

SZAKMAI ZÁRÓBESZÁMOLÓ

(T-043521 számú OTKA szerződés, 2003-2006, meghosszabbítva 2007-ig)

Témavezető neve: **Borkó László**

A téma címe: „**Metán aktiválás új módszere: nemes fémmel promoteált Ga/H-ZSM-5 katalizátor alkalmazása N₂O jelenlétében**”

1. A METÁN ÁTALAKÍTÁS LEHETSÉGES IRÁNYAI

A metán, mint a földgáz fő alkotóeleme a legelterjedtebb szerves vegyület a természetben. A metán jelenleg ismert feltárt tartalékai 1.4×10^{14} m³ köbmétert tesznek ki [1]. Ez igen tekintélyes mennyiség, nagyobb része az emberiség energetikai éhségének kielégítésére használandó el. A tartalékok gyors fogyásával azonban előtérbe kerül a szintézislánca bekapcsolt metán részarányának jelentős növelése a fosszilis tüzelőanyagként elégetett metán rovására. Hosszabb távon azonban az úgynevezett metán klatrátok szinte végtelenné teszik a felhasználható metán mennyiségét. A metán klatrátok a metán hidrátjai. Elterjedtségének, geológiájának fiziko-kémiájának tartalmas leírását kapjuk a 2002-ben a Chemistry in Britain folyóiratban Richard Corfield tollából megjelent cikkben [1]. A szerző által felhozott számokból összefoglalónk témája szempontjából legérdekesebb számok: a korábban már említett hagyományos földgáz tartalékokkal 1.42×10^{14} m³ szemben a metán hidrátok tartalékai 1.1×10^{20} m³-t tesznek ki, vagyis milliószor nagyobbak az előbbinél. A metán klatrátok nehezen megközelíthető lelőhelyeken, főleg kontinentális talapzatokban, mélytengeri lelőhelyeken, az örök fagy övezetében található 175-300 K (-98 és 27°C) hőmérsékleti és 0-40 MPa (0 és 400 bar) nyomás intervallumban. A metán a vegyipar egyik legfontosabb nyersanyaga fontos vegyipari gyártási folyamatok alapját képezi:

- szintézis gáz (CO és H₂ keveréke) előállítása
- acetilén gyártás
- korom gyártása (gumiipari alapanyag)

Ezen folyamatok technológiája a metán oxidatív átalakításán, termikus- és/vagy elektrokrakkolásán alapul és nagy hőmérsékleten, óriási energiafelhasználással valósíthatók meg. Így közvetett módon megoldott a metán vegyipari hasznosítása. Különösen nagy kihívást jelent azonban a metán közvetlen bekapcsolása a szerves szintézis láncba. Egyelőre azonban az egy szénatomot jelentő “szerves kémiai építőköcska” termodinamikai, reakciókinetikai, valamint technológiai okok miatt nemigen akar engedelmessé válni az emberi akaratnak, bár igen kecsegtető eredmények születtek az utóbbi majd 200- és különösen az utóbbi 10-20 év alatt.

1.1. A metán átalakítás bonyolultságai. A szénhidrogének, közte a metán átalakulásai bonyolult láncreakciók, amelyek különböző stabil és nem stabil közttermékek képződéséhez vezetnek. A metán molekula nagy stabilitása a szerves vegyületek világában igen egyedivé teszi a metán reakcióit. A metán oxidatív [2] és nem-oxidatív [3] átalakulásai összetett soklépéses mechanizmus szerint mennek végbe. Amint az **1 sz. táblázatban** látni az oxidatív átalakulások szabadentalpia változás értékei mind negatívak, vagyis megvalósíthatók (1 sz. táblázat, 1-8 reakció). A gondot az okozza, hogy az értékes közttermékek további átalakulásának szabadentalpia változás értékei is negatívak, vagyis további oxidációjuk, felbomlásuk is nagy valószínűséggel fog végbemenni.

1.2. Parciális oxidáció [2,5,6]. A metán átalakítása oxigéntartalmú hasznos vegyületekké (formaldehid, metanol, dimetil-éter stb.) a C₁ kémia egyik legfontosabb reakcióiránya. A reakciók mindegyike igen fontos első láncszeme lehetne a szerves kémiai szintézisláncnak. A céltermékek nehezen őrizhetők meg, mivel a termékek további lehetséges reakcióútjainak

(bomlás, oxidáció) a szabadentalpia értékei is negatívak (**1 sz. táblázat**, 3,4 reakció), vagyis nagyobb oxidációs fokú széntartalmú terméké, szénmonoxiddá, széndioxiddá alakulnak át.

1 sz. táblázat. Nem katalitikus metán átalakítás szabadentalpia változásai. ΔG° értékei a [4] monográfia adatai alapján lettek kiszámítva.

No	Reakciótípus	$*\Delta G^\circ$, kcal $\text{mól}^{-1}\text{CH}_4$			
		400 K	600 K	800 K	1000 K
1	$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	-69.2	-69.8	-70.9	-71.7
2	$\text{CH}_4 + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	-25.5	-23.0	-20.6	-18.1
3	$\text{HCHO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-122.0	-121.2	-120.7	-119.6
4	$\text{CH}_3\text{OH} + 1.5\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-165.8	-168.3	-170.8	-173.2
5	$2 \text{CH}_4 + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$	-18.4	-17.1	-15.8	-14.5
6	$2 \text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-34.6	-35.1	-35.8	-36.4
7	$2 \text{CH}_4 + 1.5\text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	-91.9	-96.6	-101.7	-106.8
8	$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$	-97.0	-96.8	-96.8	-96.7
9	$2 \text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2$	8.34	8.48	8.51	8.46
10	$2 \text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2$	18.9	16.0	12.8	9.5
11	$2 \text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{H}_2$	34.4	28.4	22.1	15.7
12	$\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$	10.1	5.50	0.55	-4.61

$$*\Delta G^\circ = \sum \Delta G^\circ_{\text{termékek}} - \sum \Delta G^\circ_{\text{reaktánsok}}$$

1.3. Oxidatív dehidrogénezés [7-9]. A nemzetközi szakirodalomban a szelektív oxidáció témakörébe sorolják az oxidatív dehidrogénezés (OC, oxidative coupling, oxidatív csatolás) reakcióit is, amelyekkel a legtovább jutottak az elért szénhidrogén hozamok szempontjából. Ezekben a reakciókban a katalizátorok szénhidrogén szelektivitását az oxigéntartalmú termékek, főleg a széndioxid csökkentik.

1.4. Nem-oxidatív metán aktiválás. Nem-oxidatív átalakulások esetén a szabadentalpia változások pozitív értékei még inkább előrevetítik a lehetséges reakció utak megvalósításának bonyolultságát (**1 sz. táblázat**, 9-12 reakció). A lehetséges reakciótermékek közül az etán, etilén, acetilén, benzol, toluol és végül a szinte teljesen elemi szénből képződő alakulatok közül csak az utóbbiak szabadentalpia változásai váltanak át a negatív tartományba 900 K-en (627 °C) hőmérsékleten (**1 sz. táblázat**, 12 reakció).

A metán nem-oxidatív katalitikus folyamatai a következő főbb irányokban fejlődtek:

- kis hőmérsékletű kétlépéses metán homologizáció
- nagy hőmérsékletű metán dimerizáció
- szén és hidrogénképződés

1.5. Alacsony hőmérsékletű metán dimerizáció [3,9,10]. A nem-oxidatív kis hőmérsékletű metán homologizáció, mint a metán oxidatív dimerizációjának lehetséges alternatívája jelent meg az utóbbi 12-14 évben. Két kutatócsoport függetlenül arra a következtetésre jutott, hogy két lépésben alacsony hőmérsékleten C_{2+} szénhidrogének (kettő- és nagyobb szénatom számú szénhidrogének) keletkeznek metánból szokatlanul alacsony hőmérsékleten 523-673 K-on. Első lépésben a metán kemisorbeál a felületen CH_x alakulatokat képezve. Második lépésben

a felületi szpecieszek hidrogénezése vezet a C_{2+} szénhidrogének képződéséhez. Ezzel a megoldással csökkenteni lehet a metán egyenes dehidrogénezésének termodinamikai tiltásait. Van Santen és munkatársai a két lépést különböző hőmérsékleten végezték: a metán disszociatív adszorpcióját 700 K, a hidrogénezési lépést pedig kb. 373 K-en végezték [11]. Legjobb katalizátornak a szilíciumdioxid hordozós Co bizonyult, valamint a Ru bizonyult. Amariglio és munkatársai izotermikus körülmények között 523 K-en valósították meg a folyamatot Pt tartalmú EUROPT-1 katalizátoron [12].

1.6. Egylépéses kis hőmérsékletű metán átalakítás. A kétlépéses metán átalakítás témakörében [13-22], végzett kutatásaink jelentették a metán egylépéses konverziója vizsgálatának előzményeit. A módszer lényege a metán-hélium-hidrogén keverék kis hőmérsékleten (473-573 K) történő C_{2+} szénhidrogénekké átalakításában rejlik. Meghatároztuk a platinát és kobaltot tartalmazó minták aktivitási sorát a metán kétlépéses nem oxidatív átalakítási folyamatában: Pt-Co/NaY > Pt-Co/Al₂O₃ > Co/NaY > Pt/NaY > NaY. Bizonyítottuk TPR, XRD, XPS, EXAFS módszerekkel, hogy a hordozós Co-alapú katalizátorok aktív centrumainak kialakulását a nemes fém (Pt, Re, Pd, Ru) alapvetően módosítja [23-25]. A Pt₁₀Co₉₀/NaY minta teljesen redukált platinát és részlegesen (83-98 %) redukált kobaltot tartalmaz, az aktív centrumok 99 %-át 1 nm átmérőjű két fémes Pt-Co részecskék alkotják [25]. A metán egylépéses konverzióját hordozós Co-alapú kétfémes katalizátorokon vizsgáltuk [26,27]. A kétlépéses metán átalakítással szemben egy lépésben egyesítettük a metánbontás, valamint a felületen kemisorbeált széntartalmú szpecieszek hidrogénezésének különválasztott lépéseit. Pld., egylépéses folyamatban szől-gél módszerrel előállított Pd-Co/SiO₂ mintán kis mennyiségű (1-4%) hidrogén jelenlétében 523 K-en a C_{2+} szénhidrogének hozama 2.5-szeresen felülmúlja a kétlépéses folyamat hozamait [26]. Mindkét módszer esetén a metánimpulzus térfogat növelése a felületeti inaktív széntartalmú képződmények feldúsulásához és katalizátor gyors deaktiválódásához vezetett.

1.6. Egylépéses nagy hőmérsékletű metán átalakítás [28-31]. Kémiai termodinamikai számítások, valamint az elvégzett kísérletek alapján arra a következtetésre jutottunk, hogy közepes nyomáson (10 bar) a katalizátor mérgeződése lassítható a C₂ (etán és etilén) szelektivitás nagymértékű növekedése mellett. Pt₁₀Co₉₀/NaY mintán folyamatos üzemmódban közepes nyomáson (10 bar) 100%-os szelektivitással C₂ szénhidrogéneket nyertünk 2%-os konverzió mellett. A Ga/H-ZSM-5 minta közepes nyomáson szinte teljesen inaktív, míg 1 bar nyomáson 4%-os hozammal 80 % körüli szelektivitással aromás szénhidrogének (benzol és toluol) keletkeznek. A redox típusú mintákon a C-H kötés szakadása gyökös folyamat, melynek következtében CH_x (x=1-2) típusú gyökök keletkeznek felületi köztiterméként, amit a [14,16] dolgozatokban be is bizonyítottunk. A savas mintákon a metán valószínűleg heterolitikusan, karbonium CH₃⁺ ion-gyökökön keresztül transzformálódik nagyobb szénatom számú vegyületekké [32].

