

## A 69052 sz. OTKA pályázat (In situ és operando vizsgálatok az NO<sub>x</sub> szelektív katalitikus átalakításában) zárójelentése.

A kutatások elsődleges célja a metánnal végzett szelektív katalitikus NO redukció (NO-SCR) mechanizmusának alaposabb megértése volt abból a célból, hogy a feltárt összefüggések segítségével hatékonyabb (aktívabb és szelektívebb) katalizátor kifejlesztését alapozzuk meg egy környezetvédelmi szempontból rendkívül fontos reakció megvalósításához.

A katalizátor aktív helyeinek, valamint a rajtuk adszorbeálódott képződmények szerkezetének és kötémódjának megismerése közelebb visz a katalitikus mechanizmus megértéséhez. A reakcióban a katalizátor felületén kialakuló aktív és inaktív felületi képződmények azonosításához, ill. a lehetséges reakció utak feltárásához kutatásaink során előnyösen a katalizátor *in situ* vizsgálatára helyeztük a hangsúlyt. Különösen fontos eredményekhez vezetett, amikor a katalizátor működése közbeni *in situ* vizsgálatokat szigorúan gyakorlati reakciókörülmények között *operando* módon végeztük.

A metánnal végzett NO-SCR reakcióban, a redukálószerként használt metán nehéz aktiválhatósága miatt, közismerten csak néhány, elsősorban zeolit hordozóra felvitt fém, mint pl. a Co, In, Ga, Ni, Pt, Pd, valamint ezek együtteseinek mutatnak aktivitást. Vizsgálataink elsősorban az előzetes kísérletek alapján legígéretesebb Co-, In-, és Pd-, valamint Co,In-, és Pd,In-zeolitokra irányultak. Célul tűztük ki az aktív fémkomponens beviteli módjának és a zeolit hordozó szerkezetének katalitikus tulajdonságokra gyakorolt hatásának feltárását is.

A katalitikus kísérletek eredményei azt mutatták, hogy a mordenit (M) vagy ZSM-5 zeolit hordozóba redukzív szilárdfázisú ioncserével (Reductive Solid State Ion Exchange=RSSIE) bevitt indium már 350 °C fölötti hőmérsékleten különösen kedvező katalitikus tulajdonságokat mutat az NO-SCR reakcióban, míg a folyadékfázisú ioncserével bevitt Co és Pd csak magasabb, 450 °C fölötti hőmérsékleten eredményez előbbivel összemérhető aktivitást. Ugyanakkor az indium tartalmú zeolitokat kobalttal, ill. palládiummal módosítva szinergikus hatást, nem várt, jelentős katalitikus aktivitásnövekedést tapasztaltunk. Fontos megjegyezni, hogy a vizsgált katalizátorok kiváló termikus és hidrotermális stabilitást mutattak. Akár több napos vizsgálat után sem mutatkozott aktivitáscsökkenés, s az általunk alkalmazott körülmények között a paraméterváltoztatások (hőmérsékletemelés, térsébség változtatás) hatására sem következtek be irreverzibilis változások a katalizátorok szerkezetében.

A katalizátor aktív helyeinek kialakulására, az NO-SCR reakció körülményei között rajtuk kialakuló aktív felületi képződményekre, valamint az ezekből következő

reakciómechanizmusra vonatkozó legfontosabb eredményeinket az alábbiakban foglaljuk össze. Elsőként az RSSIE folyamatra kidolgozott mechanizmus elképzelésünket ismertetjük, majd az In-zeolitokon lejátszódó NO-SCR mechanizmusára, illetve a Co és Pd promótorok hatásmechanizmusára tett javaslatainkat mutatjuk be.

*a) Katalitikusan aktív indium centrumok kialakulása RSSIE reakcióban*

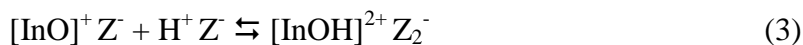
Rámutattunk arra, hogy az RSSIE folyamat, amely során az In aktív centrumként beépül a zeolitba, a szakirodalomban ismertetett mechanizmus elképzelésektől eltérő módon megy végbe. Kimutattuk, hogy a folyamatban a kiindulási  $\text{In}_2\text{O}_3$ -ban a +3-as oxidációs állapotú indium  $\text{In}^+$  kationná redukálódik, és a zeolit Brønsted savas centrumainak ( $\text{H}^+$  ionok) a bevitt indium mennyiségével arányos része  $\text{In}^+$  kationra cserélődik. Eredményeink alapján valószínűsítettük, hogy a folyamat az alábbi (1) és (2) egyenletek szerint megy végbe:



