó hányadát, mint 1. séma közti termékét lehet leírni, és mint olyan helyeket melyekben a közti termék protonját a reakció intermedierje a karbénium ion helyettesíti. A karbéniumion átalakulás után hidridtranszfer reakcióban izeoalkánként távozhat a felületről. A hidridtranszfer lejátszódhat gázfázisból érkező szénhidrogén molekulával, de nagyobb a valószínűsége, hogy a közeli, platinához kötött hidrogénnel megy végbe $[\text{Pt}^{n+} \text{n(ZO)}^-]$ képződmények kialakulása mellett. Az alkán aktiválódása történhet $[\text{Pt}^{n+}\text{nH}^- \text{nZO}^- \text{H}^+]$ képződményen a Haag-Dessau mechanizmussal (alkánprotonálódás és karbéniumion képződés H_2 vagy alkán lehasadással), de nem zárható ki az sem, hogy az alkán a $[\text{Pt}^{n+} \text{n(ZO)}^-]$ képződményeken heterolitikus disszociációval aktiválódik. Mindkét folyamat $[\text{Pt}^{n+}\text{nH}^- \text{nZO}^- (\text{C}_n\text{H}_{2n+1})^+]$ típusú, aktivált felületi intermedierre vezet.

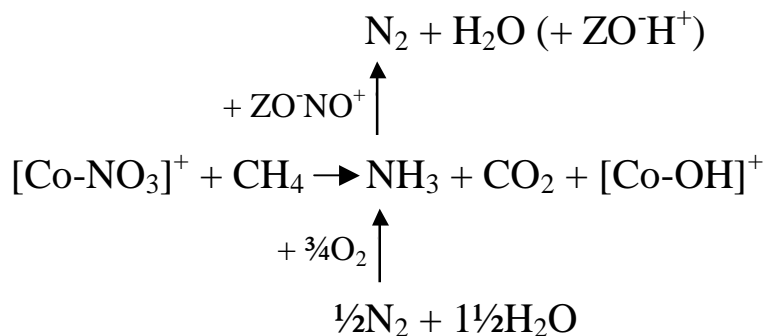
A Pt/zeolitokat TPR és hexán hidroizomerizációs kísérletek mellett más módszerekkel is tanulmányoztuk. Ezek között a CO adszorpció DRIFTS vizsgálatát említjük meg. Az adszorbeált CO elektronállapota és rezgési spektruma függ az adszorpció hely platina atomok oxidációs állapotától. A CO kemisorpció vizsgálatok alátámasztani látszanak, hogy a hidrogén leszívása után a hidrogénnel redukált Pt/zeolitokban oxidált állapotú Pt-ionok, valószínűsíthetően Pt^+ ionok jelennek meg. A CO sávok azonosításához izotóposan jelzett szén-monoxid adszorpciójának infravörös spektroszkópiai vizsgálatát terveztük. A jelzett CO beszerzését és az izotópos munkát az OTKA támogatás kényszerű csökkenése miatt, illetve amiatt is, mert időközben sáv asszignációs problémáink megoldását segítő CO-val és jelzett CO-val végzett infravörös spektroszkópiai vizsgálati eredményeket összegző publikációk jelentek meg [Mihaylov M, Chakarova K, Hadjiivanov K, Marie O, Daturi M, Langmuir 21(25) (2005) 11821-11828; Chakarova K, Mihaylov M, Hadjiivanov K, Catal. Comm. 6(2005) 466-471], elhagytuk.

Katalitikus NO redukció

Az NO_x metános szelektív katalitikus redukálását ($\text{NO}_x\text{-SCR}$ metánnal) tanulmányoztuk Co/H- és PtCo/H-zeolit katalizátorokon [10-12]. A kutatás célja a katalizátorok hatásmechanizmusának megértése volt. A hatásmechanizmus megértése a katalizátor szerkezetének mélyreható megismerését tételezi fel, valamint azt, hogy összefüggést találunk a katalizátor szerkezet és a katalitikus aktivitás és szelektivitás között. A katalizátorokról régóta ismert volt, hogy aktív alakulatai Co^{2+} vagy $(\text{CoOH})^+$ ionok, melyek aktivitására a Pt jelenléte promoveáló hatással van. Ami nem volt ismert, az a kationok elhelyezkedése a mordenit csatornarendszerében, a Pt hatásmechanizmusa, a katalizátor fáradásának oka, és a reakció felületi intermedierjeinek természete.