2. AZ ELÉRT EREDMÉNYEK

2.1. Új metán aktiválási módszer megalapozása

A dinitrogén-oxid és metán részvételével végbemenő reakció vizsgálata több szempontból is megközelíthető. Mivel mindkettő jelentős szerepet játszik mind az üvegház-hatásban, mind az ózonpajzs roncsolásában a folyamat környezetvédelmi jelentősége nagy. Mind az N₂O bomlása, mind a metán teljes oxidációja igen fontos környezetvédelmi feladat. Az N₂O bomlása nitrogénre és oxigénre teljesen ártalmatlanítja, mint veszélyes gázt. A metán teljes oxidációjakor keletkező CO₂ azonban veszélyes anyag, a legelterjedtebb melegház-hatású gáz a természetben. Figyelembe véve azonban azt a tényt, hogy a dinitrogén-oxid és metán a széndioxidnál is erősebb melegház-hatással rendelkezik, az egy molekulára számított globális felmelegedési potenciáljuk (global warming potential GWP) alapján körülbelül 296-, illetve

23 szorosán múlják felül a széndioxid megfelelő értékét [33]. Ezen kívül a dinitrogén-oxidot és a metánt, mint az ózonpajzs roncsolásában fontos szerepű anyagokat azonosították. A metán és dinitrogén-oxid közötti reakció finom kémiai technológiák alapjául is szolgálhat, ugyanis ha a heterogén katalitikus oxidációs technológiák hőmérsékletét sikerül csökkenteni, akkor jelentősen előreléphetünk a zöld kémiai technológiák fejlesztése irányában. A ZSM-5 mátrixban stabilizált Fe komplexek képesek különleges aktív felületi aktív oxigént generálni N_2O bomlás hatására [34], amelyek alacsony hőmérsékleten képesek aktiválni a metánt, benzolt. A metán aktiválás hőmérsékletének további jelentős csökkentése megkönnyítheti az oxigén beépítését a metán molekulába olyan hőmérsékleten, amelyen az értékes közti-termékek (pld. CH_2O , CH_3OH) további oxidálása vagy bomlása kisebb valószínűséggel megy végbe. A szénhidrogének (metán, benzol, toluol) és oxigéntartalmú származékaik alacsony hőmérsékletű oxidációs funkcionálisítása alapot teremthet értékes céltermékek zöld kémiai szintéziséhez.

Vizsgálatunk célját a dinitrogén-oxid bomlási- és a metán átalakulás hőmérsékletének csökkentése, valamint a nagy aktivitású felületi oxigén szerepének és a keletkezési mechanizmusának tisztázása jelenti.

2.2. Katalizátorrendszer prognosztizálása

2.2.1. *A katalizátorok kiválasztásának alapelvei.* Korábbi vizsgálatainkban átmeneti fémekkel (Mo, Co, Pt, Re) és galliummal módosított zeolit katalizátorokat vizsgáltunk nem-oxidatív metán átalakítás körülményei között. Megállapítottuk, hogy a M/NaY (M-Ru, Rh, Pd, Re, Pt) mintákon homolitikus, a H-ZSM-5 alapú katalizátorokon, pedig heterolitikus mechanizmus szerint megy végbe a metán aktiválása. A katalizátortervezést a H-ZSM-5 zeolitra alapoztuk. A zeolit szerkezetben gallium ioncserés bevitelével erős savas centrumokat hozhatunk létre [35]. A savas centrumokra nemesfém ionokat impregnálunk (Ru, Pd, Ag, Re, Pt, Au), amelyek megkönnyítik a metán C-H kötéseknek felszakadását (tudvalevő a metán/deutérium cserereakciókból, hogy e kötés felszakítása könnyen játszódik le nemesfémek jelenlétében). Enyhe oxidálási körülmények között a sok esetben káros felületi szénmennyiséget csökkenteni lehet, így a katalizátor aktivitása megőrizhető az elért aktivitási szinten.

2.2.2. *Az oxidációs ágens kiválasztásának alapjai.* A dinitrogén-oxid bomlás, valamint dinitrogén-oxid és metán közötti reakciók szabadentalpia és entrópia változásainak elemzése alapján arra a következtetésre jutottunk, hogy feladatunk szempontjából az N_2O a legmegfelelőbb oxidációs ágens. Ezen kívül gyorsan kiderült, hogy az általunk prognosztizált $N_2O-CH_4-M/Ga/H-ZSM-5$ rendszer ígéretes lehet nem csak a szénelakulatok kialakulásának gátlására, hanem a metán aktiválásának új módszerét is jelenti, amely lehetőséget nyújthat több irányú előrelépésre a metán teljes és szelektív oxidációjában. Az egyik irány a metán és/vagy N_2O teljes átalakítása CO_2 , N_2 és O_2 képződésével. A másik irány a metán szelektív oxidációja nagyobb szénatom számú C_{2+} szénhidrogénekké, valamint értékes oxigén tartalmú termékekké. A felvázolt irányok megalapozottságát a **2 sz. táblázat** szabadentalpia változásai elemzésével támasztjuk alá. Az oxidatív átalakulások szabadentalpia változás értékei mind negatívak, vagyis megvalósíthatók (1-11 reakció). A felsorolt utak közül a legkönnyebben megvalósítható a metán és dinitrogén-oxid közötti teljes oxidáció, amelynek valószínűsége növekszik a hőmérséklet növelésével. Mind a metán és a molekuláris oxigén közötti reakcióban (8), mind a metán+dinitrogén-oxid közötti reakcióban (5) nagy valószínűséggel képződhet elemi szén is. Adott hőmérsékleten a szén további oxidációja szén-dioxiddá nagyobb valószínűséggel megy végbe dinitrogén-oxid, mint molekuláris oxigén jelenlétében. Következésképpen, dinitrogén-oxid alkalmazása oxidálószerként előnyösebb, mint a molekuláris oxigén a felületi inaktív széntartalmú szpeciesz képződés gátlása céljából.

2 sz. táblázat. Nem katalitikus oxidatív metán átalakítás szabadentalpia változásai.

ΔG° értékei a [4] monográfia adatai alapján lettek kiszámítva.

No	Reakció	Δv	$*\Delta G^\circ$, kcal/mól CH ₄			
			400 K	600 K	800 K	1000 K
1	$2\text{CH}_4 + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0	-36.90	-34.94	-32.96	-30.88
2	$2\text{CH}_4 + 2\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1	-26.33	-27.46	-28.67	-29.90
3	$2\text{CH}_4 + 3\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	2	-85.81	-93.85	-101.4	-109.18
4	$\text{CH}_4 + 4\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	2	-297.7	-311.9	-326.2	-340.3
5	$\text{CH}_4 + 2\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{C} + 2\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1	-150.15	-157.17	-164.22	-171.18
6	$\text{C} + 2\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{N}_2$	1	-147.5	-154.8	-162.0	-169.1
7	$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0	-191.3	191.3	-191.3	-191.3
8	$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$	0	-97.0	-96.8	-96.8	-96.7
9	$\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	0	-94.3	-94.4	-94.5	-94.6
10	$6\text{CH}_4 + 9\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + 9\text{N}_2 + 9\text{H}_2\text{O}$	4	-104.26	-109.22	-114.22	-119.48
11	$7\text{CH}_4 + 10\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_7\text{H}_8 + 10\text{N}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$	4	-99.33	-103.79	-108.29	-112.74

$*\Delta G^\circ = \sum \Delta G^\circ_{\text{termékek}} - \sum \Delta G^\circ_{\text{reaktánsok}}$; $**\Delta v = \sum \Delta v_{\text{termékek}} - \sum \Delta v_{\text{reaktánsok}}$

2.3. A kutatás célja és a vállalt kutatási program

A metán átalakítása nagyobb szénatom számú szénhidrogénekké a C₁ kémia egyik legfontosabb reakcióiránya. A kutatás célját redox és savas vegyes funkciójú új katalizátor rendszerek előállítása, jellemzése, valamint a metán redukív és oxidatív (N₂O jelenlétében) körülmények között mért katalitikus aktivitásának vizsgálatában foglaltuk össze.

Kísérleteinkben választ vártunk arra, hogy

-miként hat a nemesfémek részvétele a metán aktiválására,

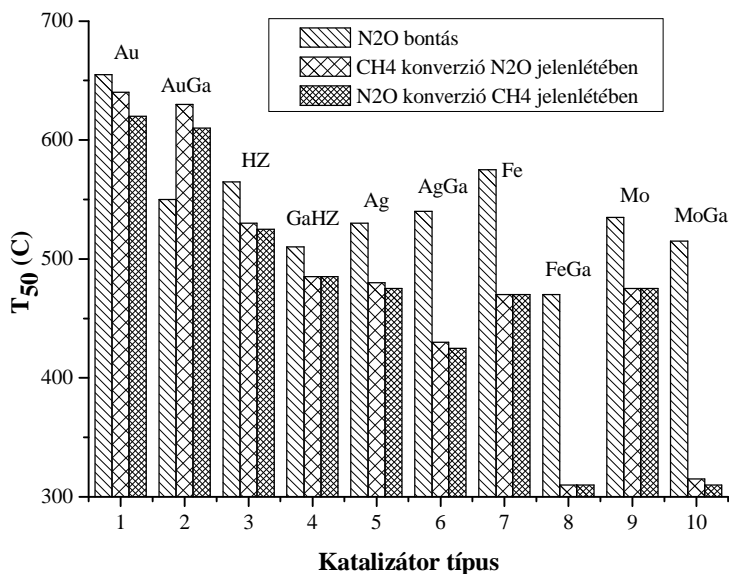
-mi az aktív helyek kialakulásának mechanizmusa,

-hogyan hat az N₂O a szén alakulatok kialakulásának gátlására, ill. eltávolítására, valamint van-e hatásuk a metán bomlására, ill. a további felületi lépésekre.

Az eredeti tervtől abban térünk el, hogy második fémként a telített d-elektronhéjú nemes fémeken (M- Ag, Au) kívül telítetlen d-elektronhéjú elemeket (Me- Fe, Co, Mo) is alkalmaztunk, amelyek már az előzetes kísérletekben is felülmúlták a nemes fémek katalitikus hatását. A fenti következtetést jól illusztrálják a reagensek 50 %-os konverziójának hőmérsékletei (T₅₀) az N₂O bontás, valamint az N₂O + CH₄ reakciókban (**1 sz. ábra**). Ennek következtében a Fe, Co, Mo tartalmú mintákat a nemes fémtartalmú katalizátoroknál szerteágazóbb vizsgálatoknak vetettük alá.

A mintákat az általunk kifejlesztett impulzusos és folyamatos üzemmódban működő atmoszférikus és közepes nyomáson is alkalmazható katalitikus berendezéseken jellemezzük, amelyek lehetővé teszik a termékek mennyiségének, a metán átalakult hányadának, a termékek szerinti szelektivitásnak, a felületen kemisorbeált szénhidrogén alakulatok mennyiségének a meghatározását. A reagensek és termékek összetételét gázkromatográfiás elválasztás után határozzuk meg. A metán nem-oxidatív (oxidálószer nélküli), valamint kvázi-oxidatív (N₂O jelenlétében) konverzióját nemes fémekkel módosított Ga-HZSM-5-ön és/vagy más zeoliton terveztük vizsgálni, különös figyelemmel az előzetesen kemisorbeált metán szpecieszek (CH_x) transzformációs folyamataira.

Tanulmányozzuk az aktív helyek kialakulásának mechanizmusát. Vizsgáljuk a felületi szénhidrogén alakulatok reakcióképességét a N₂O-val történő kölcsönhatásban, hatásukat a metán bomlására, illetve a további felületi lépésekre.



1 sz. ábra. Katalizátorhatás: N₂O bontás (N₂O/He=19.8%/80.2%), CH₄ konverziója N₂O jelenlétében és N₂O konverziója CH₄ jelenlétében (N₂O/CH₄/He=19.8%/4.9%/75.3%); 100 mg katalizátor; áramlási sebesség=50cm³/min.