Az első lépésében a kiindulási  $\text{In}_2\text{O}_3$  redukálódik, és InOH köztermék keletkezik. Az InOH a redukzív ioncsere hőmérsékletén illékony, s így könnyen be tud jutni a zeolit pórusaiba, ahol sav-bázis reakcióban a zeolit Brønsted savas centrumaival elreagálva gyors ioncsere eredményez, amely során az  $\text{In}^+$  ionok ioncsere helyzetbe épülnek be a zeolitba. Ez utóbbi reakciónak feltevésünk szerint az NO-SCR reakció során az aktív hely regenerálódásakor is fontos szerepe van (lásd lentebb). Kimutattuk, hogy  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Na-M}$  keverékben Brønsted savas centrumok hiányában redukzív ioncsere nem játszódik le, a zeolit nem tudja stabilizálni az  $\text{In}^+$  ionokat, és a redukció fém indium keletkezéséig halad tovább.

Kísérleteink igazolták, hogy az RSSIE módszerrel előállított indium-zeolitokban az  $\text{In}^+$  kationok  $\text{O}_2$ -vel  $[\text{InO}]^+$  ionokká oxidálhatók, azonban az oxidáció hőmérséklete nagyban függ attól, hogy az  $\text{In}^+$  ionok az adott zeolitban milyen sűrűséggel helyezkednek el. Ez utóbbi elhelyezkedési sűrűség a zeolit váz Si/Al arányától és az ioncsere foktól függ, míg feltehetőleg független a zeolit szerkezettől. Molekuláris oxigénnel a fenti, 4 elektron átmenetet igénylő oxidációs folyamat nagyobb  $\text{In}^+$  sűrűségnél lényegesen könnyebben, már alacsony (<200 °C) hőmérsékleten lejátszódik. Az oxidációban képződő  $[\text{InO}]^+$  kationok  $\text{H}_2$ -vel egy molekula víz képződése közben reverzibilisen visszaalakíthatók  $\text{In}^+$  centrumokká.

Rámutatunk arra, hogy az oxidált mintában az  $[\text{InO}]^+$  kationok a zeolit protonjaival kölcsönhatásba léphetnek:

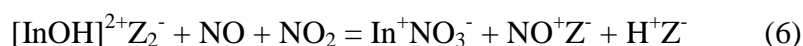
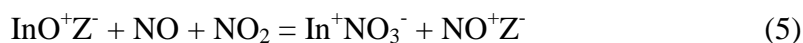
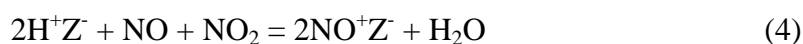


A keletkező  $[\text{InOH}]^{2+}$  centrumok az infravörös spektrumban jellemző  $\nu_{\text{OH}}$  sávot adnak, s  $\text{H}_2$ -vel ugyancsak reverzibilisen  $\text{In}^+$  centrumokká alakíthatók vissza.

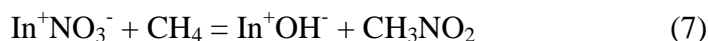
Megállapítottuk, hogy az  $\text{In}^+$  kationok  $\text{O}_2$ -vel való oxidálhatósága jelentősen befolyásolja az NO-SCR reakció mellett lejátszódó káros metánégési reakciót. Eredményeink arra engednek következtetni, hogy az In,H-zeolitok  $\text{CH}_4$ -szelektivitása az ioncsere helyet elfoglaló  $\text{In}^+ / [\text{InO}]^+$  centrumok sűrűségétől függ. Az In,H-ZSM-5 (T-atom/In=102)  $\text{CH}_4$  és  $\text{O}_2$  között lejátszódó káros mellékreakciót még 450 °C fölötti hőmérsékleten is csak kis mértékben katalizálja, míg az indium centrumokat sűrűbben tartalmazó In,H-M (T-atom/In=46) katalizátoron a reakció már 350 °C fölötti hőmérsékleten nagymértékben felgyorsul. Az utóbbi katalizátoron a metánégési mellékreakció a redukálószer  $\text{CH}_4$  elfogyását és így az NO-SCR reakció jelentős lelassulását eredményezi. A metánégési mellékreakcióban mutatott aktivitás és az  $\text{In}^+$  centrumok molekuláris oxigénnel végbemenő oxidálhatósága között tehát összefüggés mutatkozik. Jelenlegi ismereteink szerint ezt annak tulajdonítjuk, hogy a több elektron átmenetét igénylő redox reakciók könnyebben mennek végbe, ha az aktív centrumok nagyobb sűrűségben vannak, azaz egymáshoz közel helyezkednek el a katalizátorban.

