

SELEKTIVNÍ KATALYTICKÁ REDUKCE NO_x UHLOVODÍKY V OXIDAČNÍ ATMOSFÉŘE NA ZEOLITOVÝCH KATALYZÁTORECH

LIBOR ČAPEK a BLANKA WICHTERLOVÁ

Ústav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského, Akademie věd České republiky, Dolejškova 3, 182 23 Praha 8
e-mail: wichterl@jh-inst.cas.cz

Došlo 10.1.03, přepracováno 26.3.03, přijato 4.4.03.

Klíčová slova: oxidy dusíku, selektivní katalytická redukce uhlovodíky, zeolity

Obsah

- Úvod
 - NO_x zdroje a dopad na životní prostředí
 - Odstranění NO_x z exhalátů
- Selektivní katalytická redukce NO_x uhlovodíky
 - Katalyzátory
 - Selektivní katalytická redukce NO_x uhlovodíky na zeolitových katalyzátorech
 - Základní představa
 - Mechanismus
 - Vliv uhlovodíku a typu kationtu iontově vyměněného do matrice zeolitu
- Vliv vodní páry na selektivní katalytickou redukci NO_x uhlovodíky
 - Co-zeolity
 - Fe-zeolity
 - Pt-zeolity
 - Pd-zeolity
 - Ga- a In-MFI
 - Cu-zeolity
- Závěr

1. Úvod

1.1. NO_x, zdroje a dopad na životní prostředí

V atmosféře se vyskytuje sedm oxidů dusíku o složení NO, NO₂, NO₃, N₂O, N₂O₃, N₂O₄ a N₂O₅, mezi nimiž probíhají chemické reakce¹. Nejvýznamnějšími složkami emisí oxidů dusíku, pocházejících ze spalovacích a průmyslových zdrojů jsou NO, NO₂ a N₂O. Asi 70 % celkového množství všech emisí oxidů dusíku představuje NO (cit.^{2,3}), který se v atmosféře rychle oxiduje na NO₂ (cit.^{4,5}). Emise NO a NO₂ jsou běžně definovány jako emise NO_x.

Všechny oxidy dusíku výrazně ovlivňují rovnováhu ekosystému a mají negativní vliv na zdraví živých organismů. Jsou schopny zasáhnout všechny části dýchacího ústrojí a jsou hlavní příčinou fotochemického smogu a kyselých dešťů⁶.

Doba života oxidů dusíku v atmosféře je přibližně 120 roků (cit.⁷).

N₂O se výrazně podílí na klimatických změnách a do atmosféry uniká hlavně při denitrifikačních procesech a výrobě kyseliny adipové. Přestože jde o skleníkový plyn, který v atmosféře přetrvává nejdéle ze všech oxidů dusíku, v současné době neexistují limity emisí této složky v exhalátech. Avšak současné emise N₂O v Evropě, které činí 1200–1300 kt N₂O-N (vztaženo na atom N) za rok, bude nutné v nejbližší době snížit na 200–250 kt N₂O-N (vztaženo na atom N) za rok⁸.

Elektrárny spalující fosilní paliva nebo zemní plyn, chemický průmysl (např. výroba kyseliny dusičné) a spalovací turbíny představují stacionární zdroje NO_x. Naopak mobilními zdroji NO_x jsou dopravní prostředky⁹ spalující benzín, zemní plyn nebo dieselová paliva³. Hlavní podíl NO_x je emitován do atmosféry při spalovacích procesech¹⁰. Přírodní zdroje NO_x, jako atmosférické výboje¹¹ a produkce půdními mikroby, tvoří v současné době méně významnou část¹⁰.

Motory spalující benzínová paliva zpravidla pracují se stechiometrickou směsí, kde množství přidávaného vzduchu přesně odpovídá konverzi paliva na CO₂ a vodu. Poměr vzduch/palivo je pro stechiometrickou směs 14,7 (cit.¹²). V polovině 80. let byl pro likvidaci NO_x ze stechiometrických směsí vyvinut tzv. třicestný katalyzátor, který je široce aplikován jako součást všech benzínových motorů.

Motory spalující dieselová paliva¹³ stejně tak jako většina stacionárních zařízení naproti tomu pracují v přebytku vzduchu. Poměr vzduch/palivo je pro tyto směsi v rozsahu 21–23 (cit.¹²). K odstranění NO_x ze stacionárních zdrojů se v oxidační atmosféře využívá selektivní katalytická redukce NO_x (SCR-NO_x) amoniakem, avšak doposud nebyla vyvinuta žádná technologie pro odstranění NO_x z mobilních zdrojů oxidací.

Další nároky na snížení obsahu škodlivých látek (oxidů dusíku, síry a uhlíku, organických sloučenin apod.) v exhalátech, dle norem 98/69/EC (tab. I), podstatně zvýší výdaje na kontrolu emisí v zemích EU, a to odhadem ze současných 58,5 na 66 miliard EUR/rok. Z navýšených výdajů připadá 60 %, tj. 4,5 miliard EUR/rok, na zvýšení účinnosti odstranění NO_x.

Tabulka I

Emisní limity pro osobní automobily v g.km⁻¹

Směrnice	Platnost od	Osobní automobily s motory spalujícími					
		benzín			diesel		
		CO	C _x H _y	NO _x	CO	C _x H _y	NO _x
EURO I	1.7.1992	4,05	0,66	0,49	2,88	0,20	0,78
EURO II	1.1.1996	3,28	0,34	0,25	1,06	0,19	0,73
EURO III ^a	1.1.2000	2,30	0,20	0,15	0,64	0,06	0,50
EURO IV ^a	1.1.2005	1,00	0,10	0,08	0,50	0,05	0,25

^a Směrnice 98/69/EC

(cit.¹⁴). Zlepšení současných technologií odstranění NO_x z exhalátů a nalezení nového technického způsobu odstranění NO_x z exhalátů dieselových motorů tak může přinést nejen výrazné snížení množství NO_x emitovaného do atmosféry, což je prvořadý cíl, ale i výrazné snížení finančních nákladů.

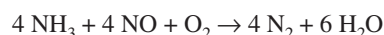
1.2. Odstranění NO_x z exhalátů

Způsob odstranění NO_x z exhalátů záleží především na zdroji emisí (mobilní nebo stacionární), použitém palivu, složení exhalátů (oxidační nebo redukční atmosféra a koncentrace NO_x) a procesu při kterém k emisi NO_x dochází. Existují dva hlavní technologické přístupy omezení obsahu NO_x v emisích, primární a sekundární¹. Primárním opatřením je kontrola obsahu dusíku v palivu a užití hořáků s nižší teplotou. Sekundární způsoby odstranění NO_x z exhalátů se dělí na absorpční a katalytické, přičemž široké aplikace doznalo použití třícestného katalyzátoru a technologie SCR-NO_x amoniakem s použitím V₂O₅-WO₃/TiO₂ jako katalyzátoru.

Absorpční procesy jsou vhodné pro malotonážní zdroje NO_x a pro zdroje s proměnlivou koncentrací NO_x. Hlavní výhodou je současné odstranění oxidů dusíku a síry. Naproti tomu nevýhodou je tvorba odpadních vod s vysokým obsahem dusičnanů a dusitanů a nízká rozpustnost NO_x. Z tohoto důvodu je nutné převedení NO_x na NO₂, což je finančně náročné.

Třícestný katalyzátor současně eliminuje CO, NO_x a uhlovodíky (C_xH_y) na základě katalytické redukce NO_x na N₂ a oxidace CO a C_xH_y na CO₂ a H₂O (cit.^{15,16}). Katalyzátorem je ušlechtilý kov (Pt, Rh nebo Pd) nanesený na alumině a na keramickém nosiči. Hodnoty konverze všech tří složek výrazně závisí na poměru vzduch/palivo¹⁷, přičemž třícestný katalyzátor efektivně oxiduje C_xH_y a CO a stejně tak redukuje NO_x pouze v úzkém rozmezí poměru vzduch/palivo¹⁸. Efektivní využití třícestného katalyzátoru je dosaženo pro stechiometrický poměr vzduchu a paliva. S rostoucí koncentrací vzduchu významně klesá konverze NO_x.