2.4. A tárgykörben kidolgozott módszerek és elméletek

A metán átalakítás új effektív módszerét a katalizátorrendszer és az oxidációs ágens kiválasztási elvei alapján prognosztizáltuk. Kidolgoztuk H-ZSM-5 zeolit alapú M/Ga/H-ZSM-5 (M- Fe, Co, Mo, Ru, Pd, Ag, Re, Pt, Au), rendszerű katalizátorok szintézisének módszereit. A katalizátorfelület kiinduló állapotát, aktív centrumainak kialakulását, különös tekintettel a felület redox és savas bázikus tulajdonságaira TPR, XRD, XPS, FTIR, NH₃ lépcsőzetes termo-deszorpció (STD-NH₃), Mössbauer spektroszkópia (Fe tartalmú minták esetén) és TEM módszerekkel jellemeztük.

A kinetikus vizsgálatokat atmoszférikus, valamint közepes nyomásokon (10 bar-ig) impulzusos, valamint folyamatos üzemmódban működő katalitikus berendezésben és TPD, TPR, TPO, TPSR, TPreact módszerekkel valósítottuk meg. Az OTKA téma intézeti beruházási lehetőségekkel kiegészített 2003-2004 évi beruházási keretének köszönhetően impulzusos és folyamatos üzemmódban működő atmoszférikus és közepes nyomáson (maximum 10 bar) is alkalmazható berendezést fejlesztettünk ki, amely lehetővé teszi a reakció során keletkező bonyolult keverék egyidejű teljes minőségi és mennyiségi analizését CP 9002 gázkromatográf segítségével. A szénhidrogének szétválasztását 50 m hosszú plot fused silica (0.53 mm ID) with stationary phase of CP-Al₂O₃/KCl oszlopon, míg az állandó gázok (CH₄, N₂O, CO₂, CO, N₂, O₂) 30 m hosszú Carboxen 1006 PLOT (0.53 mm ID) oszlopon végeztük hőmérséklet-programozott üzemmódban.

A munka legfontosabb eredményei:

- a H-ZSM-5 zeolit alapján gallium ioncserével létrehozott Ga/H-ZSM-5 minta erős savas helyeit második d-elem (M- Fe, Co, Mo, Ru, Pd, Ag, Re, Pt, Au) bevitelével erős redox centrumokká alakítottuk át.

- CH₄-N₂O- M/Ga/H-ZSM-5 (M- Fe, Co, Mo) katalitikus rendszerben azonosított kis (293-373 K) és közepes (573-773 K) hőmérsékleti tartományban nagy oxidatív aktivitásokat értünk el.

- A Fe/H-ZSM-5 katalizátorhoz viszonyítva a Co/Ga/H-ZSM-5 mintán az N₂O bontás 50 %-os konverziójának hőmérséklete (T₅₀) 70 K-nel, míg a Mo vagy Fe tartalmú M/Ga/H-ZSM-5 mintákon a CH₄ és az N₂O T₅₀ értéke a CH₄+N₂O reakcióban 160 K-nel csökkent.

- A M/Ga/H-ZSM-5 (M=Fe, Mo, Co) katalizátorcsalád kis hőmérsékletű (323-373 K) extra aktivitásnak alkalmazhatóságának bemutatása a metán szelektív oxidációjában.

2.5. Katalizátorok

H-ZSM-5 (Si/AL=30) zeolitból kiindulva gallium ioncseréjével Ga/H-ZSM-5 mintát állítottunk elő. A kezdeti zeolit és módosított zeolit minták alapján egyfémű M/H-ZSM-5 és kétfémű M/Ga/H-ZSM-5 katalizátorcsaládot szintetizáltunk impregnálással ("incipient wetness" módszerrel) telített és telítetlen héjú d-elemek (Fe, Co, Mo, Ru, Pd, Ag, Re, Pt, Au) felhasználásával. XRD vizsgálatokkal bizonyítottuk, hogy a Ga ioncsere, az impregnálás és a kalcinálás se roncsoolja szét a H-ZSM-5 zeolit struktúrát. Meghatároztuk a minták fémtartalmát, a részecskék méreteit, a diszperzitását, redox mutatóit.

A legfontosabb minták redox tulajdonságait is jellemző mutatóját a **3 sz. táblázatban** mutatjuk be. Feltűnő, hogy a redukáltság foka a Ga/H-ZSM-5 katalizátoron igen nagy értékeket vesz fel a számított hidrogén felvételi értékekhez viszonyítva. Valószínűleg a hagyományos folyadék fázisú ioncserével a kiinduló zeolitba bevitt gallium nagyszámú erős Lewis savas centrumot generál a környezetében. Az oxigén kemisorbeál kalcináláskor az erős savas centrumokon. Ha a kalcinálást N₂O-val végezzük, akkor a bomlásakor keletkező nitrogén a gázfázisba távozik, az oxigén pedig kemisorbeál a zeoliton, amely jelenség H-ZSM-5 zeolitok esetében ismert az irodalomban [34]. A második fém bevitele megváltoztatja az extrém hidrogén felvételi értékeket. A számítotthoz viszonyított hidrogénfelvétel a Fe és Co tartalmú mintákon nagyobb értéket képvisel, ha előzetesen oxidálószerként oxigén helyett dinitrogén-oxidot alkalmaztunk. A MoGa minta esetén a hidrogénfelvétel kisebb, ha oxigén helyett dinitrogén-oxidot alkalmazunk. Ez a jelenség a molibdén sokféle oxidációs állapotával kapcsolatos. A nagyobb oxidációs állapotú molibdénen (pld. Mo⁶⁺) nem kemisorbeál az N₂O, így a számított értékhez viszonyított hidrogénfelvétel kis értéket ér el.

3 sz. táblázat. A minták fémtartalma és redox tulajdonságai

Minta	Fém tartalom* (tömeg %)		Számított	H ₂ felvétel TPR** (μmol/g)		A számítotthoz viszonyított H ₂ felvétel	
	Ga	Me		Kalcinálás után		Kalcinálás után	
				O ₂ -nel	N ₂ O -nal	O ₂ -nel	N ₂ O -nal
H-ZSM-5	-	-	-	134	63	-	-
Ga/H-ZSM-5	0.2 (100)	-	36	306	122	8.5	3.4
Fe/H-ZSM-5	-	3.0 (100)	806	508	764	0.63	0.95
Fe/Ga/H-ZSM-5	0.2 (5)	3.0 (95)	842	402	880	0.48	1.04
Co/ H-ZSM-5	-	3.0 (100)	764	363	720	0.48	0.94
Co/Ga/H-ZSM-5	0.2 (5)	3.0 (95)	800	306	320	0.38	0.40
Mo/ H-ZSM-5	-	3.0 (100)	939	553	538	0.59	0.57
Mo/Ga/H-ZSM-5	0.2 (5)	3.0 (95)	975	600	269	0.62	0.28

* Zárójelben a fémek atomi összetétele van feltüntetve.

** 1% H₂/Ar keverék, hőmérsékletemelés sebessége 20 K min⁻¹.

2.6. Szén szpecieszek képződése a metán nem-oxidatív átalakulásaiban [Publikációk: 2-5, 9-11]

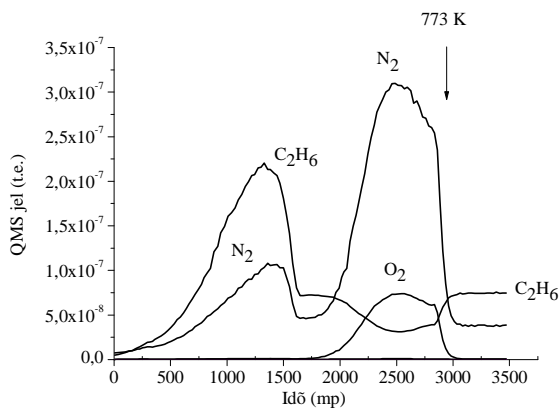
A nem-oxidatív és oxidatív metán átalakulások káros kísérő folyamata lehet a felületi inaktív szén szpecieszek képződése. Az említett folyamatokra különlegesen érzékenyek az általunk kifejlesztett a nem-oxidatív metán átalakítás, nemzetközi összehasonlításban is jó aktivitást mutató Pt₁₀Co₉₀/Al₂O₃ és Pt₁₀Co₉₀/NaY katalizátorai [25,30]. A [31] dolgozatunkban közreadtuk a hordozós PtCo katalizátorok visszafordíthatatlan mérgeződése kutatásának eredményeit. A metán reagál a kétfémes PtCo részecskével metastabil CoC_x karbid képződésével, melynek bomlásakor különböző szén nanoszerkezetek (nanocsövek, nanogömbök, nanoövek) képződnek, amelyekben a kobalt zárványként elszakítódik a második fémtől, a platinától, amely az adott körülmények között nem alkot karbidot. A katalizátorok visszafordíthatatlanul deaktiválódnak a kétfémes PtCo nanorészecske szétesése és a felülettől történő elszakításuk következtében. Kis mennyiségű N₂O jelenlétében csökkenthető a metán átalakítás zeolit alapú kétfémes katalizátorok felületének káros szenesedése. Ez a megfigyelés jelentette a váratlanul igen sokrétű és érdekes téma kristálymagját. Az N₂O hatása a metán aktiválás mechanizmusára fontos választ adhat a zeolit alapú kétfémes katalizátorok felületén képződő inaktív szén szpecieszek képződés megakadályozására.

2.7. Metán aktiválás N₂O jelenlétében, N₂O oxidatív és redukív bontása [Publikációk: 7,8,12-14]

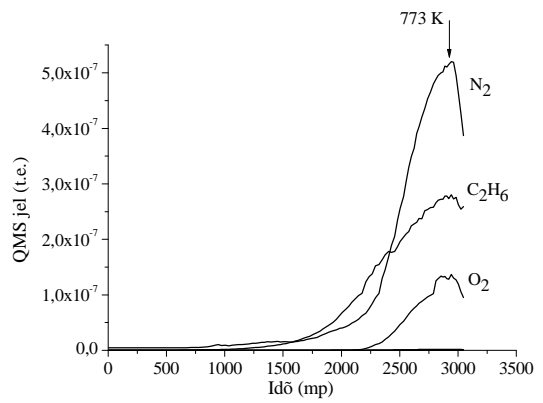
A CH₄-N₂O- M/Ga/H-ZSM-5 katalitikus rendszer széleskörű és teljes vizsgálatát az előzetes kísérletekben biztatónak bizonyult Mo/Ga/H-ZSM-5 katalizátor példáján mutattuk be. Különösen értékes a Mo tartalmú minta a lehetséges oxidációs állapotok sokfélesége miatt.

Amint a **2 (a,c,e) sz. ábrán** látható a Mo/Ga/H-ZSM-5 mintán már szobahőmérsékleten kezdődik a kemisorbeált metán alakulatok és az N₂O közötti reakció. A Mo/Ga/H-ZSM-5 katalitikus aktivitásának két régiója különböztethető meg. Az alacsony hőmérsékletű, 293 K-tól kezdődő régióban a termékek N₂, C₂H₆, C₂H₄ között nincs O₂, amely elhasználódott a CH_x szpecieszek oxidálására és dehidrogénezésére, a második régióban, pedig 673 K-tól kezdve nincs a felületen széntartalmú alakulat, amit a CO₂ teljes hiánya mutat. Egyedüli széntartalmú termék az etilén. A Ga/H-ZSM-5 katalizátoron **2 (b,d,f) sz. ábrán** csak egy nagy hőmérsékletű régió figyelhető meg, 523K-nél kezdődik a kemisorbeált metán alakulatok és az N₂O-ból keletkező oxigén közötti reakció.