#### *b) Aktív felületi képződmények kialakulása és az NO-SCR reakció mechanizmusa In-zeolitokon*

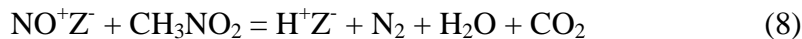
Kimutattuk, hogy In,H-zeolitokon az NO/ $\text{O}_2$  elegyből kétféle reakcióban keletkezik nitrozónium ion ( $\text{NO}^+$ ): egyrészt egy korábban is ismert folyamatban a zeolit Brønsted savas centrumain a (4) egyenlet szerint, másrészt az  $[\text{InO}]^+$  vagy  $[\text{InOH}]^{2+}$  centrumokon az alábbi (5) vagy (6) egyenlet szerint:



Az utóbbi (5) ill. a vele analóg (6) folyamat  $\text{NO}^+$  és  $\text{NO}_3^-$  egyidejű képződésével jár. E két nitrogén tartalmú felületi képződmény közül csak a nitrát képes a metánnal reagálni, az  $\text{NO}^+$  önmagában metánnal nem reagál. Az  $[\text{InO}]^+ / [\text{InOH}]^{2+}$  centrumokon együtt keletkezett  $\text{NO}_3^-$  és  $\text{NO}^+$  mégis együtt fogy az NO-SCR reakcióban. A metán hozzáadásakor ugyanis mindkét képződmény felületi koncentrációja csökken, miközben a szelektív katalitikus reakció termékei ( $\text{N}_2$  és  $\text{CO}_2$ ) keletkeznek. A fenti megfigyelések értelmezésével meg tudtuk állapítani a legvalószínűbb reakciómechanizmust. A metán aktiválódása, amely során aktivált nitrogéntartalmú intermedier, feltételezhetően nitro-metán, keletkezik (ez rendszerint a folyamat sebesség meghatározó lépése). Az átalakulás valószínűleg a következő egyenlet szerint megy végbe:



A reakcióban keletkező nitrometán az irodalomban leggyakrabban feltételezett intermedier. Ugyanakkor a felületi  $\text{NO}^+$  ionok a reakció későbbi szakaszában játszanak szerepet a következő bruttó reakcióegyenletnek megfelelően:



E lépésben tehát a metán és  $\text{NO}_3^-$  reakciójában keletkező aktív köztitermék (feltehetően nitrometán, vagy annak továbbalakulásából származó képződmény) reagál a felületi nitrozónium ionnal  $\text{N}_2$  terméket adva. Ez utóbbi, záró lépésben az  $\text{N}_2$  egy +3 illetve -3 formális oxidációs állapotú nitrogén atomot tartalmazó felületi képződmény reakciójában keletkezik.

A reakcióban aktív centrum pedig az alábbi reakciók lejátszódásával regenerálódik, mely reakciókban a katalitikus ciklus záródik:



Ez utóbbi, (10) egyenlet szerinti oxidációs folyamat NO-val és  $\text{O}_2$ -vel is lejátszódhat, azonban valószínűbb, hogy a rendszerben jelenlévő leghatékonyabb oxidálószerrel, az  $\text{NO}_2$ -vel megy végbe.

A felvázolt mechanizmusból arra következtettünk, hogy a folyamat sebesség meghatározó lépése, amelyben a metán aktiválódik, a felületi nitrát koncentrációjának

növelésével gyorsítható, s ezzel az NO-SCR reakció sebességének is növekednie kell. Ez pedig úgy érhető el, hogy a NO reaktáns  $\text{NO}_2$ -vé oxidációját (NO-COX) elősegítő aktív komponens viszünk be a katalizátorba. A kétfémes, palládium vagy kobalt bevitelével módosított In-zeolitokon végzett vizsgálataink eredményei arra engedtek következtetni, hogy a második fémkomponens (Pd vagy megfelelő formában lévő Co) promóveáló hatása elsősorban éppen abban nyilvánul meg, hogy az NO-COX reakciót gyorsítja (lásd alább).