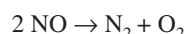
SCR-NO_x amoniakem v oxidační atmosféře¹ je technologie používaná výhradně u stacionárních zdrojů (např. elektrárny¹⁹) a popisuje ji chemická reakce



Převážně je využíván V₂O₅-WO₃/TiO₂ katalyzátor²⁰, efektivní v teplotním rozsahu 250–400 °C. Avšak v poslední době byly navrženy jako katalyzátory také Cu-zeolity^{21–24}, které redukuje NO_x na N₂ amoniakem za teplot 180–250 °C. Jejich využití spadá do oblasti odstranění NO_x z chemických výrob, kde je za současné technologie nutné ohřívání odpadních plynů.

Zásadním problémem SCR-NO_x amoniakem je skladování, doprava a nástřik silně korozivního amoniaku do systému a únik případně nezreagovaného amoniaku¹. V současné době je únik amoniaku limitován hodnotou 2 ppm, což vyžaduje vysoký stupeň kontroly procesu. S rostoucími požadavky na bezpečnost práce s amoniakem bude nezbytné nahrazení dosavadní technologie jiným způsobem odstranění NO_x z exhalátů. Nejpravděpodobnější je využití jiného, nezávadného redukčního činidla, přičemž pro praktické využití v širokém měřítku je nadějně především použití parafinů.

Z technologického hlediska by byl velice atraktivní přímý rozklad NO na molekulární dusík a kyslík^{25–27} bez použití redukčního činidla podle chemické reakce,



která je z termodynamického hlediska možná ($\Delta G_{298}^0 = -87,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), ale její rychlost je negativně ovlivněna vysokou hodnotou aktivační energie. Jako katalyzátory přímého rozkladu²¹ byly testovány ušlechtilé kovy a oxidy s nižší valencí²⁸. Ty katalyzují rozklad NO, avšak vznikající kyslík ihned oxiduje kovové a oxidové katalyzátory, které se ireverzibilně deaktivují. Jedinými katalyzátory vykazujícími relativně vysokou a stabilní aktivitu v přímém rozkladu NO jsou vysokosilikátové zeolity s iontově vyměňnými Cu ionty, jako např. Cu-MFI (cit.^{29,30}), Cu-BEA (cit.^{30,31}). V důsledku nízkého negativního náboje ve skeletu Cu-MFI zeolitu je výrazně snížen pozitivní náboj na Cu iontech. Tím se stabilizuje monovalentní stav Cu iontů, jež jsou aktivními centry pro přímý rozklad NO. Avšak přebytek vodní páry v exhalátech významně snižuje aktivitu tohoto katalyzátoru. Zejména tato skutečnost má za následek, že i přes intenzivní výzkum nemá v blízké budoucnosti technologie přímého rozkladu NO_x reálnou naději na realizaci.

2. Selektivní katalytická redukce NO_x uhlovodíky

O SCR-NO_x uhlovodíky byla publikována celá řada přehledných prací^{12,32–35}. Tento postup odstranění NO_x v oxidační atmosféře má potenciální uplatnění pro odstranění NO_x jak ze stacionárních, tak i z mobilních zdrojů, kde doposud nebyla vyvinuta potřebná technologie. Problémem je stále nízká aktivita katalyzátoru za reálných podmínek a zejména malá odolnost katalyzátoru k vodní páře (~10 obj.%) a SO₂ (~150 ppm). Deaktivace katalyzátoru v důsledku přítomnosti SO₂ je způsobena oxidací SO₂ na SO₃ a následnou tvorbou sulfátů příslušných kovů. Vzhledem k tomu, že se předpokládá významné snížení obsahu síry v palivech, nejsou studie vlivu SO₂ na SCR-NO_x uhlovodíky středem hlavní pozornosti. Ta se obrací zejména ke studiu vlivu vodní páry.

Dostatečně účinný katalyzátor by měl vykazovat vysokou aktivitu, selektivitu a odolnost za vysokých prostorových rychlostí (30 000–60 000 h⁻¹) a v širokém rozmezí teplot (250–550 °C).

2.1. Katalyzátory

V 90. letech Iwamoto a spol.³⁶ a Held a spol.³⁷ nezávisle objevili a patentovali^{38,39} redukci NO uhlovodíky na Cu-MFI katalyzátoru v přebytku kyslíku. Tato oblast výzkumu doznala pro svou vysokou aktuálnost velké pozornosti. Vedle katalyzátorů na bázi zeolitů, o kterých je pojednáno níže, bylo publikováno^{40–45} využití oxidů kovů (Cu, Co, Ni, Mn, Fe, Ag, V, Cr, Pt, Rh, Pd) nanesených na anorganických nosičích, přičemž obecně bylo dosaženo vyšší aktivity pro oxidy kovů nanesené na alumině jako nosiči, než na silice. Ag-Al₂O₃ patří mezi nejaktivnější katalyzátory na bázi oxidů kovů. Tento katalyzátor vykazoval vysokou aktivitu v přítomnosti vodní páry za použití methanu^{42,43}, ale i oktanu⁴⁶ jako redukčního činidla.

Zeolity jsou trojrozměrné, mikroporézní, krystalické aluminosilikáty s definovanou vnitřní strukturou a vysokým vnitřním povrchem (cca 400–800 m²·g⁻¹). Krystalická struktura

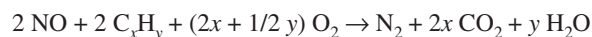
poskytuje přesně uspořádaný systém vnitřních kanálů a vysokou kapacitu iontové výměny. Chemické složení zeolitů ve formě oxidů je dáno vzorcem $M_{2n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot tH_2O$, kde n je valence kationtu a s a t je obsah SiO_2 a H_2O v zeolitu. Složení jednotkové cely vyjadřuje strukturní vzorec $M_{x/m}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot wH_2O$, kde w je obsah H_2O a y/x znamená molární poměr Si/Al v krystalické mřížce.

Minimální molární poměr Si/Al ve skeletu je 1, protože podle Loewensteinova pravidla jsou zakázány vazby Al-O-Al. Mezi zeolity s vysokým obsahem Al patří např. zeolity⁴⁷ typu A s Si/Al = 1 a faujasity (X, Y) (Si/Al = 1,2–3,0). Zeolity s vysokým obsahem Si (vysokosilikátové) zahrnují např. mordenit (MOR), ferrierit (FER), ZSM-5 (MFI) a beta (BEA) zeolit. Pro tyto zeolity je poměr Si/Al ≥ 8 (cit.⁴⁷).

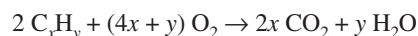
2.2. Selektivní katalytická redukce NO_x uhlovodíky na zeolitových katalyzátorech

2.2.1. Základní představa

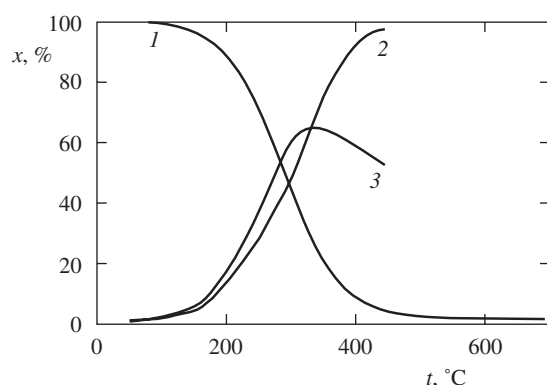
SCR- NO_x uhlovodíky v oxidační atmosféře probíhá podle chemické reakce



Zpravidla je nutná vyšší koncentrace uhlovodíku (molární poměr C/N > 1), než jaká odpovídá stechiometrii reakce, protože současně s redukcí NO může docházet i k oxidaci uhlovodíku



Konverze NO na N_2 v závislosti na teplotě vykazuje maximum, zatímco konverze uhlovodíku monotónně roste do hodnoty 100 % (obr. 1). Průběh konverze NO na N_2 je ovlivněn dvěma faktory, jednak termodynamickou rovnováhou NO- NO_2 , jednak spalováním uhlovodíku kyslíkem za vyšší teploty. S rostoucí teplotou se posouvá termodynamická rovnováha NO- NO_2 ve prospěch NO, což působí proti směru jednoho ze stupňů redukce NO_x , kterým je oxidace NO na NO_2 . S rostoucí teplotou se rovněž zvyšuje nežádoucí spalování



Obr. 1. Závislost konverze NO na N_2 (1) a celkové konverze uhlovodíku (2) na teplotě pro SCR- NO_x uhlovodíky; termodynamická rovnováha NO- NO_2 vyjádřená jako výtěžek NO_2 (3)

uhlovodíku kyslíkem snižující množství uhlovodíku podílejícího se na redukcí NO_x .