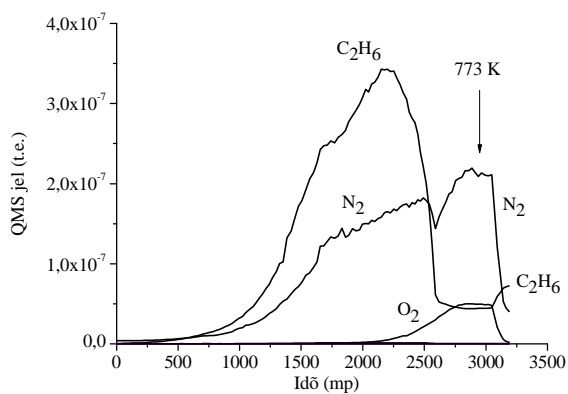
A metán - dinitrogénoxid-M/Ga/H-ZSM-5 (M- Fe, Mo, Co, Ag, Au) rendszerben kétféle aktivitás különböztethető meg: kis- és közepes hőmérsékletű. Az kis hőmérsékletű régió a HZSM-5 mintákon 350-470 K, míg a galliumot tartalmazó mintákon 350-415 K között figyelhető meg. A közepes hőmérsékletű régió a második fémtől függően 580-790 K intervallumban figyelhető meg mind az egyfémes M/HZSM-5, mind a kétfémes M/Ga/H-ZSM-5 mintákon (**3 sz. ábra**). Az N₂O bontási reakciójának T₅₀ értéke (az N₂O 50 %-os konverziójának hőmérséklete) a kétfémes Fe/Ga/H-ZSM-5 és Mo/Ga/HZSM-5 mintákon CH₄ jelenlétében 160 K-nel kisebb hőmérsékleten indul el, mint CH₄ nélkül. A kiinduló anyag HZSM-5 és az egyfémes Ga/HZSM-5 minták esetén ez a különbség (ΔT) kicsi, közelít a nullához, M- Co, Ag, Au esetén a ΔT értéke 0 és 200 K között helyezkedik el. Kiemelendő, hogy ha galliummal módosítjuk az N₂O részvételével megvalósítható reakciókban egyedülálló tulajdonságokkal rendelkező Fe/H-ZSM-5 katalizátort [34], akkor ugrásszerűen növekszik annak katalitikus aktivitása.



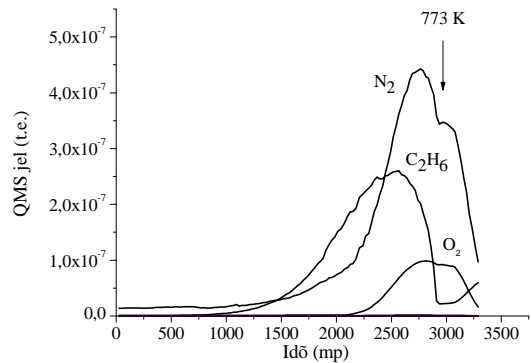
a



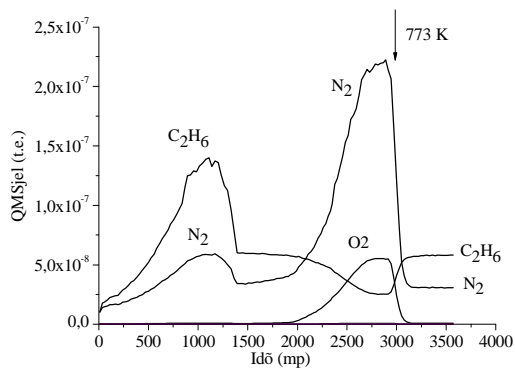
b



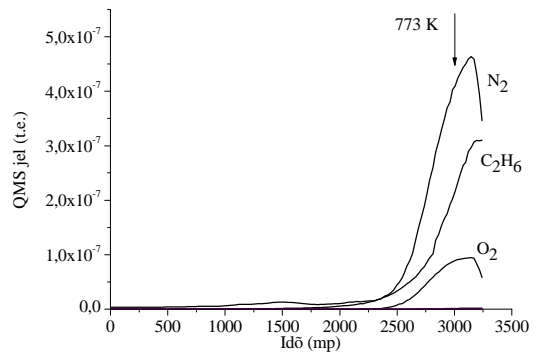
c



d

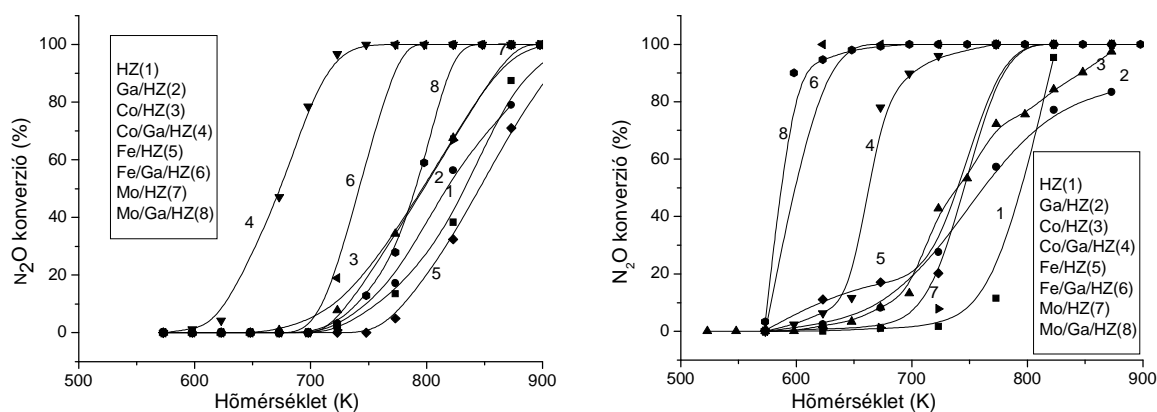


e



f

2 sz. ábra. Az előzetesen kemisorbeált metán és gázfázisú N_2O közötti felületi reakció termékeinek TPO (MS) profiljai: CH_4 kemisorpció hőmérséklete Mo/Ga/H-ZSM-5 mintán: a-423 K; c-698 K; e-973 K; Ga/HZSM-5 mintán: b-423 K; d-698 K; f-973 K; ($C_{N_2O}/He=C_{CH_4}/He=1\%$; áramlási sebesség- $25\text{cm}^3\text{min}^{-1}$; hőmérsékletemeléssel sebessége 20Kmin^{-1}).



3 sz. ábra. Katalizátorhatás: (a) N_2O bontás ($N_2O/He=19.8\%/80.2\%$) és (b) N_2O redukzív bontása (N_2O+CH_4) ($N_2O/CH_4/He=19.8\%/4.9\%/75.3\%$); 100 mg katalizátor; áramlási sebesség= $50\text{cm}^3/\text{min}$.

2.8. Az aktív helyek kialakulásának mechanizmusa [Publikációk: 7,8,12,13]

TPR, TPO, TPSR, TPReact, XPS, Mössbauer spektroszkópia (Fe tartalmú minták esetén) és TEM módszerekkel tanulmányoztuk az aktív centrumok kialakulásának mechanizmusát CH_4+N_2O reakcióban M/Ga/H-ZSM-5 (M- Fe, Co, Mo, Ag, Au) típusú katalizátorokon.

2.8.1. Savasság vizsgálata. A Ga hatására a zeolit szerkezet savas centrumain létrejövő erős oxidációs helyekkel kapcsolatos vizsgálat és értelmezése jelentette az aktív centrumok képződési mechanizmusának alapvető eszközét. A H-ZSM-5 típusú zeolitokban a Si/Ga arány csökkenésével mind az teljes savasság (total acidity), mind az erős savasság (strong acidity) növekszik, miközben növekszik az erős savas centrumok egységnyi galliumra eső koncentrációja [35]. A gallium redox folyamatokban játszott szerepével foglalkozik a [36] munka, azonban nem volt világos a savas és redox centrumok közötti összefüggés, különösen a vizsgált reakcióban és második fém, adott esetben a telítetlen vagy telített d-elektronhéjú elemek esetén.

A galliumnak és a második (d-elem) fémnek a HZSM-5 zeolitra gyakorolt hatását az NH_3 lépcsőzetes termo-deszorpciójával (STD- NH_3) [37] módszerével vizsgáltuk a Kormányközi Magyar-Ukrán TÉT (2005-2006) együttműködés keretében. Megállapítottuk, hogy az impregnálással hozzáadott második fém d-elemek M (Fe, Co, Mo) hatására a H-ZSM-5, valamint a Ga/H-ZSM-5 szerkezetében az erős savas centrumok erős redox centrumokká generálódnak (**4 sz. táblázat**). Az Ukrán NA L. V. Piszarzsevszkij Fizikai-Kémiai Intézetében végzett kutatásainkkal bebizonyítottuk, hogy kis mennyiségű gallium bevitele növeli a HZSM-5 minták savas centrumainak erősségét és koncentrációját. A Ga növeli a H-ZSM-5 minta savas centrumainak erősségét, amit az ammónium deszorpció hőmérsékletének 598 K-ről 673 K-re növekedése jellemez. Ga hatására az m-centrumok eltűnnek a zeolit savas centrumainak spektrumából, míg az erős spektrumok koncentrációja közel megduplázódik. Mind

a HZSM-5, mind a Ga/HZSM-5 erős savas centrumai a Fe, Co, Mo hozzáadásával eltűnnek a spektrumból, valószínű az M/H-ZSM-5 és a M/Ga/H-ZSM-5 mintákon az erős savas centrumok és a második fém kölcsönhatásából jönnek létre a folyamat erős redox centrumai.

4 sz. táblázat. NH₃ lépcsőzetes termo-deszorpciójával (STD-NH₃) vizsgált minták savassága (T-deszorpció hőmérsékletek) és a centrumok koncentrációja (μmol NH₃/g)

Minta	C _Σ	Gyenge (w)		Közepes (m)		Erős (s)	
		T, K	C _w	T, K	C _m	T, K	C _s
H-ZSM-5	1889	T:323-523, C _w +C _m :1259				523-598	630
Ga/H-ZSM-5	2341	373-473	1170	-	-	523-673	1171
Fe/H-ZSM-5	1231	323-473	985	473-523	246	—	—
Fe/Ga/H-ZSM-5	1600	323-473	1231	473-523	369	—	—
Co/H-ZSM-5	1798	323-473	1319	473-523	479	—	—
Co/Ga/H-ZSM-5	2338	323-448	1754	473-523	583	—	—
Mo/H-ZSM-5	1793	323-448	1395	473-523	398	—	—
Mo/Ga/H-ZSM-5	1851	323-448	1358	473-523	493	—	—

2.8.2. *A felületi redox centrumok változatossága.* A TPR mérésekben Ga/H-ZSM-5 mintán nagyobb volt a hidrogénfogyás, amint a galliumra számított értékek alapján elvárható lett volna. A különbség azzal kapcsolatos, hogy a galliummal kötött oxigénen kívül a zeolit struktúra is tartalmazhat aktív oxigént. Ugyanez volt a magyarázata a Mo/Ga/H-ZSM-5 mintán megfigyelt nagy redukáltsági foknak is. A redukált Mo/Ga/H-ZSM-5 mintán végzett redox kísérletekben az XPS mérések alapján megállapítottuk (**5 sz. táblázat**), hogy a Ga oxidációs fokai 0 és 3⁺ maradnak, vagyis a Ga⁰ nem oxidálódik vissza Ga³⁺ formává és viszont. A Mo⁰ és Mo⁴⁺ formák N₂O jelenlétében 698 K-en oxidálódnak Mo⁶⁺ formává. Ha N₂O bontása után metánnal reagáltatjuk a mintát, akkor a Mo⁶⁺ 698 K-en redukálódik Mo⁰ és Mo⁴⁺ formákká, 423 K-en viszont a redukció nem megy végbe.