*c) A palládium és kobalt promóveáló hatása In-zeolitokban*

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

Az In,H-zeolitba bevitt kobalt hatását illetően megállapítottuk, hogy az oldatfázisú ioncserével a zeolitba bevitt kobalt, amely ekkor a zeolitban  $\text{Co}^{2+}$  vagy  $[\text{Co-OH}]^+$  formában ioncsere helyet foglal el, egyáltalán nem fejt ki promóveáló hatást. Ezzel szemben a H-zeolit és Co(II)acetát keverékét héliumáramban melegítve, ún. szilárd fázisú reakcióval a zeolitba bevitt kobalt, amely a zeolit kristallitok felületén kobalt-oxid klaszterek formájában marad vissza, közel 100%-os  $\text{N}_2$  szelektivitás mellett jelentősen megnöveli az NO-SCR aktivitást.

Kísérleteink igazolták, hogy a nitrogén-monoxid szelektív redukciója metánnal két különböző aktív helyet igényel. Az egyik aktív hely felel az NO molekuláris oxigénnel végbemenő oxidálásáért  $\text{NO}_2$ -vé (NO-COX), a másik aktív hely pedig az  $\text{N}_2$  keletkezéséhez vezető reakciót ( $\text{CH}_4/\text{NO-SCR}$ ) katalizálja. Az NO-COX reakciót a Brønsted savas centrumok katalizálják, illetve ennél nagyobb mértékben a promotórként bevitt és jelen levő kobalt-oxid klaszterek, különösen a  $\text{Co}_3\text{O}_4$  összetételűek. Az  $\text{N}_2$  képződési reakciót ioncsere pozícióban elhelyezkedő  $\text{Co}^{2+} / [\text{CoOH}]^+$  vagy  $[\text{InO}]^+ / [\text{InOH}]^{2+}$  centrumok katalizálják. Az NO-COX reakcióban keletkező  $\text{NO}_2$  köztitermék jelenléte előfeltétele az aktív felületi  $\text{NO}_3^- / \text{NO}^+$  alakulatok képződésének a  $\text{Co}^{2+} / [\text{CoOH}]^+$  vagy  $[\text{InO}]^+ / [\text{InOH}]^{2+}$  centrumokon. Kimutattuk, hogy az indiumhoz kötődő nitrát metánnal szemben reaktívabb, mint a kobalthoz kötött nitrát, ami az indium tartalmú katalizátor nagyobb aktivitásában egyértelműen tükröződik.

Kimutattuk, hogy az NO-COX reakció sebessége megnő a kobalt-oxid promótor hatására, és ez megnöveli az indiumhoz kötött felületi nitrát képződésének sebességét is, és végső soron az NO-SCR reakció sebességét. Ez az összefüggés rávilágít arra, hogyan kapcsolódik az NO-COX és a CH<sub>4</sub>/NO-SCR reakció egymáshoz. Fontos hogy a két reakció sebessége megfelelő arányú legyen. Mivel az indiumhoz kötődő nitrát nagyon reaktív metánnal, a kobalt-oxid klaszterek hatására felgyorsult NO-COX reakcióban keletkezett NO<sub>2</sub> gyorsan felhasználódik az N<sub>2</sub> keletkezéséhez vezető reakcióban, és így a bruttó NO-SCR reakció N<sub>2</sub>-szelektivitása magas marad, s NO<sub>2</sub> termék nem jelenik meg jelentős mennyiségben a termékelegyben.

Bemutattuk, hogy az NO-COX és a CH<sub>4</sub>/NO-SCR aktivitásért felelős centrumokat fizikailag el lehet választani, de – főként 400 °C feletti hőmérsékleteken, ahol az NO<sub>2</sub> képződése termodinamikailag korlátozott – hatékonyabban működik a katalizátor, ha a kétféle aktív centrum egymáshoz közel helyezkedik el. A kétféle aktív hely közelsége miatt a kis koncentrációban keletkező NO<sub>2</sub> folyamatosan el tud reagálni az NO-SCR reakcióban, és így az egyensúlyi NO<sub>2</sub> koncentráció nem tud beállni.

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