Aktivita katalyzátoru pro SCR- NO_x uhlovodíky je dána výtěžkem N_2 a selektivním využitím uhlovodíku, definovaným jako podíl uhlovodíku účastnícího se redukce NO_x a celkově zreagovaného uhlovodíku. Dále je sledována selektivita redukce NO_x vzhledem k N_2 (nežádoucími produkty jsou NO_2 , N_2O a organické dusíkaté sloučeniny) a selektivita oxidace uhlovodíku vzhledem k CO_2 (nežádoucím produktem je CO). SCR- NO_x uhlovodíky vedoucí k vysokému obsahu N_2O a CO by vyžadovala následné odstranění těchto produktů a má menší naději na praktické uplatnění. Tvorba vedlejších produktů je zásadně ovlivněna⁴⁸ katalyzátorem a dále použitým uhlovodíkem, složením NO_x a přítomností vodní páry a SO_2 .

2.2.2. Mechanismus

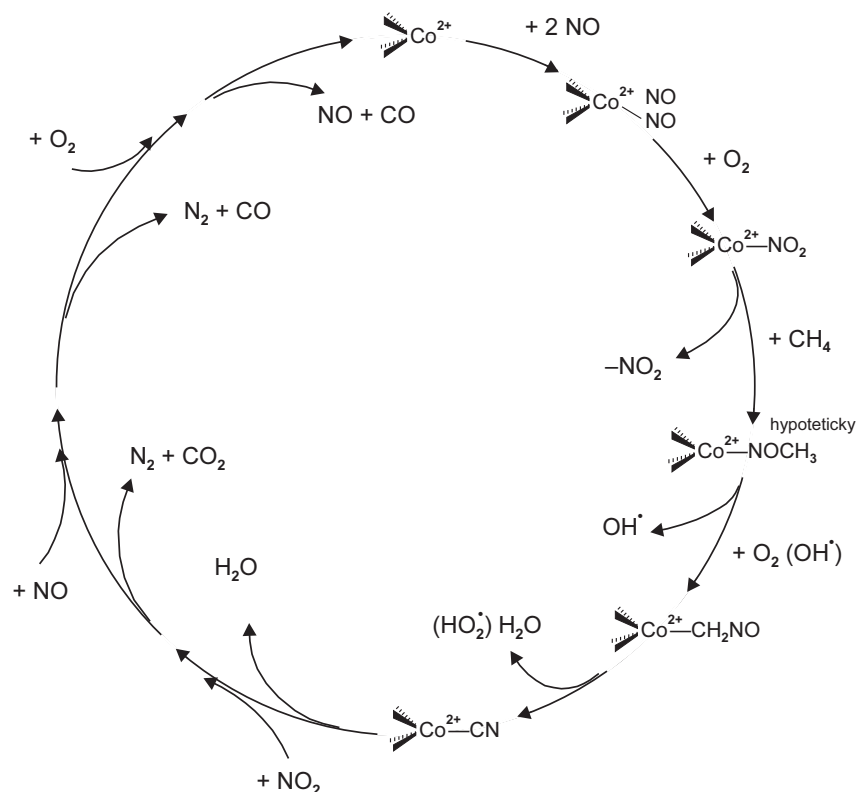
Prvním stupněm SCR- NO_x uhlovodíky je oxidace NO na NO_2 , který dále tvoří komplexy typu NO_y (kde $y \geq 2$), což bylo prokázáno^{49–54} studiem SCR- NO_x uhlovodíky v systémech NO- CH_4 - O_2 a CH_4 - NO_2 . Obecně s rostoucí koncentrací kyslíku roste aktivita zeolitu, která dosahuje konstantní hodnoty okolo 2 obj.% kyslíku^{55,56}. Oxidace NO může probíhat na kationtech přechodných kovů⁵⁷ dispergovaných oxidových klastrech⁵² a Lewisových centrech^{49,58}, přičemž se předpokládalo, že kyslík adsorbovaný na Lewisových centrech je aktivován elektrostatickou polarizací pocházející ze struktury zeolitu⁵⁹. V poslední době však je diskutována zásadní role stopového množství Fe na oxidaci NO (cit.⁶⁰), avšak prozatím nebyla určena struktura aktivních Fe center při stopových koncentracích.

Limitujícím krokem SCR- NO_x methanem je roztržení C-H vazby za vzniku volného radikálu^{50,61–66}. Cowan a spol.^{61,62} k tomuto závěru dospěli na základě isotopového efektu při použití CH_4 a CD_4 . Tento efekt však nebyl pozorován při použití 2-methylpropanu^{62,67}, kde je limitujícím stupněm patrně oxidace NO nebo rozklad povrchového meziprojektu.

K aktivaci uhlovodíku dochází^{57,65} při reakci s adsorbovanými komplexy NO_y ($y \geq 2$). Předpokládá se, že vznikají organické nitroso-, případně nitrosoloučeniny, které se dále podílejí na tvorbě molekuly N_2 . V případě reakce NO_x s methanem je vyloučena tvorba olefinů, ale je možné spojení dvou methylových radikálů na ethan⁵⁰. Komplikovanější situace je u vyšších uhlovodíků. Odtržením H atomu z propenu vznikal allylový radikál a isokyanát nebo HCN⁶⁸ jako meziprodukt, naopak u propanu tento meziprodukt pozorován nebyl^{65,69}, ale vznikl sekundární propylový radikál⁷⁰.

Isotopové značení atomů dusíku ^{14}N a ^{15}N v molekule NO prokázalo^{70,71}, že při vzniku molekuly dusíku pochází jeden atom dusíku z adsorbovaného dusíkatého meziprojektu a druhý z plynné molekuly NO.

I přes dlouhodobý výzkum mechanismu SCR- NO_x uhlovodíky na zeolitových katalyzátorech se nepodařilo jednoznačně prokázat sled elementárních reakcí. Přestože jsou základní aspekty SCR- NO_x uhlovodíky (role kyslíku, první stupeň, limitující stupeň, tvorba molekuly N_2) podobné, nelze mechanismus SCR- NO_x uhlovodíky vystihnout jedním, univerzálním mechanismem, avšak sled radikálových reakcí je specifický pro určitý typ katalyzátoru a uhlovodíku. Byly navrženy jednotlivé mechanismy, např. pro SCR- NO_x methanem na Pd-MFI (cit.⁷²), Co-MFI (cit.^{73,74}) (obr. 2), Co-FER

Obr. 2. Předpokládaný reakční mechanismus SCR-NO_x methanem na Co-ZSM-5

(cit.⁵⁷), Cu-MFI (cit.⁷³) a Fe-MFI (cit.⁷³), SCR-NO_x propanem na Cu-MFI (cit.⁶³) a Fe-MFI (cit.⁷⁵), SCR-NO_x propenem na Cu-MFI (cit.⁷⁶) a Ag/γ-Al₂O₃ (cit.^{77,78}) a SCR-NO_x 2-methylpropanem⁶⁷ na M-MFI (M = Cu, Co, Fe) předpokládající sled radikálových reakcí.

Znalost mechanismu je nezbytná pro vývoj optimální struktury katalyzátoru, stejně tak jako pro optimální vedení celého procesu. Na základě studií mechanismu byly charakterizovány vlastnosti katalyzátoru vhodného pro SCR-NO_x uhlovodíky. Katalyzátor by měl vykazovat vysokou kapacitu pro adsorpci NO a uhlovodíku, vysokou rychlost oxidace NO na NO₂ a vysoký stupeň konverze redukce NO_x a naopak nízký stupeň konverze oxidace uhlovodíku molekulárním kyslíkem⁷⁹.