A TPO, TPR és TPD eredmények alapján arra lehetett következtetni, hogy alacsony, akár 573 K alatti hőmérsékleten is megjelenik a katalizátor kettős funkció jellege: egyrészt a metán parciális kemisorpciójában a részlegesen redukált Mo⁴⁺ ionok részvételével, másrészt az N₂O aktiválásakor a Ga-zeolit szerkezet erős savas centrumain keletkező aktív felületi alfa-oxigén (O_a) formák képződésében. Várakozásaink szerint a kondíciók változtatásával különböző összetételű Mo⁰/Mo⁴⁺/O_a aktív centrum készletek hozhatók létre, amelyek a CH₄ átalakítás folyamatait a teljes oxidáció, a szénhidrogén képződés vagy az inaktív felületi szénformák irányába tolják el.

5 sz. táblázat. A Mo/Ga/H-ZSM-5 minta XPS spektrumának értékelése (KRATOS XSAM-800, MgK_α characteristic X-ray line, 40 eV pass energy and FAT mode, Si 2p at 103.3 eV BE were used as internal references for charge compensation)

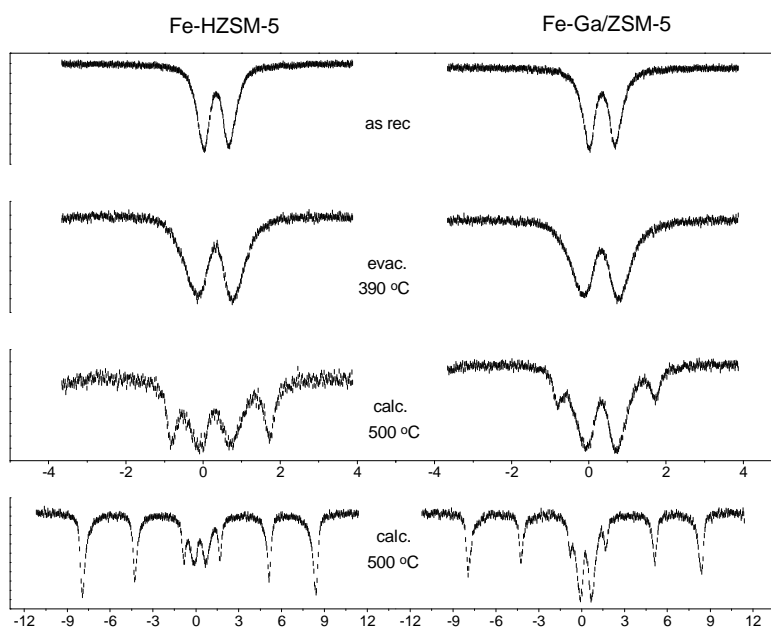
Előkezelés, reakció*	Kondíciók	Ga/M	Kötésenergia** (eV)				
			o	Ga ⁰	Ga ³⁺	Mo ⁰	Mo ⁴⁺
Redukció H ₂ -al	973 K, 100% H ₂	5.4	1113.5	1117.1	228.2	230.3	-
2N ₂ O→2N ₂ +2O _s	423 K, 1% N ₂ O/He	7.7	1113.9	1117.1	228.4	230.7	-
O _s +CH ₄ →termékek	423 K, 1% CH ₄	3.7	1113.5	1117.4	228.3	230.5	-
2N ₂ O→2N ₂ +2O _s	698 K, 1% N ₂ O/He	3.4	1113.5	1117.8	-	-	232.4
O _s +CH ₄ →termékek	698 K, 1% CH ₄	2.9	1113.5	1117.4	228.2	231.4	233.1

*O_s –felületi oxigén; ** illesztett spektrumokból meghatározva.

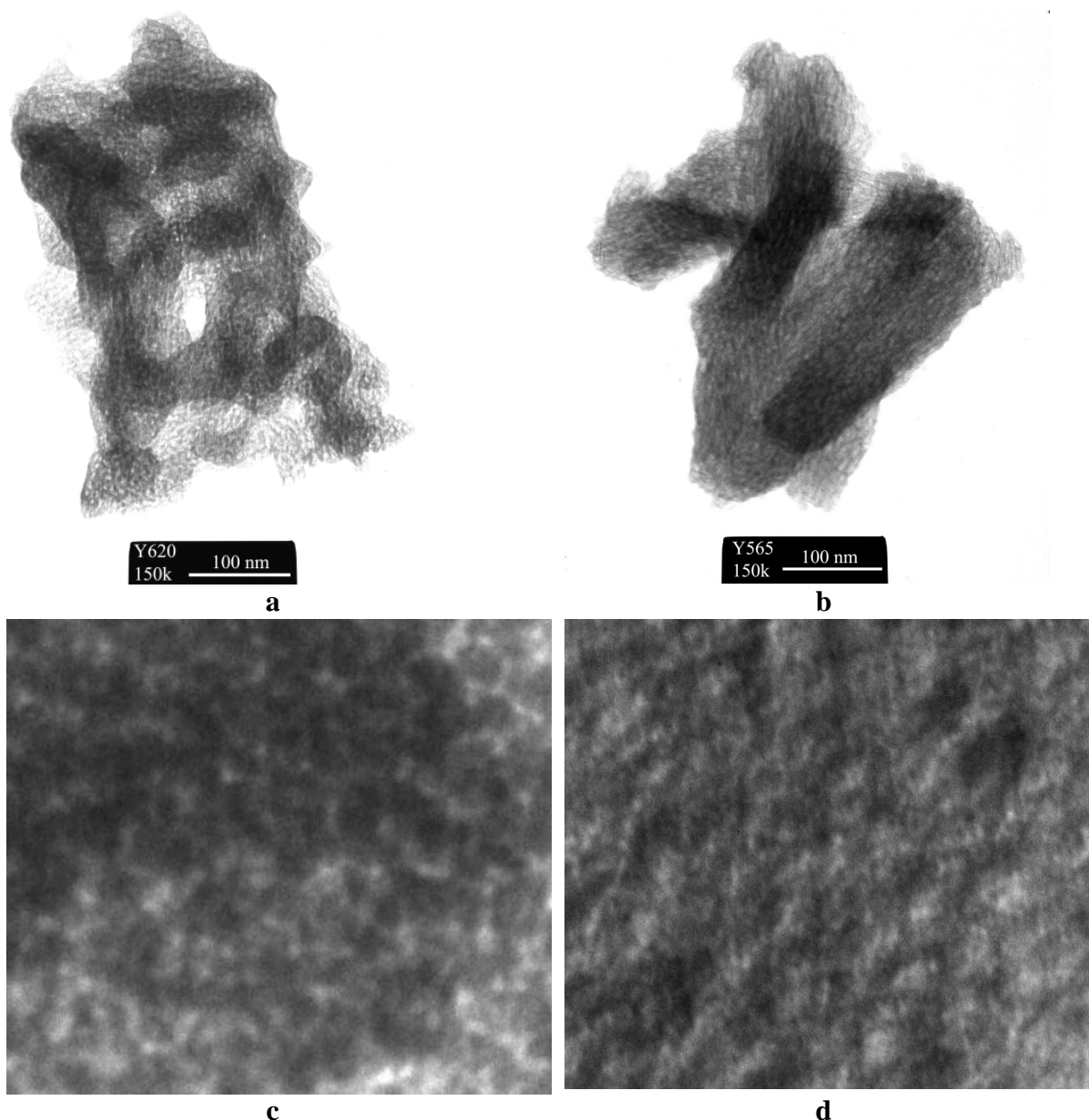
Mössbauer spektroszkópiai vizsgálatok. Igen értékes információt szolgáltatottak a vas tartalmú mintákon végzett Mössbauer spektroszkópiás vizsgálatok (**4 sz. ábra**). Az evakuálás nagy befolyást gyakorol a spektrumra, az 1.2 mm/s körüli kvadrupólus nagy diszperzitású vasionok jelenlétét mutatja. Ha nagyobbak lennének a vas-oxid szemcséi, az evakuálásnak nem lenne látható hatása. A 773 K hőmérsékletű kalcinálás átrendezi a vasionokat: nagy hematit szerkezetű vasoxid kristálystruktúrába szerveződnek. Az irodalomból ismert, hogy ez a

jelenség a minta katalitikus aktivitásának elvesztéséhez, vagy legalább is jelentős csökkenéséhez vezet. A fenti káros jelenség a galliumos mintára kevésbé jellemző. A Fe/Ga/H-ZSM-5 mintán az ionoshoz közeli diszperzitás a vas 42%-ban megmarad, míg a gallium nélküli Fe/H-ZSM-5 mintán csak vas 24 %-a van ionos állapotban. A mágneses spektrumokból következtetni lehet az oxid részecskék méretére is, ugyanis a mágneses hatos megjelenése 4 nm feletti szemcseméretnél jelentkezik.

2.8.3. *TEM vizsgálatok.* A nanoméretű vasoxid szemcsék méretét TEM vizsgálatokkal pontosítottuk. A vas oxidot elég nehéz megkülönböztetni a zeolit vázától lévén a vas viszonylag könnyű fém. TEM felvételeken jól megfigyelhetők a nagyobb méretű zeolit kristályok. A kisebb méretű zeolit kristályokon a jobb „átvilágíthatóság” miatt jól látszanak a pórusokban kristályosodott 1-2 nm méretű vas oxid részecskék (5 sz. ábra). A legtöbb részecske azonban mind a Fe/H-ZSM-5, mind a Fe/Ga/H-ZSM-5 mintán a 3-5 nm-es mérettartományban helyezkedik el. Ezek az eredmények összhangban vannak a Mössbauer spektroszkópiás mérésekkel, ugyanis mint említettük a mágneses hatos 4 nm feletti szemcseméretnél jelentkezik. A H-ZSM-5 szerkezetű zeolitok pórusátmérője jellemzően 1.5 nm. A kalcinálás folyamán párhuzamosan végbemenő hidrotermális folyamat következtében azonban a pórusátmérő megnövekszik, ezért lehetővé válik az átlag 3-5 nm-es vas oxid részecskék képződése, 5 nm-nél nagyobb oxidrészecskéket nem tudtunk azonosítani. Az EDS spektrumokban a Fe/H-ZSM-5 minta hálós szerkezetű képződményeiben vasat, a Fe/Ga/H-ZSM-5-ban pedig galliumot és egy nagyságrenddel több vasat és mutattunk ki, ami jól egyezik a tömbi katalizátor összetétellel. Következésképpen a hálós szerkezetű szemcsék zeolitvázának pórusaiban az erős savas centrumokon megkötött nanoméretű vas oxid-, illetve összetett vas-gallium oxid részecskék találhatóak.

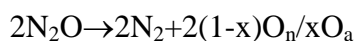


4 sz. ábra. A Fe/H-ZSM-5 és Fe/Ga/H-ZSM-5 minták Mössbauer spektrumai.



5 sz. ábra. Zeolit szemcsék hálós szerkezetű képződményei a TEM felvételeken: Fe/H-ZSM-5 (a), kinagyított részlet (c); Fe/Ga/H-ZSM-5 (b), kinagyított részlet (d).

2.8.4. Az erős savas-és redox centrumok képződése. A galliummal módosított H-ZSM-5 zeolitokban a savas centrumok és Ga^{3+} ionok együttes részvételével N_2O bomlását katalizáló erős savas centrumok jönnek létre. Az erős savas centrumokon megy végbe az N_2O bomlása N_2 és aktív atomi oxigén képződésével:



A keletkező aktív atomi oxigén egy része beépül a katalizátorszerkezetbe O_a (accomodated oxygen), egy része pedig rövid életű oxigén tranziensek formájában O_n (nascent oxygen) kerül a gázfázisba. Az O_a centrumok 623 K-ig stabilisak, nagyobb hőmérsékleten felbomlanak oxigén kiválás kíséretében. A Ga/H-ZSM-5 mintán az N_2O bomlása által keletkező O_a oxigénformát $1.6 \cdot 10^{19}$ atom g^{-1} értékben határoztuk meg, amely megközelítette az N_2O részvételével megvalósítható reakciókban egyedülálló tulajdonságokkal rendelkező Fe/H-ZSM-5 katalizátoron a G. I. Panov és munkatársai által mért $1.8 \cdot 10^{19}$ atom g^{-1} értéket [34].