A katalizátorokat Na-mordenitből kiindulva $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ oldatos, vagy egymást követő $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ és $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ oldatos ioncserével állítottuk elő. A katalizátorokat hőmérséklet- programozott redukciós (TPR), NO deszorpciós vizsgálatoknak vetettük alá és a metános NO_x reakcióban teszteltük. Mértük a katalizátorok alacsony hőmérsékletű N_2 adszorpciós kapacitását, felvettük röntgendiffraktogramjukat és Raman spektrumaikat friss és reakcióban inaktíválódott állapotukban. A kationok elhelyezkedésére a zeolitrácsban, az aktív alakulatok katalizátorfáradásra vezető átalakulásának folyamataira az NO_x -SCR reakció hidrotermális körülményei között (a reakcióban víz is keletkezik) a katalizátorok nitrogén- és piridinadszorpciójának infravörös spektroszkópiai vizsgálati eredményeiből következtettünk. Megállapítottuk, hogy a fáradás oka nem lehet sem a mordenit szerkezeti károsodása, sem pedig jelentős mértékű inaktív Co_3O_4 képződés. Az adszorbeált piridin infravörös spektruma arra mutattak, hogy a friss katalizátorok erős Brønsted és Lewis savak. A Brønsted savasságot a mordenit hídszerkezetben lévő hidroxilcsoportjaihoz rendelhetjük, mely OH csoportok a víz kobalt ionok elektrosztatikus terében lejátszódó heterolitikus disszociációjából származnak $[(\text{ZO}^-)_2 \text{Co}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZO}^- \text{H}^+ + \text{ZO}^- (\text{CoOH})^+]$. Megfigyeltük, hogy a katalitikus reakció során mind a Brønsted-, mind a Lewis savasság jelentősen csökken. A savasság csökkenését azzal értelmeztük, hogy a Co^{2+} ionok olyan zeolitrács pozíciókba vándorolnak, ahol a Lewis sav kationok piridin számára már nem elérhetők. A Brønsted savasság csökkenésének oka, hogy ezekben a rácspozíciókban a Co^{2+} pozitív töltését már tisztán a vázoxigén atomok negatív töltése egyenlíti ki. A nagy nyomású nitrogénadszorpciós DRIFTS vizsgálatok és a H_2 -TPR vizsgálatok eredményei alátámasztották, hogy a katalizátor dezaktiválódása a kationok migrációjával lehet kapcsolatban.

A metános NO_x -SCR reakciót fent említett katalizátorokon és H-mordeniten operando DRIFTS –MS módszerrel vizsgáltuk. Kísérleteket végeztünk oxigénnel a CH_4/NO reakcióelegyben és oxigén nélkül is [12]. A Co-tartalmú katalizátorok aktívabbak voltak, mint a szintén katalitikus aktivitást mutató H-mordenit. Legfontosabb felületi intermedierként valamennyi vizsgált katalizátoron a nitrozóniumiont (NO^+) és az adszorbeált ammóniát (NH_3 és NH_4^+) mutattuk ki. Az NO^+ és az NH_4^+ rácstöltést kompenzáló kationok. Az NH_3 a Lewis savas helyekhez koordinálódik, míg az NH_4^+ az ammónia protonálódásával képződik a Brønsted savas helyeken. A kétféle nitrogéntartalmú képződmény reakciójában keletkezik az N_2 . Kimutattuk, hogy az ammónia képződése az NO nitrogénné redukálódásának sebesség-meghatározó lépése. Ha O_2 is volt a reakcióelegyben, akkor az versengett az NO -val a metán és a felületi átmeneti termék ammónia oxidálásában. A reakció állandósult állapotában, a versengés eredményeként a felületi ammónia koncentráció és az NO konverziója N_2 -vé csökkent. A Co- és a Co,Pt-mordenit katalizátorokon a reakció más reakcióutakon is lejátszódott. A kobalt elősegítette a felületi nitrát (NO_3^-) képződést. Felületi nitril (CN) és izocianát (NCO) ugyancsak kimutatható volt. A felületi NO_3^- -t a metán gyors reakcióban ammóniává redukálta - elősegítve ezáltal az NO nitrogénné konvertálódását. Utóbbi folyamatokat a 2. sémában foglaljuk össze.