2.2.3. Vliv uhlovodíku a typu kationtu iontové výměněného do matrice zeolitu

Uhlovodíky se pro daný katalyzátor dělí vzhledem k redukci NO_x na selektivní a neselektivní²¹. Methan je selektivním redukčním činidlem pro Co (cit.^{50,64}), Pd (cit.^{80–84}), Ga a In (cit.^{49,85,86}) ve vysokosilikátových zeolitech, zatímco pro Cu-MFI (cit.^{21,64,87,88}) a Fe-MFI (cit.^{71,89}) je neselektivním redukčním činidlem. Adsorbované komplexy NO_y nejsou v případě Cu-MFI schopny odstranění atomu H z molekuly CH₄ (cit.⁹⁰), ale naopak přednostně probíhá oxidace CH₄ na CO₂ (cit.⁶³). Avšak Cu-NO_y komplexy reagují s vyššími uhlovodíky, např. propanem⁹⁰. Obecně lze shrnout, že aktivita a selektivita katalyzátoru pro SCR-NO_x je výrazně vyšší při použití propanu nebo 2-methylpropanu, než methanu jako redukčního činidla.

Katalytická aktivita M-MFI (M = Co (cit.^{52,64,79,91}), Cu (cit.^{55,92–94}), Pd (cit.⁸⁴), Fe (cit.^{95,96}), Ga (cit.⁹⁷) a Pd (cit.^{81,84}), M-BEA (M = Co (cit.^{98,99}), Cu (cit.⁵⁵)) a dalších zeolitů (Co-FER (cit.¹⁰⁰), Cu-Y (cit.⁹⁴) apod.) obecně roste s množstvím vyměněného kationtu do stupně iontové výměny 80–100 %. Další zvýšení koncentrace kationtu v zeolitu obecně vede k poklesu katalytické aktivity, případně selektivity katalyzátoru⁹⁹. Zatímco v zeolitech s nižším stupněm iontové výměny je převážná část kationtů přítomná ve formě jedno- nebo dvojmocného iontu, za vyššího stupně iontové výměny byl popsán výskyt oxo-komplexů [Cu-O-Cu]²⁺ (cit.⁹⁰), [HO-Fe-O-Fe-OH]²⁺ (cit.¹⁰¹), μ-oxo kobaltových center⁹⁹ apod. U zeolitů obsahujících více kovu než odpovídá výměnné kapacitě byla pozorována přítomnost oxidových „klastřů“ jako jsou PdO (cit.⁸⁴), Co₃O₄ (cit.⁹⁸), CuO (cit.⁹⁰) apod. Vznik oxidové složky byl rovněž popsán v souvislosti s deaktivací katalyzátoru v průběhu SCR-NO_x uhlovodíky⁸⁰. To naznačuje, že aktivními centry jsou iontově vyměněné kationty kovů koordinované k matici zeolitu a ne oxidové částice, které se tvoří při vyšším obsahu kationtů v zeolitu.

3. Vliv vodní páry na selektivní katalytickou redukci NO_x uhlovodíky

Vodní pára je silný konkurenční adsorbent k reaktantům SCR-NO_x uhlovodíky. Přibližně 10–12 obj. % H₂O je obsaženo v reálných exhalátech ze spalovacích procesů a z chemického průmyslu a jen cca 0,1 obj. % H₂O vzniká v průběhu reakce¹⁰².

Tabulka II

Aktivita vybraných katalyzátorů pro SCR-NO_x uhlovodíky v přítomnosti vodní páry a SO₂

Katalyzátor	<i>x</i> (NO na N ₂) [%]	C _x H _y	<i>T</i> [°C]	<i>c</i> (H ₂ O) [obj.%]	<i>c</i> (SO ₂) [ppm]	Zatížení katalyzátoru ^a [h ⁻¹]	Stabilita [h]	Poznámky	Lit.
Co-MFI	90	isobutan	390	10	–	42 000	50	příprava sublimací CoCl ₂	118
Co-MFI	96	isobutan	400	10	–	42 000	100	příprava sublimací CoBr ₂	119
Co-BEA	73	propan	400	9	0,3	15 000	4 000		79,112
Fe-MFI	95	isobutan	500	20	150	4 200	2 500	nebylo reprodukováno	95
Fe-MFI	76	isobutan	375	10	–	42 000	–		96
Fe-MFI	80	propan	350	7	–	7 500	–		123
FeLa-MFI	90	isobutan	350	10	–	42 000	100	La: nárůst <i>x</i> (NO na N ₂) ze 70 na 90 %	103
CoPt-MFI	55	propen	350	6	200	19 500	–	0,1 hm.% Pt, selektivita na N ₂ 90 %	58
PdCo-MFI	65	methan	500	10	–	740	40	0,4 hm.% Pd, 3,3 hm.% Co	83
PdCe-MOR	58	dodekan	350	15	100	30 000	240		144
IrIn-MFI	59	methan	500	5	–	36 000	–	0,2 hm.% Ir	85,148
PtIn-MFI	68	methan	500	5	–	36 000	–	1 hm.% Pt	85

^a Objem plynné směsi při laboratorní teplotě a tlaku dávkovaný za jednotku času na jednotku objemu lože katalyzátoru (GHSV)

Jak již bylo uvedeno v kapitole 2, odolnost katalyzátoru k vodní páře je jedním z klíčových problémů aplikace SCR-NO_x uhlovodíky (tab. II). Katalyzátor může v přítomnosti vodní páry podléhat reverzibilní nebo ireverzibilní deaktivaci. Reverzibilní deaktivace zeolitu je způsobena adsorpcí molekul vody na aktivních centrech, protože molekuly vody jsou stejně jako NO_x Lewisovy báze a adsorbují se na stejných centrech¹⁰². Ireverzibilní deaktivace je způsobena hydrolyzou atomů Al z mřížky zeolitu vedoucí ke ztrátě kapacity iontové výměny zeolitu a k přeměně aktivních center kationtu na oxidové klastry. Studie vlivu vodní páry na aktivitu rozličných struktur katalyzátorů pro SCR-NO_x uhlovodíky prokázala, že většina katalyzátorů na bázi zeolitů podléhá v přítomnosti vodní páry pouze reverzibilnímu poklesu aktivity.

Vliv vodní páry na aktivitu zeolitu pro SCR-NO_x uhlovodíky byl vysvětlen na základě kinetiky reakce. K popisu SCR-NO_x methanem na Co-MFI (cit.¹⁰²) a Co-FER (cit.¹⁰⁰) byl použit Langmuirův-Hinshelwoodův mechanismus. Byl vysloven předpoklad, že molekuly vody jsou v zeolitu adsorbovány na centrech, aktivních jak pro redukci NO, tak pro oxidaci uhlovodíku. S rostoucí teplotou reakce se snižuje rovnovážná adsorpce molekul vody na aktivních centrech, čímž se snižuje i negativní vliv vodní páry na katalytickou aktivitu.

Přestože pro většinu katalyzátorů vodní pára a SO₂ působí negativně na katalytickou aktivitu redukce NO uhlovodíky, u některých katalyzátorů byla aktivita redukce NO uhlovodíky v přítomnosti vodní páry (Fe-MFI^{96,97,103}, Pd-MOR¹⁰⁴), resp. v přítomnosti SO₂ (Pd-Pt/ZrS₂) (cit.¹⁰⁵) naopak zvýšena. Tento jev zatím nebyl objasněn.

3.1. Co-zeolity

V závislosti na matici zeolitu byla nalezena následující pořadí aktivit Co-zeolitů pro redukci NO methanem v nepřítomnosti vodní páry MFI > FER > BEA >> MOR >> CHA ≈

FAU (cit.^{30,106}). Ve struktuře zeolitů Co-MFI (cit.¹⁰⁷), Co-FER (cit.¹⁰⁸), Co-BEA (cit.¹⁰⁹) a Co-MOR (cit.¹¹⁰) byly určeny tři polohy izolovaných Co-iontů vykazujících rozdílnou aktivitu při redukci NO methanem. Zatímco ve strukturách FER a MOR vykazovaly nejvyšší aktivitu Co ionty vázané k mřížkovým kyslíkům hlavní kanálové struktury, ve struktuře MFI byly neaktivnější Co ionty koordinované v deformovaném šestičlenném kruhu na průsečíku rovného a sinusoidního kanálu¹⁰⁶.