Korábbi vizsgálataink szerint, a telítetlen d-elektron héjjal rendelkező elemek (Co, Ru, Pd, Re, Pt) aktívak a szénhidrogének nem oxidatív átalakításának folyamatában. Pld. a metánnal reagálva felületükön már 523 K-en CH_x szpecieszek keletkeznek és etán, etilén, hidrogén válik ki a gázfázisba.

A kemisorbeált CH_x alakulatok hőmérsékletprogramozott reakciója gázfázisú N_2O áramban a Mo-Ga-HZSM-5 mintán már szobahőmérsékleten kezdődik. A 423 K hőmérsékleten kemisorbeált metán szpecieszek 25 %-a N_2O -val reagálva 82%-os szelektivitással aromás szénhidrogénné (benzol, toluol, xilolok, naftalin) alakulnak át. Az N_2O bomlása által a zeolit szerkezetbe beépült aktív oxigén szobahőmérséklettől kezdve reagál a gázfázisú metánnal, 6%-os konverzióval szobahőmérsékleten 89%-os szelektivitással aromás szénhidrogének (benzol, toluol, xilolok, naftalin) keletkeznek. A két kísérlet eredményeinek összehasonlítása érzékelteti, hogy a felületbe beépült oxigéneken kívül nagyobb szerepet látszik az N_2O bomlásakor keletkező aktív oxigén atomoknak az a hányada, amely nem épül be a zeolit szerkezetbe, hanem rövid életű aktív oxigénformaként fejt ki hatását. A két oxigénforma egymáshoz viszonyított arányát jól jellemzi a konverziók hányadosa, adott esetben az $(\text{O}_n + \text{O}_a) : \text{O}_a = \text{X}_1 : \text{X}_2 \cong 4.2$. A metán katalitikus aktiválásában jóval nagyobb szerepet játszik, O_n tranziens oxigénforma. Valószínű ezek a rövidéletű nagyon aktív oxigénformák hasonlóak az Au és Roberts által regisztrált 10 ns rövid életű $\text{O}^{\delta-}(\text{s})$ oxigén tranziensekhez [38].

A folyamat molekuláris- és atomi mechanizmusának megfejtéséhez ezen kívül a következő kísérleti tényeket vettük figyelembe:

- A Ga növeli a HZSM-5 minta savas centrumainak erősségét és számát, amelyek az N_2O bomlásakor erős redox centrumokként is funkcionálnak.
- A második fém hozzáadása a Ga/HZSM-5 katalizátorhoz csökkenti a savas centrumok erejét és számát a redox centrumok erősségének és számának növelése mellett. Jelentősen nő a Fe, Co, Mo tartalmú minták aktivitása az N_2O oxidatív, valamint redukzív bomlási folyamataiban.
- A felületre előzetesen kemisorbeált aktív oxigén szpecieszek és a gázfázisból velük reagáló CH_4 közötti reakcióban már kis hőmérsékleten nagy aktivitás figyelhető meg.
- A felületre előzetesen kemisorbeált CH_x szpecieszek és a gázfázisból velük reagáló N_2O közötti reakcióban pedig a közepes hőmérsékletű folyamat dominál;
- A metánt és a dinitrogén-oxid egyidejű együttes reakciójában elkülöníthető az N_2O bomlásának kis - és közepes hőmérsékletű régiója.

Eredményeinket párhuzamos vizsgálatokkal is ellenőriztük. Az EU6 NMP2-CT-2004-505834 számú CONCORD program keretében a Patrazi Egyetemen (Görögország) elvégzett izotópos TPR, TPO, TPreact közös vizsgálatainkkal bizonyítottuk az alacsony hőmérsékletű aktivitás jelenségét M/Ga/HZSM-5 (M- Fe, Mo, Co) katalizátorokon.

A metán/dinitrogén-oxid keverék heterogén katalitikus reakciójának mechanizmusát soklépéses összetett sémával jellemezhetjük. A folyamat nem a klasszikus Mars van Krevelen redox mechanizmus alapján, hanem először a témavezető egyik közleményében [39] közzétett összetett átviteli redox típusú mechanizmus alapján megy végbe. Az N_2O nem közvetlenül reoxidálja a redukált aktív centrumokat, hanem a metán és a felületi aktív oxigén kölcsönhatásakor keletkező szpecieszekkel reagálva.

A folyamat atomi mechanizmusa néhány pontban így képzelhető el:

- a galliummal módosított HZSM-5 mintákban a Ga^{3+} ionok és az erős savas centrumok együttes részvételével erős redox tulajdonságokkal rendelkező centrumok jönnek létre, amelyek azonban csak kis mértékben változtatják meg a katalizátor aktivitását a metán-dinitrogén-oxid reakcióban;
- a telített d-elektronhéjú elem (Fe, Co, Mo) hozzáadásával a Ga/H-ZSM-5 katalizátoron létrejönnek a metán és a gallium-zeolit erős redox centrumai részvételével a dinitrogén-oxid bontását elősegítő MGa-OH centrumok;

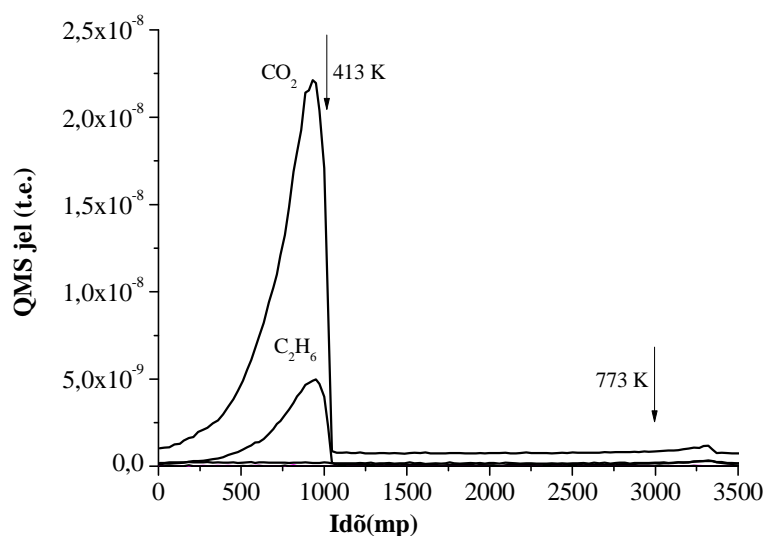
- kezdeti lépésben az N₂O a MGa-OH centrumokon nitrogénre, a katalizátor szerkezetbe beépülő aktív oxigénre (O_a) és gázfázisú oxigén tranziensekre (O_n) disszociál;
- a metán, a rövid életű tranziensek és a MGa-OH redox centrumok kölcsönhatása GaM-OCH₃ szpecieszek képződéséhez vezet. A [40] közlemény szerzői szerint a Fe/BEA katalizátor példáján bemutatták, hogy a Fe-OCH₃ szpecieszek és N₂O közötti reakció vezet a Fe-OH szpecieszek regenerálódásához.

2.8. A Me/Ga/H-ZSM-5 (Me-Fe, Co, Mo) –N₂O rendszer alkalmazásának finomkémiai lehetőségei [Publikációk: 7,8]

A M/Ga/H-ZSM-5 és M/Ga/H-ZSM-5 (M- Fe, Mo, Co) katalizátorcsalád kis hőmérsékletű (323-373 K) extra aktivitása lehetőséget ad perspektivikus finomkémiai eljárások kifejlesztésére, a közepes hőmérsékletű hőmérséklet tartományban (573-773 K) a M/Ga/H-ZSM-5 (M- Fe, Mo, Co) típusú katalizátorokon elért nagy aktivitás pedig szerves kémiai szintézisek, valamint környezetvédelmi katalitikus felhasználásokra.

Az kis és közepes hőmérsékletű metán aktiválás lehetőségének prognosztizálását és kísérleti megvalósítását, a kétféle aktív oxigénforma létezésének, szerepének felismerését és bizonyítását jelentős eredménynek tartjuk. Eredményeinket az 5th World Congress on Oxidation Catalysis és 7th European Congress on Catalysis rangos fórumokon mutattuk be.

Különösen értékes eredményekhez vezethet a metán, valamint az aromás szénhidrogének kis hőmérsékletű oxidatív funkcionálizálása (-OH, -CHO, -COOH) a M/Ga/H-ZSM-5 (M- Fe, Mo) katalizátorokon.



6 sz. ábra. Kis hőmérsékletű aktiválás: az N₂O bontása által előzetesen keletkezett felületi oxigén és a gázfázisú metán közötti reakció termékeinek TPSR (MS) profiljai. (N₂O bontási hőmérséklete 698 K). (Mo/Ga/HZSM-5; C_{N₂O}/He=C_{CH₄}/He=1%; áramlási sebesség=25cm³ min⁻¹; hőmérsékletemelési sebessége 20K min⁻¹20K).

Az extra erős redox centrumok létezését jól illusztrálja a **6 sz. ábra**. Első lépésben az N₂O bontásakor 698 K hőmérsékleten nitrogén és oxigén keletkezik. Az oxigén egy része kemisorbeál a felületen. Második lépésben a felületi aktív oxigén már szobahőmérséklettől kezdve reagál a gázfázisú metánnal etán és széndioxid képződésével. A felületi aktív oxigén 453 K eléréseivel teljesen elfogy a felületről. Az EU6 NMP2-CT-2004-505834 számú CONCORD program keretében a Patrasi Egyetemen (Görögország) elvégzett izotópos TPR,

TPO, TPreact közös vizsgálatainkkal alátámasztottuk az alacsony hőmérsékletű aktivitás jelenségének helytállóságát a M/Ga/H-ZSM-5 katalizátorokon. A Mo/Ga/HZSM-5 mintán az említett extra aktív redox centrumok meglétét 323-413 K hőmérséklettartományban regisztráltuk.

A kis hőmérsékletű aktivitás felhasználhatóságának néhány példája a **6. sz. táblázatban** van feltüntetve.

6 sz. táblázat. A kis hőmérsékletű aktivitás (293-373 K) alkalmazás példái. (Mo/Ga/H-ZSM-5; 25 cm³min⁻¹; 1bar)

N	Kondíciók	Konverzió (%)	Szelektivitás (%)						
			C ₆ H ₆	toluol	xylének	naftalin	Más C ₂₊ SzH	CO ₂	C
1	I-N ₂ O/He=1%; 523 K; 1h. II-N ₂ O/CH ₄ =1; C _{N₂O} =C _{CH₄} =0.05%; 373 K	6	7	6	7	69	20	0	-
2	I-CH ₄ /He=1%; 423 K; 1h. II-N ₂ O/He=1%; 298 K	25	23	7	7	45	18	0	-
3	I- N ₂ O/CH ₄ =1; C _{N₂O} =C _{CH₄} =0.05%; 673 K II-N ₂ O/CH ₄ =1; C _{N₂O} =C _{CH₄} =0.05%; 298 K	28	5	10	18	37	30	0	-

1 sz példa. Első lépésben 523 K-en reagáltattuk a dinitrogén-oxidot a felülettel. Második lépésben dinitrogén-oxid-metán elegyet reagáltattuk 373 K-en az előző lépésben létrehozott nagy aktivitású felületi oxigénnel. 6%-os konverzióval 80 %-os szelektivitással keletkeztek aromás szénhidrogének.