2. séma.

Nitrogén keletkezhet CN és NCO intermediereken keresztül is, de utóbbi reakcióút részesedése nitrogénképződésben csekély.

Közlemények

1. Valyon J, Lónyi F, Onyestyák Gy, Papp J: DRIFT and FR spectroscopic investigation of N₂ and O₂ adsorption on zeolites. *Micropor. Mesopor. Mater.* 61 (2003) 147-158.
2. Valyon J, Onyestyák Gy, Rees LVC: Adsorption and diffusion of nitrogen and oxygen in natural mordenites. pp. 2078-2085, in: *Proc. 14th International Zeolite Conf, Cape Town, 2004.*
3. Lónyi F, Kovács A, Valyon J, Pál-Borbély G: A DRIFT spectroscopic study of the N₂ adsorption and acidity of H-faujasites. *Micropor Mesopor Mater.* 66 (2003) 273-282.
4. Lónyi F, Kovács A, Valyon J: Hexane Isomerization and cracking activity and intrinsic acidity of H-zeolites and sulfated-zirconia-titania. *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 1711-1721.
5. Kovács A, Lónyi F, Valyon J: Catalytic and DRIFT spectroscopic investigation of Pt/H-mordenite isomerization catalyst. pp. 161-166 in: Pálkó I. (ed.) *Proc. of the 8th Pannonian International Catalysis Symposium, Szeged, Hungary, 12-16 September, 2006.*
6. Lónyi F, Kovács A, Valyon J: A DRIFT spectroscopic study of the N₂ adsorption and acidic properties of H- and Pt/H-zeolites. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 158 (2005) 869-876.
7. Lónyi F, Valyon J: Szilárd savak Brönsted savasságának vizsgálata. pp. 293-295 in: Majdik K; (Szerk.) IX. Nemzetközi Vegyészkonferencia, Erdélyi Magyar Műszaki Tudományos Társaság, Kolozsvár, 2003.
8. Kovács A, Valyon J: A hexán átalakulása H- és Pt/H-mordenit katalizátoron. pp. 237-242 in: Majdik K; (Szerk.) X. Nemzetközi Vegyészkonferencia, Erdélyi Magyar Műszaki Tudományos Társaság, Kolozsvár, 2004.
9. Lónyi F; Kovács A; Szegedi A, Valyon J: Activation of hydrogen and hexane over Pt,H-zeolite hydroisomerization catalysts. *J. Catal* (közlésre előkészített kézirat), 2007.
10. Ulla MA, Gutierrez L, Lombardo EA, Lónyi F, Valyon J: Catalytic features of Pt,Co-mordenite for the SCR of NO_x monitored by DRIFT spectroscopy using adsorbed N₂ as a probe. *Applied Catalysis A: General* 277(1-2) (2004) 227-237.
11. Gutierrez L, Ulla MA, Lombardo EA, Kovács A, Lónyi F, Valyon J: Study of deactivation of Co- and Pt,Co-mordenite during the SCR of NO_x with CH₄. *Applied Catalysis A: General* 292 (2005) 154-161.
12. Lónyi F, Valyon J, Gutierrez L, Ulla MA, Lombardo EA: The SCR of NO with CH₄ over Co-, Co,Pt-, and H-mordenite catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 73 (2007) 1-10.