Odlišné pořadí aktivit Co-zeolitů bylo nalezeno pro SCR NO propanem v přítomnosti vodní páry^{79,111–113}, a to BEA > MFI > MOR >> FER >> Y.

Co-BEA vykazoval vysokou a stabilní aktivitu redukce NO propanem v přítomnosti 9 obj.% H₂O a 0,3 ppm SO₂ po dobu 4000 h (cit.^{79,112,114}). Po ukončení katalytického testu nebyly nalezeny změny struktury a ve skeletu zeolitu byl detegován¹¹⁵ pouze tetraedricky koordinovaný Al. Pouze atomárně dispergované Co ionty byly přítomny v Co-BEA až do maximálního stupně iontové výměny (100 %). Další Co-centra, identifikována jako μ-oxokobaltové komplexy byla pozorována v oblasti úplné iontové výměny^{98,99}. Oxidové klastry Co₃O₄ byly pozorovány v zeolitu s vyšší koncentrací Co než jaká odpovídá výměnné kapacitě, přičemž bylo prokázáno, že oxidové klastry jsou příčinou poklesu aktivity SCR-NO_x v důsledku zvýšení oxidace propanu.

Studium vlivu iontové výměněných kokationtů (Ni, Ca, Sr, Ba, La, Mn, Ag) do struktury Co-BEA zeolitu prokázalo pozitivní vliv Ni (cit.^{116,117}) na aktivitu SCR-NO_x propanem v přítomnosti vodní páry. Přídavkem iontově vyměněného In (InNiCo-BEA) se dosáhlo dalšího zvýšení aktivity katalyzátoru za nižší teploty.

Co-MFI, připravený sublimací CoCl₂ nebo CoBr₂ vykazoval stabilní aktivitu redukce NO 2-methylpropanem v přítomnosti vodní páry po dobu 50 h (cit.¹¹⁸) nebo 100 h (cit.¹¹⁹). Stabilní aktivita Co-MFI byla přisouzena oxo-Co

iontům^{118,119}. Avšak dlouhodobější testy (400 h) prokázaly významnou ztrátu aktivity Co-MFI (cit.^{79,111,112}).

Zvýšení katalytické aktivity Co-MFI bylo docíleno přítomností Pd (cit.⁹¹), přičemž oba kationty byly dobře dispergované a lokalizované uvnitř kanálů zeolitu. Pozitivního efektu na katalytickou aktivitu Co-MFI bylo rovněž dosaženo⁵⁸ přidáním malého množství Pt (~0,1 hm. %).

3.2. Fe-zeolity

Fe-zeolity vykazují vysokou aktivitu SCR-NO_x C3 uhlovodíky, avšak v produktech se nalézá poměrně vysoká koncentrace nežádoucího CO (cit.^{96,103,120}).

Významným parametrem ovlivňujícím aktivitu Fe-zeolitových katalyzátorů je způsob zavedení Fe center do zeolitu. Byla popsána příprava Fe-MFI iontovou výměnou Fe(II) ve vodném roztoku solí dvojmocného železa FeSO₄ · 7 H₂O (cit.^{96,121}), FeC₂O₄ · 2 H₂O (cit.^{95,96}) nebo Fe(NO₃)₂ (cit.¹²²), iontovou výměnou s FeCl₃ v tuhé fázi (cit.¹²³) a sublimací FeCl₃ do H-MFI (cit.⁹⁶). V závislosti na pH byly při iontové výměně ve vodném roztoku přítomny Fe(II) ionty (pH < 2), [Fe(OH)]⁺ (pH 4) a FeOOH nebo⁹⁵ Fe(OH)₃ (pH > 5). Fe(III) nelze do vysokosilikátových zeolitů iontově vyměnit v důsledku nedostatečného lokálního záporného náboje skeletu.

Přestože Fe-MFI, připravený iontovou výměnou ve vodném roztoku FeC₂O₄ vykazoval vysokou a stabilní aktivitu při redukcí NO 2-methylpropanem⁹⁵ v přítomnosti 20 obj.% H₂O a 150 ppm SO₂ po dobu 2500 h, výsledky nebyly reprodukovatelné¹²⁴.

Fe-MFI připravený sublimací FeCl₃ do H-MFI vykazoval stabilní aktivitu redukcí NO 2-methylpropanem v přítomnosti⁹⁶ 10 obj.% H₂O, přičemž maximální hodnota konverze NO na N₂ byla vyšší než při redukcí NO propanem⁸⁹. Odolnost Fe-MFI k přítomnosti vodní páry byla vysvětlena přítomností oxo-Fe komplexů, snadno uvolňujících kyslík, přičemž tyto oxo-Fe komplexy tvořily přibližně 20 % Fe v zeolitu¹⁰¹. Jiná studie vysvětlila vysokou odolnost Fe-MFI k vodní páře na základě přítomnosti železa v tetraedrických nebo deformovaných tetraedrických polohách nechemisorbujících molekul vody¹²⁵.

Fe-MFI připravený iontovou výměnou s FeCl₃ v tuhé fázi vykazoval¹²⁶ vysokou aktivitu redukcí NO propanem v přítomnosti vodní páry při teplotě >300 °C.

Za aktivní centrum SCR-NO_x uhlovodíky na Fe-MFI v přítomnosti vodní páry byl navržen můstkový komplex [HO-Fe-O-Fe-OH]²⁺, vyžadující přítomnost dvou blízkých AlO₂⁻ jednotek ve skeletu zeolitu^{96,127–129}.

Zvýšení katalytické aktivity Fe-MFI bylo dosaženo v přítomnosti La (cit.¹⁰³) a Pt (cit.¹²³). Zatímco La zvýšil oxidaci uhlovodíku kyslíkem, v přítomnosti malého množství Pt byla zvýšena oxidace nežádoucího CO na CO₂.

3.3. Pt-zeolity

Pt-zeolity jsou aktivní a stabilní katalyzátory pro SCR-NO_x v přítomnosti vodní páry při relativně nízkých teplotách 200–300 °C (cit.^{44,130–132}). Malá změna katalytické aktivity při redukcí NO byla po přidání vodní páry a SO₂ do reakční směsi nalezena pro Pt-Y (cit.^{130,132}) a Pt-MFI (cit.^{133–134}). Významnou nevýhodou Pt-zeolitů je však tvorba nežádoucího N₂O, často převyšující množství vzniklého N₂ (cit.^{44,130–132,135}).

3.4. Pd-zeolity

Přítomnost protonů v zeolitu se ukázala být významnou pro SCR-NO_x uhlovodíky na Pd-zeolitech. Byl prokázán bifunkční mechanismus zahrnující ionty Pd²⁺ a protony^{136–138}. Rovněž byla prokázána reakce mezi protony a klastry PdO za tvorby Pd²⁺ iontů^{139,140}. I přesto Pd-zeolity obsahující PdO klastry vykazovaly pokles aktivity SCR-NO_x methanem v důsledku zvýšené oxidace methanu^{141,142}. Klastry PdO byly rovněž prokázány v zeolitech, výrazně deaktivovaných v důsledku přítomnosti vodní páry^{80,81,143}.

Pouze Pd-MFI s nižším poměrem Si/Al (Si/Al = 15) byl aktivní v přítomnosti vodní páry⁸¹. Naopak Pd-MFI s vyšším Si/Al (Si/Al = 50) ztratil aktivitu při redukcí NO methanem již v nepřítomnosti vodní páry⁸⁰ a přítomnost vodní páry vedla k ireverzibilní ztrátě aktivity v průběhu 7 h (cit.⁸³). Katalytická aktivita Pd-MFI pro redukcí NO methanem byla efektivně zvýšena přítomností Co, Rh, Ag, Ce a Fe (cit.^{83,144,145}). Pd-MOR byl aktivní⁸⁰ pro SCR-NO_x methanem v nepřítomnosti vodní páry (30 h), avšak přítomnost vodní páry a SO₂ způsobila ztrátu prakticky veškeré aktivity^{80,105}.

Aktivní centra byla nezávisle na sobě určena jak Ramanovou spektroskopií^{80,81}, tak chemisorpcí NO spolu s kvantitativní analýzou iontů Pd²⁺ iontově vyměněných za ionty Na⁺ (cit.^{82,84}). Zatímco izolované, iontově vyměněné ionty Pd byly označeny za částice nezbytné pro vysokou aktivitu redukcí NO methanem v přítomnosti vodní páry^{80–82,84,146,147}, PdO klastry byly označeny za příčinu nežádoucí oxidace methanu¹⁴⁶.