2 sz. példa. Első lépésben 423 K-en metán kemisorbeált a felületen, a másodikban dinitrogén-oxiddal reagáltattuk a CH_x szpecieszeket. 82 %-os aromás szelektivitással és 25%-os konverzióval.

3 sz. példa. Dinitrogénoxid-metán elegy reakciója 673 K-en, majd ugyanolyan összetételű elegy reakciója 298 K-en. A második lépés termékeinek analízise 28 %-os konverzióval 70 %-os aromás szénhidrogén szelektivitást mutatott.

Amint a példák mutatják, a kis hőmérsékletű átalakulások csak különböző üzemmódok variálásával szakaszosan valósíthatók meg. Ennek alapvető oka abban rejlik, hogy az extra erős redox centrumok csak a dinitrogén-oxid nagy, vagy közepes hőmérsékletű bontásával hozhatók létre. Közepes hőmérsékleten (573-773 K) a különböző dinitrogénoxid-metán reakciók folyamatos üzemmódban is megvalósíthatók, amikor biztosítva van a folyamatos katalitikus ciklusok feltételeinek biztosítása az aktív centrumokon.

2.9. Nemzetközi együttműködés [Publikációk: 12,13]

Kutatásaink egy részét nemzetközi együttműködés keretében végeztük. Az EU6 NMP2-CT-2004-505834 számú CONCORD program keretében a Patradi Egyetemen (Görögország) elvégzett izotópos TPR, TPO, TPreact közös vizsgálatainkkal alátámasztottuk az alacsony hőmérsékletű aktivitás jelenségének helytállóságát a M/Ga/H-ZSM-5 katalizátorokon. A galliumnak és a második fémnek (d-elem) a H-ZSM-5 zeolitra gyakorolt hatását az NH₃ lépcsőzetes termo-deszorpció (STD-NH₃) módszerével kutattuk az UKR22/2004 számú Kormányközi Magyar-ukrán TÉT együttműködés keretében. Az Ukrán NA L.V. Piszarszevszkij Fizikai-Kémiai Intézetében végzett kutatásainkkal feltártuk gallium szerepét a

savas tulajdonságok növelésében, valamint az erős savas centrumok generálódását erős redox centrumokká a második fém bevitele hatására.

2.10. A kutatások alapján levont következtetések

1. H-ZSM-5 zeolitból kiindulva gallium ioncserével Ga/H-ZSM-5, valamint telített és telítetlen héjú d-elemek (Fe, Co, Mo, Ag, Au) vegyületeiből impregnálással (“incipient wetness” módszerrel) egyfémű M/H-ZSM-5 és kétfémű M/Ga/H-ZSM-5 katalizátor sorozatot állítottunk elő. Megállapítottuk, hogy a Ga ioncsere, az impregnálás és a kalcinálás nem vezet a zeolit struktúra sérüléséhez. Mind az egy- és kétfémű részecskék méreteloszlása nanoméretű tartományban helyezkedik el. Mössbauer spektroszkópiával bizonyítottuk, hogy a Fe/Ga/H-ZSM-5 mintában a vas 42 %-a, míg a Fe/H-ZSM-5 mintában mindössze a vas 24 %-a marad meg az ionos állapotban kalcinálás után, ami a nagy hematit szerkezetű vasoxid kristálystruktúrába szerveződésének sikeres gátlását mutatja.

2. A Ga növeli a H-ZSM-5 minta savas centrumainak erősségét, amit az ammónium deszorpció hőmérsékletének 598 K-ről 673 K-re növekedése jellemez. Ga hatására az m-centrumok eltűnnek a spektrumból, míg az erős centrumok koncentrációja megduplázódik.

3. Mind a HZSM-5, mind a Ga/HZSM-5 erős savas centrumai a második fém hozzáadásával eltűnnek a spektrumból. A M/H-ZSM-5 és M/Ga/H-ZSM-5 mintákon az erős savas centrumok és a második fém kölcsönhatásából jönnek létre a folyamat erős redox centrumai (GaM-OH).

4. Megállapítottuk, hogy a metán - dinitrogénoxid-M/Ga/H-ZSM-5 rendszerben a vizsgált mintákon az N₂O bontási reakciójában CH₄ jelenlétében kétféle aktivitás különböztethető meg: kis- és közepes hőmérsékletű. Az alacsony hőmérsékletű régió a HZSM-5 alapú mintákon 350-470 K, míg a galliumot tartalmazó mintákon 350-415 K között figyelhető meg. A nagy hőmérsékletű régió a második fémtől függően 580-790 K intervallumban figyelhető meg mind az egyfémű M/H-ZSM-5, mind a kétfémű M/Ga/H-ZSM-5 mintákon. Az N₂O bontási reakciójának T₅₀ értéke (az N₂O 50 %-os konverziójának hőmérséklete) a kétfémű Fe/Ga/HZSM-5 és Mo/Ga/HZSM-5 mintákon CH₄ jelenlétében 160 K-el kisebb hőmérsékleten indul el, mint CH₄ nélkül. A kiinduló anyag HZSM-5 és az egyfémű Ga/HZSM-5 minták esetén ez a különbség (ΔT) kicsi, közelít a nullához. Ha a második fém Co, Ag, Au, akkor a ΔT értéke 0 és 160 K között helyezkedik el.

5. A metán-dinitrogénoxid heterogén katalitikus reakciójának mechanizmusát soklépéses összetett sémával jellemezhetjük. A folyamat nem a Mars van Krevelen redox mechanizmus alapján, hanem összetett oxigén átviteli mechanizmus alapján megy végbe, amikor az N₂O nem közvetlenül reoxidálja a redukált aktív centrumokat, hanem a metán és a felületi aktív oxigén kölcsönhatásakor keletkező MGa-OCH₃ szpecieszekkel reagálva:

a) N₂O bomlásakor a M/Ga/H-ZSM-5 minták MGa-OH szerkezetű erős redox centrumain nitrogén és oxigén keletkezik. Az oxigén atomok kisebb hányada beépül a zeolit felületbe (accomodated oxygen), nagyobbik része pedig rövid életű atomi oxigén köztes állapotban (O_n- nascent oxygen) keresztül molekuláris oxigénné rekombinálódik vagy reagál a metánnal.

b) dinitrogénoxid-metán keverék esetén a kezdeti lépésben a MGa-OH szerkezetű erős redox centrumok és a metán közötti reakció CH_x gyökök képződéséhez vezet. Az aktív CH_x gyökök és O_n reakciója által létrejött MGa-OCH₃ aktív centrumok biztosítják a minták közepes hőmérsékletű nagy aktivitását.

c) Az N₂O a MGa-OCH₃ redukált centrumokat MGa-OH centrumokká reoxidálja, biztosítva a katalitikus ciklus folyamatosságának feltételét és a nagy aktivitást.

d) A szerkezetbe beépült (accomodated) oxigén kiemelkedő reakció képessége biztosítja M/Ga/H-ZSM-5 minták a kis hőmérsékletű extra aktivitásának alapját.

6. A metán nem-oxidatív átalakításakor képződő felületi inaktív szén szpecieszek mennyisége csökkenthető a reagensek nyomásának növelésével és/vagy dinitrogénoxid hozzáadásával.

Megállapítottuk, hogy a metán és a kétfémes PtCo részecske közötti reakció eredményeképpen metastabil CoC_x karbid képződik. A karbidok különböző szén nanoszerkezetekre (nanocsövek, nanogömbök, nanoövek) és a bennük zárványként elhelyezkedő kobalt bomlanak el. Ily módon a kobalt elszakad a platinától és a katalizátorok visszafordíthatatlanul deaktiválódnak. Kis mennyiségű N_2O jelenlétében csökkenthető a zeolit alapú kétfémes katalizátorok felületének káros szenesedése.

2.11. A szerződésben vállaltaktól való eltérések

Az OTKA Műszaki-és Természettudományi Kollégiuma (Kollégium) kérésünkre hozzájárult, hogy a T-043521 sz. kutatási szerződés eredeti 2006. december 31-i határideje 2007. december 31-ére módosuljon. A kutatás során elért eredmények és a témához kapcsolódó nemzetközi együttműködések alapján új kutatási irányok jelentek meg. Szükségessé vált újabb módszerek alkalmazása, valamint újabb reakció utak vizsgálata. A kísérletek elvégzése, az adatok feldolgozása, összefoglalása tette szükségessé a határidő módosítást.

Pénzügyi vonatkozásban jelentős változásnak számít, hogy a Kollégium hozzájárult a kutatási támogatás 2007 évi maradványainak módosított felhasználásához mindösszesen 868 e Ft értékben. A T- 43526 projekt átcsoportosított összegét, a Költségterv Befektetett eszközök (4 sor) maradványát 995 eFt-ot, a T-49564 és az F-62481 projektekkel közösen megvalósított beruházás keretében HPLC rendszer beszerzésére fordítottuk. A HPLC módszer alkalmazása lehetővé teszi a kutatási eredmények kiegészítését és teljessé tételét a finomkémiail szempontról aktuális kis hőmérsékletű szelektív oxidációs folyamatok termékeinek vizsgálatával.

2.12. Referenciák és hivatkozások

Eredményeinket 14 (ebből 11 az OTKA nyilvántartási szám feltüntetésével) közleményben hoztuk nyilvánosságra. Színvonalas fórumokon 2 szóbeli (7th Natural Gas Conversion Symposium, Dalian, Kína: 2004 és 8th Natural Gas Conversion Symposium, Natal, Brazília: 2007) és 4 poszter előadás (EUROPACAT-6, Innsbruck, Ausztria: 2003; EUROPACAT-7, Sofia, Bulgária: 2005; EUROPACAT-8, Turku-Abo, Finnország: 2007; 5th World Congress on Oxidation Catalysis, Sapporo, Japán: 2005) keretében mutattuk be a nemzetközi tudományos közvéleménynek.

2.13. A kutatás megvalósításához kapott egyéb támogatások

Az OTKA keretében végzett kutatásokról számos rangos nemzetközi konferencián és szimpóziumon számoltunk be. A részvételek költségeinek előteremtését a Szerződés költségtervében szereplő forrásokon kívül az MTA Izotópkutató Intézet (MTA utazási keret) és a Szabó Zoltán Alapítványtól elnyert utazási támogatások tették lehetővé: 13th International Congress on Catalysis, 2004-Szabó Zoltán Alapítvány -100 eFt; 8th Natural Gas Conversion Symposium, 2007-MTA Izotópkutató Intézet (MTA utazási keret)-250 eFt. A kísérleti bázis fejlesztését kiegészítették az intézeti beruházási keretből felhasznált források.

2.14. További lehetséges irányok, az eredmények hasznosításának lehetőségei

A közepes hőmérsékletű hőmérséklet tartományban (573-773 K) a M/Ga/H-ZSM-5 (M- Fe, Mo, Co) katalizátorokon elért nagy aktivitás lehetővé teszi a dinitrogén-oxid redukív bontásának környezetvédelmi felhasználását. A metán és a dinitrogén-oxid a szén-dioxid után a legelterjedtebb meleggáz effektusban szerepet játszó két gáz és az ózonpajzs roncsolás

hatásban is második és harmadik helyen állnak a freonok után, ami alátámasztja az elért eredmények fontosságát. A M/Ga/H-ZSM-5 (M- Fe, Mo, Co) katalizátorcsalád kis hőmérsékletű (323-373 K) extra aktivitása lehetőséget ad a jelenleg ismert technológiákhoz viszonyítva környezetbarát és energiatakarékos perspektivikus finomkémiai eljárások kifejlesztésére,

Kutatásunk eredményei ígéretesek nem csak a folyamat mechanizmusának megfejtése, hanem a gyakorlati felhasználhatóságot illetően. E miatt a projekt jelentős eredményeinek közzétételét később, 2 éven belül tervezzük és kérjük, hogy a jelentésben foglaltak alapján született minősítést az OTKA kiegészítő eljárásban később módosítsa, figyelembe véve a később megjelent közleményeket. Véleményünk szerint kutatásaink eredményei alapján létrehozott/létrehozható objektumok több témában megfelelnek a szabadalmaztathatóság kritériumainak, ezért kérjük a nyilvánosságra hozatal késleltetését is.

Irodalom

1. R. Corfield, *Chemistry in Britain*, May 2002, 22-25 p.
2. G.I. Golodets, *Heterogeneous Catalytic Reactions Involving Molecular Oxygen*, Elsevier, New York, 1983.
3. T.V. Choudhary, E. Aksoyglu, D.W. Goodman, *Catal. Rev.*, **45** (2003) 151.
4. D.R. Stull, E.F. Westrum, G.C. Sinke, *The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds*, John Wiley and Sons, Inc., New-York-London-Sydney-Toronto, 1969.
5. R. Pitchai, K. Klier, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **28** (1986) 13.
6. K. Tabata, Y. Teng, T. Takemoto et al., *Catalysis Reviews*, **44** (2002) 1.
7. Y. Amenomiya, V.I. Birss, M. Golezdzinowski, et al., *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **32** (1990) 163.
8. J. M. Fox III, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **35** (1993) 169.
9. R.H. Crabtree, *Chem.Rev.*, **95** (1995) 987.
10. L. Guzzi, R.A. Van Santen, K.V. Sarma, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **38** (1996) 249 .
11. J.H. Lunsford, *Catal. Today*, **63** (2000) 165.
12. T. Koerts, R.A. van Santen, *J.Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1991) 1281.
13. M. Belgued, P. Paréja, A. Amariglio, H. Amariglio, *Nature*, **352** (1991) 789.
14. L. Guzzi, K.V. Sarma and L. Borkó, *Catal. Lett.*, **39** (1996) 43.
15. L. Guzzi, Zs. Koppány, K.V. Sarma, L. Borkó and I. Kiricsi, *Stud. Surf. Sci. Catal.* (Eds.: H. Chon, S.-K. Ihm and Y. S. Uh), **105** (1997) 861.
16. L. Guzzi, K. V. Sarma and L. Borkó, *J. Catal.*, **167** (1997) 495.
17. L. Guzzi, L. Borkó, Zs. Koppány and I. Kiricsi, *Stud. Surf. Sci. Catal.* (Eds.: A. Parmaliana et. al.), **119** (1998) 295.
18. L. Guzzi, K.V. Sarma, L. Borkó, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **68** (1999) 95.
19. L. Guzzi, L. Borkó, Z. Schay, D. Bazin and F. Mizukami, *Catal. Today*, **65** (2001) 51.
20. L. Guzzi, G. Stefler, Zs. Koppány and L. Borkó, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **74** (2001) 259.
21. L. Guzzi, L. Takács, G. Stefler, and L. Borkó, *Catal. Today*, **77** (2002) 237.
22. L. Guzzi, G. Stefler, Zs. Koppány and L. Borkó, *Catal. Lett.*, **74** (2001) 259.
23. L. Guzzi, I. Kovács, L. Borkó, I. Kiricsi and D. Bazin, *Stud. Surf. Sci. Catal.* (Eds.: T. Fleisch and E. Iglesia), **136** (2001) 111.
24. D. Bazin, L. Borkó, Zs. Koppány, I. Kovács, G. Stefler, I. Sajó, Z. Schay and L. Guzzi, *Catal. Lett.*, **84** (2002) 169.
25. L. Guzzi, D. Bazin, , I. Kovács, L. Borkó, Z. Schay, J. Linch, P. Parent, C. Lafon, G. Stefler, Zs. Koppány and I. Sajó, *Top. Catal.*, **20** (2002) 129.
26. L. Guzzi, L. Borkó, Zs. Koppány and F. Mizukami, *Catal. Lett.*, **54** (1998) 33.
27. L. Guzzi and L. Borkó, *Catal. Today*, **64** (2001) 91.
28. L. Borkó, L. Guzzi, *Stud. Surf. Sci. Catal.* (Eds. X. Bao and Y. Xu), **147** (2004) 601.

29. L. Borkó, L.Guczi, in „Catalysis and 21st Century Challenges: Basic Science and the Needs of Society”, *13th International Congress on Catalysis*, (Paris, France, 11-16 July, 2004), CD-ROM, P-5-108, 2p.
30. L. Borkó, L. Guzzi, *Top. Catal.*, **39** (2006) 35.
31. L. Borkó, Z.E. Horvath, Z. Schay, L.Guczi, *Stud. Surf. Sci. Catal.* (Eds. M. Schmal, F. B. Noronha and E. Falabella) **167** (2007) 231.
32. L. Borkó, L. Guzzi, in “The European Catalysis Forum”, *Conference Programme and Abstracts on EUROPACAT-6* (Innsbruck, Austria, August 31- September 04, 2003), CD-ROM, A3.077.
33. J.-L. Dubois, *Catal. Today*, **99** (2005) 5.
34. G.I. Panov, A.K. Uriarte, M.A. Rodkin, V.I. Sobolev, *Catal. Today*, **41** (1998) 365.
35. V.R. Choudhary, A.K. Kinage, C. Sivadinarayana, P.Devadas, S.D. Sansare and M. Guisnet, *J.Catal.*, **158** (1996) 34.
36. S.B.Abdul Hamid, E.G.Deruane, P. Mériaudeau, C. Naccache, *Catal. Today*, **31** (1996) 327.
37. N.V Vlasenko, Yu.N. Kochkin, A.M. Puziy, *J. Mol. Catal. A: Chemica*, **1253** (2006) 192.
38. C.T. Au, and M.W. Roberts, *Nature*, **319** (1986) 206.
39. G. I. Golodets, V. A. Borko, V. I. Gomonay, *Theoretical and Experimental Chemistry*, **20** (1984) 293. Translated from *Teoret. Eksperim. Khim.* **20** (1984) 311.
40. S. Kameoka, T. Nobukawa, S. Tanaka, S. Ito, K. Tomishige and K. Tomishige, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5** (2003) 3328.

Publikációk*

- 1*. L.Guczi, G. Stefler, L. Borkó, Zs. Koppány, F. Mizukami, M. Toba and S. Niwa, Re-Co bimetallic catalysts prepared by sol/gel technique: characterization and catalytic properties, *Appl. Catal. A*, **246** (2003) 79-86.
2. L. Borkó, L. Guzzi, Non-oxidative Methane Transformations: Effect of Catalyst and Pressure, in “The European Catalysis Forum”, *Conference Programme and Abstracts on EUROPACAT-6 Innsbruck* (Innsbruck, Austria, August 31- September 04, 2003), CD-ROM, A3.077.
- 3*. L.Borkó, L. Guzzi, Middle Pressure Methane Conversion into C₂ Hydrocarbons on Supported Pt-Co Catalysts, in 7th Natural Gas Conversion Symposium, *Book of Abstracts*, (Dalian, China, June 6-10, 2004), pp. 287-288.
- 4*. L.Borkó, L. Guzzi, Middle Pressure Methane Conversion into C₂ Hydrocarbons on Supported Pt-Co Catalysts, in 7th Natural Gas Conversion Symposium, *Studies in Surface Sciences and Catalysis* (Eds. X.Bao and Y.Xu), **vol. 147**, p. 601-606, Elsevier Sci. Publ. Co., Amsterdam, 2004.
- 5*. L.Borkó, L.Guczi, Non-oxidative Methane Transformations on Supported Pt-Co Catalysts: Role of Platinum, in „Catalysis and 21st Century Challenges: Basic Science and the Needs of Society”, CD-ROM, *13th International Congress on Catalysis*, (Palais des Congres, Paris, France), 11-16 July, 2004), P-5-108, 2p.
6. Guzzi László, Borkó László, Csúcstechnológiák, paradigmaváltások. A metán katalitikus hasznosítása, *Magyar Kémikusok Lapja*, **59** (2004) 370-376.
- 7*. L. Borkó, Zs. Koppány, Z. Schay, L. Guzzi, Novel Method in Methane Activation: Oxidative Transformations on Mo/Ga/HZSM-5 Catalyst in Presence of N₂O, in. "Catalysis: a Key to Richer and Cleaner Society", *7th European Congress on Catalysis* (Bulgaria, Sofia, 28 August-3 September, 2005), CD-ROM, P-10-31, 2p.

- 8*. L. Borkó, Zs. Koppány, Z. Schay, L. Guzzi, Oxidative Transformation of Methane on Mo/Ga/HZSM-5 Catalyst in Presence of N₂O, "*Innovations in Oxidation Catalysis Leading to a Sustainable Society*", 5th World Congress on Oxidation Catalysis (Sapporo, Japan, 25-30 September, 2005), pp. 394-395.
- 9*. L. Borkó, L. Guzzi, Non-Oxidative Methane Transformations into Higher Hydrocarbons over Bimetallic Pt-Co Catalysts Supported on Al₂O₃ and NaY, *Top. Catal.*, **39** (2006) 35-43.
- 10*. L. Borkó, Z.E. Horvath, Z. Schay, L. Guzzi, The role of carbon nanospecies in deactivation of cobalt based catalysts in CH₄ and CO transformation, in 8th Natural Gas Conversion Symposium, *Book of Abstracts*, (Natal, Brazil, May 27 -31, 2007) 2p.
- 11*. L. Borkó, Z.E. Horvath, Z. Schay, L. Guzzi, The role of carbon nanospecies in deactivation of cobalt based catalysts in CH₄ and CO transformation, *Studies in Surface Sciences and Catalysis* (Eds. M. Schmal, F. B. Noronha and E. Falabella), **vol. 167**, p. 231-236, Elsevier Sci. Publ. Co., Amsterdam, 2007.
- 12*. L. Borkó, N. V. Vlasenko, Zs. Koppány, Z. Schay, P.E. Strizhak, L. Guzzi, Acid-redox transformation in Fe/Ga/HZSM-5 catalyst generating highly active sites in reaction between the nitrous oxide and methane, 8th European Congress on Catalysis (Turku/Åbo, Finland, 26-31 August, 2007), CD-ROM, 2p.
- 13*. L. Borkó; N.V. Vlasenko; Zs. Koppány; Z. Schay; P.E. Strizhak; L. Guzzi: Generating of highly active redox sites in reaction between N₂O and CH₄ from acidic centers of Me/H-ZSM-5 and Me/Ga/H-ZSM-5 (Me-Fe, Co, Mo) catalysts, *14th International Congress on Catalysis "Catalysis as the Pivotal Technology for the Future Society"*, *Book of Abstracts*, 2pp., 2008, submitted.
- 14*. L. Borkó; Zs. Koppány; Z. Schay; L. Guzzi: Novel Mo/Ga/HZSM-5 catalyst in environmentally important reductive transformation of N₂O in the presence of CH₄, *Catal. Today.*, 2008, submitted.

* - csillaggal jelölve az OTKA nyilvántartási szám feltüntetésével megjelent, illetve közlésre elküldött publikációk.

“ 1. A projekt jelentős eredményeinek közlését később, 2 éven belül tervezzük és kérjük, hogy a jelentésben foglaltak alapján született minősítést az OTKA kiegészítő eljárásban később módosítsa, figyelembe véve a később megjelent közleményeket.
 2. Véleményünk szerint, kutatásaink eredményei alapján létrehozott/létrehozható objektumok több témában megfelelnek a szabadalmaztathatóság kritériumainak, ezért kérjük a nyilvánosságra hozatal késleltetését.
 3. Az 1-2 pontok aktualitásának megszűnte után hozzájárulok ahhoz, hogy a T-043521 OTKA nyilvántartási számú kutatás eredményei alapján készült zárójelentésemet, az OTKA Bizottság nyilvánosságra hozza, illetve a tudományos közösség számára ismert, elérhető archívumban archiválja.”

Dátum: Budapest, 2008.02.28

Borkó László