3.5. Ga- a In-MFI

Ga-MFI a In-MFI jsou aktivní a vysoce selektivní katalyzátory pro SCR-NO_x methanem^{49,85,86}, přičemž vyšší aktivita redukcí NO methanem, a to jak v nepřítomnosti^{56,86}, tak v přítomnosti vodní páry, byla popsána pro In-MFI (cit.^{49,85,97}). Byl navržen bifunkční reakční mechanismus, zahrnující oxidaci NO na kyselých centrech zeolitu a redukcí vzniklého NO₂ na Ga nebo In centrech.

Byla navržena dvě rozdílná vysvětlení vlivu vodní páry na katalytickou aktivitu redukcí NO methanem na Ga- a In-MFI předpokládající negativní vliv vodní páry jak na oxidaci NO na NO₂ (cit.^{49,85}), tak na adsorpci methanu⁹⁷.

Zvýšení katalytické aktivity redukcí NO methanem v přítomnosti vodní páry na In-MFI bylo dosaženo za přítomnosti Pt nebo Ir (cit.^{85,148}). V případě IrIn-MFI bylo prokázáno zvýšení rychlosti oxidace NO (cit.¹⁴⁹), tak i zvýšení množství chemisorbovaného NO₂ na InO⁺ centrech^{149,150}. Byla navržena představa, že molekuly NO difundují do pórů zeolitu, kde jsou oxidovány kyslíkem na Ir centrech, přičemž vzniklé molekuly NO₂ se následně adsorbují na InO⁺, kde probíhá redukcí methanem.

3.6. Cu-zeolity

Cu-MFI vykazoval v nepřítomnosti vodní páry relativně vysokou katalytickou aktivitu redukcí NO uhlovodíky C3, avšak přítomnost vodní páry vedla k vysoké ztrátě této aktivity^{95,96}, což bylo pozorováno také u dalších Cu-zeolitů¹¹⁸. Zatímco zeolity s vyšší koncentrací kyselých center, tj. CuH-MFI (cit.¹⁰⁶) a CuH-FER (cit.¹⁰⁶), byly aktivnější při redukcí NO

methanem v nepřítomnosti vodní páry, zeolity s nízkou koncentrací kyselých center, tj. CuNa-MFI (cit.¹⁵¹) a CuNa-MOR (cit.¹⁵²), byly aktivnější při redukcí NO propanem v přítomnosti vodní páry.

Za příčinu deaktivace Cu-zeolitů v přítomnosti vodní páry byla označena přeměna izolovaných Cu²⁺ iontů na oxidové částice¹⁵³ a dealuminace zeolitu¹⁵⁴. Částečné zvýšení stability katalyzátoru v přítomnosti vodní páry bylo pozorováno po zavedení La do matrice zeolitu^{154–156}.

4. Závěr

SCR-NO_x uhlovodíky se jeví jako nadějný technologický proces pro odstranění NO_x z exhalátů spalovacích procesů. Problémem využití procesu SCR-NO_x uhlovodíky je stále nízká aktivita katalyzátoru za reálných podmínek a zejména odolnost katalyzátoru k přítomnosti vodní páry. Katalyzátory na bázi Fe-zeolitů a Pt-zeolitů s relativně vysokou stabilní aktivitou v přítomnosti vodní páry vykazují v produktech CO a N₂O. Jediným katalyzátorem na bázi zeolitu splňujícím podmínky pro vedení SCR-NO_x procesu je Co-BEA katalyzátor s využitím propanu jako redukčního činidla.

LITERATURA

1. Bosch H., Janssen F.: *Catal. Today* 2, 369 (1988).
2. Salles J., Janischewski J., Jaecker Voirol A., Martin B.: *Atmos. Environ.* 30, 1965 (1996).
3. Frost J. C., Smedler G.: *Catal. Today* 26, 207 (1995).
4. Syri S., Amann M., Schöpp W., Heyes C.: *Environ. Pollut.* 113, 59 (2001).
5. Nicholson J. P., Weston K. J., Fowler D.: *Atmos. Environ.* 35, 2009 (2001).
6. Parvulescu V. I., Grange P., Delmon B.: *Catal. Today* 46, 233 (1998).
7. Khalil M. A. K.: *Chemosphere – Global Change Sci.* 2, 233 (2000).
8. Centi G., Perathoner S., Vazzana F., Marella M., Tomaselli M., Mantegazza M.: *Adv. Environ. Res.* 4, 325 (2000).
9. Belton D. N., Taylor K. C.: *Curr. Opin. Solid State Mater.* 4, 97 (1999).
10. Olivier J. G. J., Bouwman A. F., Van der Hoek K. W., Berdowski J. J. M.: *Environ. Pollut.* 102, 135 (1998).
11. Bond D. W., Steiger S., Zhang R., Tie X., Orville R. E.: *Atmos. Environ.* 36, 1509 (2002).
12. Shelef M.: *Chem. Rev.* 95, 209 (1995).
13. Zelenka P., Cartellieri W., Herzog P.: *Appl. Catal., B* 10, 3 (1996).
14. Amann M., Lutz M.: *J. Hazard. Mater.* 78, 41 (2000).
15. Taylor K. C.: *Catal. Rev.* 35, 457 (1993).
16. Shelef M., McCabe R. W.: *Catal. Today* 62, 35 (2000).
17. Howitt C., Pitchon V., Maire G.: *J. Catal.* 154, 47 (1995).
18. Yung-Fang Yu Yao: *J. Catal.* 87, 152 (1984).
19. Beeckman J. W., Hegedus L. L.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 30, 969 (1991).
20. Pereira C. J., Plumlee K. W.: *Catal. Today* 13, 23 (1992).
21. Iwamoto M., Hamada H.: *Catal. Today* 10, 57 (1991).
22. Wichterlová B., Sobalík Z., Skokánek M.: *Appl. Catal., B* 103, 269 (1993).
23. Sullivan J. A., Cunningham J., Morris M. A., Keneavey K.: *Appl. Catal., B* 7, 137 (1995).
24. Ma A. Z., Muhler M., Grünert W.: *Appl. Catal., B* 27, 37 (2000).
25. Iwamoto M., Furukawa H., Mine Y., Uemura F., Mikiyama S., Kagawa S.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 16, 1272 (1986).
26. Sato S., Yoshihiro Y., Yahiro H., Mizuno N., Iwamoto M.: *Appl. Catal., A* 70, L1 (1991).
27. Iwamoto M., Yahiro H., Tanda K., Mizuno N., Mine Y., Kagawa S.: *J. Phys. Chem.* 95, 3727 (1991).
28. Winter E. R. S.: *J. Catal.* 22, 158 (1971).
29. Dědeček J., Wichterlová B.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1, 629 (1999).
30. Wichterlová B., Dědeček J., Sobalík Z.: *NATO Advanced Research Workshop: In Catalysis by Unique Methal Ion Structures in Solid Matrices. From Science to Application, Praha, 4.–7. července 2000.* NATO Science Series II, Vol. 13 (Centi G., Wichterlová B., Bell A. T., ed.), str. 31. Kluwer, Dordrecht 2001.
31. Dědeček J., Bortnovsky O., Vondrová A., Wichterlová B.: *J. Catal.* 200, 160 (2001).
32. Armor J. N.: *Catal. Today* 26, 99 (1995).
33. Heck R. M.: *Catal. Today* 53, 519 (1999).
34. Iwamoto M.: *Catal. Today* 29, 29 (1996).
35. Traa Y., Burger B., Weitkamp J.: *Microporous Mesoporous Mater.* 30, 3 (1999).
36. Iwamoto M.: *Proceeding Meet. Catal. Technol. Removal of NO_x, Tokyo, leden 1990*, str.17; Iwamoto M., Yahiro M., Yuu Y., Shundo S., Mizuno N.: *Shokubai* 32, 430 (1990).
37. Held W., König A., Richter T., Puppe L.: *SAE Paper* 4 900 496 (1990).
38. Held W., König A. (Volkswagen AG): *DE 3 642 018 (B01D53/36)*.
39. Yoshiyasu F., Hideaki M., Shiroh K., Masayuki F. (Toyota): *JP 63 100 919 (B01D53/36)*.
40. Hamada H., Kintaichi Y., Sasaki M., Ito T., Tabata M.: *Appl. Catal., B* 75, L1 (1991).
41. Fritz A., Pitchon V.: *Appl. Catal., B* 13, 1 (1997).
42. Miyadera T.: *Appl. Catal., B* 2, 199 (1993).
43. Keshavaraja A., She X., Flytzani-Stephanopoulos M.: *Appl. Catal., B* 27, L1 (2000).
44. Obuchi A., Ohi A., Nakamura M., Ogata A., Mizuno K., Ohuchi H.: *Appl. Catal., B* 2, 71 (1993).
45. Satokawa S., Shibata J., Shimizu J., Satsuma A., Hattori T.: *Appl. Catal., B*, v tisku
46. Shimizu K., Satsuma A., Hattori T.: *Appl. Catal., B* 25, 239 (2000).
47. Breck D. W.: *Zeolite Molecular Sieves*. Wiley, New York 1974.
48. Radtke F., Köppel R. A., Baiker A.: *Catal. Today* 26, 159 (1995).
49. Kikuchi E., Yogo K.: *Catal. Today* 22, 73 (1994).
50. Lukyanov D. B., Sill G. A., d'Itri J. L., Hall W. K.: *J. Catal.* 153, 265 (1995).
51. Lukyanov D. B., Lombardo E. A., Sill G. A., d'Itri J. L., Hall W. K.: *J. Catal.* 163, 447 (1996).
52. Stakheev A. Y., Lee C. W., Park S. J., Chong P. J.: *Catal. Lett.* 38, 271 (1996).
53. Yokoyama C., Misono M.: *J. Catal.* 150, 9 (1994).

54. Lukyanov D. B., d'Itri J. L., Sill G. A., Hall W. K.: *11th Int. Congress on Catalysis*, Stud. Surf. Sci. Catal. 101 A, 651 (1996).
55. Corma A., Fornes V., Palomares E.: Appl. Catal., B 11, 233 (1997).
56. Zhou X., Zhang T., Xu Z., Lin L.: Catal. Lett. 40, 35 (1996).
57. Li Y. J., Slager T. L., Armor J. N.: J. Catal. 150, 388 (1994).
58. Maisuls S. E., Seshan K., Feast S., Lercher J.A.: Appl. Catal., B 29, 69 (2001).
59. Brandin J. G. M., Andersson L. A. H., Odenbrand C. U. I.: Catal. Today 4, 187 (1989).
60. Sobalík Z., Kubánek P., Bortnovski O., Vondrová A., Tvarůžková Z., Šponer J. E., Wichterlová B.: *International FEZA Conference, Taormina, 1.–5. září 2002*, Stud. Surf. Sci. Catal. 142 A, 533 (2002).
61. Cowan A. D., Dumpelmann R., Cant N. W.: J. Catal. 151, 356 (1995).
62. Cant N. W., Cowan A. D.: Catal. Today 35, 89 (1997).
63. Adelman B. J., Beutel T., Lei G. D., Sachtler W. M. H.: Appl. Catal., B 11, L1 (1997).
64. Witzel F., Sill G. A., Hall W. K.: J. Catal. 149, 229 (1994).
65. Beutel T., Adelman B. J., Lei G. D., Sachtler W. M. H.: Catal. Lett. 32, 83 (1995).
66. Cowan A. D., Cant N. W.: Stud. Surf. Sci. Catal. 107, 285 (1997).
67. Cant N. W., Liu I. O. Y.: Catal. Today 63, 133 (2000).
68. Ukisu Y., Sato S., Muramatsu G., Yoshida K.: Catal. Lett. 11, 177 (1991).
69. Hwang I. C., Kim D. H., Woo S. I.: Catal. Lett. 42, 177 (1996).
70. Beutel T., Adelman B., Sachtler W. M. H.: Catal. Lett. 37, 125 (1996).
71. Chen H. Y., Voskoboinikov T., Sachtler W. M. H.: J. Catal. 180, 171 (1998).
72. Lobree L. J., Aylor A. W., Reimer J. A., Bell A. T.: J. Catal. 181, 189 (1999).
73. Lombardo E. A., Sill G. A., d'Itri J. L., Hall W. K.: J. Catal. 173, 440 (1998).
74. Lobree L. J., Aylor A. W., Reimer J. A., Bell A. T.: J. Catal. 169, 188 (1997).
75. Lobree L. J., Hwang I.-C., Reimer J. A., Bell A. T.: Catal. Lett. 63, 233 (1999).
76. Vergne S., Berreghis A., Tantet J., Canaff C., Magnoux P., Davias N., Noirot R.: Appl. Catal., B 18, 37 (1998).
77. Meunier F. C., Breen J. P., Zuzaniuk V., Olsson M., Ross J. R. H.: J. Catal. 187, 493 (1999).
78. Meunier F. C., Zuzaniuk V., Breen J. P., Olsson M., Ross J. R. H.: Catal. Today 59, 287 (2000).
79. Tabata T., Kokitsu M., Ohtsuka H., Okada O., Sabatino L. M. F., Bellussi G.: Catal. Today 27, 91 (1996).
80. Ohtsuka H., Tabata T.: Appl. Catal., B 21, 133 (1999).
81. Ohtsuka H., Tabata T.: Appl. Catal., B 26, 275 (2000).
82. Ogura M., Hayashi M., Kikuchi E.: Catal. Today. 45, 139 (1998).
83. Ogura M., Kage S., Hayashi M., Matsukata M., Kikuchi E.: Appl. Catal., B 27, L213 (2000).
84. Ogura M., Hayashi M., Kage S., Matsukata M., Kikuchi E.: Appl. Catal., B 23, 247 (1999).
85. Kikuchi E., Ogura M., Aratani N., Sugiura Y., Hiromoto S., Yogo K.: Catal. Today 27, 35 (1996).
86. Yogo K., Kikuchi E.: Stud. Surf. Sci. Catal. 84 C, 1547 (1994).
87. Cho B. K.: J. Catal. 142, 418 (1993).
88. Montreuil C. N., Shelef M.: Appl. Catal., B 1, L1 (1992).
89. Chen H. Y., Voskoboinikov T., Sachtler W. M. H.: Catal. Today 54, 483 (1999).
90. Adelman B. J., Beutel T., Lei G. D., Sachtler W. M. H.: J. Catal. 158, 327 (1996).
91. Ogura M., Sugiura Y., Hayashi M., Kikuchi E.: Catal. Lett. 42, 185 (1996).
92. Torre Abreu C., Ribeiro M. F., Henriques C., Ribeiro F. R.: Appl. Catal., B 11, 383 (1997).
93. Bell V. A., Feeley J. S., Deeba M., Farrauto R. J.: Catal. Lett. 29, 15 (1994).
94. Petunchi J. O., Hall W. K.: Appl. Catal., B 3, 239 (1994).
95. Feng X. B., Hall W. K.: J. Catal. 166, 368 (1997).
96. Chen H. Y., Sachtler W. M. H.: Catal. Today 42, 73 (1998).
97. Tabata T., Kokitsu M., Okada O.: Appl. Catal., B 6, 225 (1995).
98. Ohtsuka H., Tabata T., Okada O., Sabatino L. M. F., Bellussi G.: Catal. Lett. 44, 265 (1997).
99. Ohtsuka H., Tabata T., Okada O., Sabatino L. M. F., Bellussi G.: Catal. Today 42, 45 (1998).
100. Li Y. J., Slager T. L., Armor J. N.: J. Catal. 150, 376 (1994).
101. Voskoboinikov T., Chen H. Y., Sachtler W. M. H.: Appl. Catal., B 19, 279 (1998).
102. Li Y. J., Battavio P. J., Armor J. N.: J. Catal. 142, 561 (1993).
103. Chen H. Y., Sachtler W. M. H.: Catal. Lett. 50, 125 (1998).
104. Descorme C., Gelin P., Lecuyer C., Primet M.: J. Catal. 177, 352 (1998).
105. Ohtsuka H., Tabata T., Hirano T.: Appl. Catal., B 28, L73 (2000).
106. Kaucký D., Vondrová A., Dědeček J., Wichterlová B.: J. Catal. 194, 318 (2000).
107. Dědeček J., Kaucký D., Wichterlová B.: Microporous Mesoporous Mater. 35, 483 (2000).
108. Kaucký D., Dědeček J., Wichterlová B.: Microporous Mesoporous Mater. 31, 75 (1999).
109. Dědeček J., Čapek L., Kaucký D., Sobalík Z., Wichterlová B.: J. Catal. 211, 198 (2002).
110. Dědeček J., Wichterlová B.: J. Phys. Chem. 103, 1462 (1999).
111. Tabata T., Ohtsuka H., Sabatino L. M. F., Bellussi G.: Microporous Mesoporous Mater. 21, 517 (1998).
112. Okada O., Tabata T., Kokitsu M., Ohtsuka H., Sabatino L. M. F., Bellussi G.: Appl. Surf. Sci. 121, 267 (1997).
113. Bellussi G., Sabatino L. M. F., Tabata T., Kokitsu M., Okada O., Hirofumi O. (Enitecnologie S.p.A., Osaka Gas Co. LTD): EP 732 140 (B01D53/86).
114. Bellussi G., Sabatino L. M. F., Tabata T., Kokitsu M., Okada O. (Enitecnologie S.p.A., Osaka Gas Co. LTD): EP 652 040 (B01D53/56).
115. Tabata T., Ohtsuka H., Bellussi G., Sabatino L. M. F.: *Proceeding 12th Int. Zeolite Conf.: Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides Using Hydrocarbons on Cobalt Ion-Exchanged Beta Zeolite, Baltimore, 1998* (Treacy M. N. J., Marcus B. K., Bisher M. E., Higgins

- J. B., ed.), str. 1169. Materials Research Society, Warrendale 1998.
116. Bellussi G., Sabatino L. M. F., Tabata T., Kokitsu M., Okada O., Ohtsuka H. (Enitecnologie S.p.A., Osaka Gas Co. LTD): EP 739 651 (B01D53/94).
 117. Bellussi G., Sabatino L. M. F., Ohtsuka H., Tabata T., Okada O. (Enitecnologie S.p.A., Osaka Gas Co., LTD): EP 766 992 (B01D53/86).
 118. Wang X., Chen H. Y., Sachtler W. M. H.: Appl. Catal., B 26, L227 (2000).
 119. Wang X., Chen H. Y., Sachtler W. M. H.: Appl. Catal., B 29, 47 (2001).
 120. Chen H. Y., Wang X., Sachtler W. M. H.: Appl. Catal., A 194, 159 (2000).
 121. Pophal C., Yogo T., Yamada K., Segawa K.: Appl. Catal., B 16, 177 (1998).
 122. Joyner R. W., Stockenhuber M.: Catal. Lett. 45, 15 (1997).
 123. Kogel M., Sandoval V. H., Schwieger W., Tissler A., Turek T.: Catal. Lett. 51, 23 (1998).
 124. Hall W. K., Feng X. B., Dumesic J., Watwe R.: Catal. Lett. 52, 13 (1998).
 125. Kucherov A. V., Montreuil C. A., Kucherova T. N., Shelef M.: Catal. Lett. 56, 173 (1998).
 126. Kogel M., Monning R., Schwieger W., Turek T.: J. Catal. 182, 470 (1999).
 127. Chen H. Y., El-Malki E. M., Wang X., van Santen R. A., Sachtler W. M. H.: J. Mol. Catal., A 162, 159 (2000).
 128. Marturano P., Drozdová L., Kogelbauer A., Prins R.: J. Catal. 192, 236 (2000).
 129. Battiston A. A., Bitter J. H., Koningsberger D. C.: Catal. Lett. 66, 75 (2000).
 130. Amiridis M. D., Roberts K., Pereira C. J.: Appl. Catal., B 14, 203 (1997).
 131. Garcia-Cortes J. M., Perez-Ramirez J., Illan-Gomez M. J., Kapteijn F., Moulijn J. A., de Lecea G. S. M.: Appl. Catal., B 30, 339 (2001).
 132. Perez-Ramirez J., Garcia-Cortes J. M., Kapteijn F., Mul G., Moulijn J. A., de Lecea C. S. M.: Appl. Catal., B 29, 285 (2001).
 133. Iwamoto M., Yahiro H., Shin H. K., Watanabe M., Guo J., Konno M., Chikahisa T., Murayama T.: Appl. Catal., B 5, L1 (1994).
 134. Shin H. K., Hirabayashi H., Yahiro H., Watanabe M., Iwamoto M.: Catal. Today 26, 13 (1995).
 135. Denton P., Giroir-Fendler A., Schuurmar Y., Praliaud H., Mirodatos C., Primet M.: Appl. Catal., A 220, 141 (2001).
 136. Loughran C. J., Resasco D. E.: Appl. Catal., B 7, 113 (1995).
 137. Shimizu K., Okada F., Nakamura Y., Satsuma A., Hattori T.: J. Catal. 195, 151 (2000).
 138. Kato H., Yokoyama C., Misono M.: Catal. Today 45, 93 (1998).
 139. Adelman B. J., Sachtler W. M. H.: Appl. Catal., B 14, 1 (1997).
 140. Ali A., Alvarez W., Loughran C. J., Resasco D. E.: Appl. Catal., B 14, 13 (1997).
 141. Gelin P., Goguet A., Descorme C., Lecuyer C., Primet M.: Stud. Surf. Sci. Catal. 116, 275 (1998).
 142. Wen B., Sun Q., Sachtler W. M. H.: J. Catal. 204, 314 (2001).
 143. Descorme C., Gelin P., Lecuyer C., Primet M.: Appl. Catal., B 13, 185 (1997).
 144. Cordoba L. F., Flytzani-Stephanopoulos M., de Correa C. M.: Appl. Catal., B 33, 25 (2001).
 145. Misono M., Nishizaka Y., Kawamoto M., Kato H.: Stud. Surf. Sci. Catal. 105 B, 1501 (1997).
 146. Koyano G., Yokoyama S., Misono M.: Appl. Catal., A 188, 301 (1999).
 147. Aylor A. W., Lobree L. J., Reimer J. A., Bell A. T.: J. Catal. 172, 453 (1997).
 148. Ogura M., Hiromoto S., Kikuchi E.: Chem. Lett. 1995, 1135.
 149. Ogura M., Hayashi M., Kikuchi E.: Catal. Today 42, 159 (1998).
 150. Ogura M., Kikuchi E.: Chem. Lett. 1996, 1017.
 151. Torre Abreu C., Ribeiro M. F., Henriques C., Ribeiro F. R.: Catal. Lett. 43, 31 (1997).
 152. Torre Abreu C., Ribeiro M. F., Henriques C., Ribeiro F. R.: Catal. Lett. 43, 25 (1997).
 153. Chung S. Y., Oh S. H., Kim M. H., Nam I. S., Kim Y. G.: Catal. Today 54, 521 (1999).
 154. Budi P., Curry Hyde E., Howe R. F.: Catal. Lett. 41, 47 (1996).
 155. Yan J. Y., Sachtler W. M. H., Kung H. H.: Catal. Today 33, 279 (1997).
 156. Rokosz M. J., Kucherov A. V., Jen H. W., Shelef M.: Catal. Today 35, 65 (1997).

L. Čapek and B. Wichterlová (*Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*): **Selective Catalytic Reduction of NO_x with Hydrocarbons on Zeolite Catalysts**

Selective catalytic reduction of NO_x with hydrocarbons over metal zeolite catalysts, which is a new method for the NO_x emission control in atmosphere, has been described. Main attention is given to the progress in the development of the metal zeolite catalysts active in the presence of water vapor like in real exhaust gases. General aspects and mechanism of the reaction are also described. High and stable activity in the selective catalytic reduction under real conditions of exhaust gases is shown only by the Co-BEA catalyst developed by the ENI and Osaka Gas companies. Although Fe and Pt zeolites also show high activity in exhaust gases, they produce high concentrations of undesirable CO and N₂O. Nevertheless, due to the complexity of the reduction of NO with hydrocarbons to nitrogen, the structure and function of the active sites in metal zeolites are not completely resolved and require further studies.