

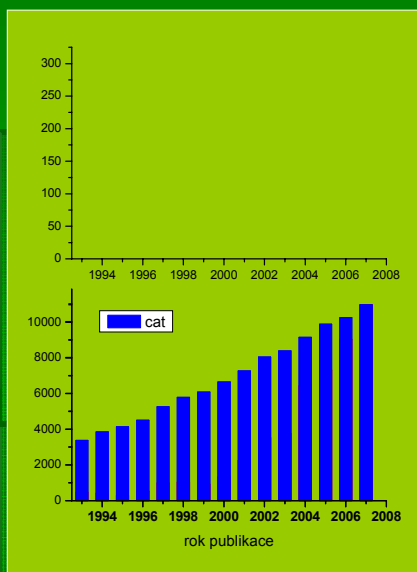
Katalýza na nanostrukturách a životní prostředí

Zdeněk Sobalík

Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AVČR, Praha

srpen 2008

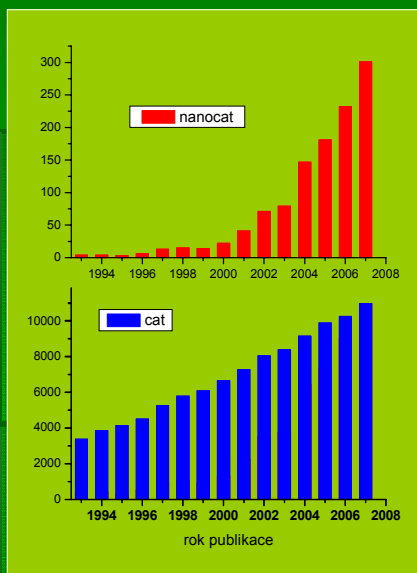
Katalýza na nanostrukturách



Počet publikací ve všech tématech
katalýzy

srpen 2008

Web of sciences 1993-2007



Počet publikací v tématu katalýzy na nanomateriálech

Počet publikací ve všech tématech katalýzy

srpen 2008

Web of sciences 1993-2007

Cíle katalýzy → aktivita a selektivita

- Enzymy jako vysoce selektivní katalyzátory vytvářené a optimalizované v průběhu miliard let
- Zaostávání průmyslových katalyzátorů (selektivita, hodnoty TOF, obor teplot)

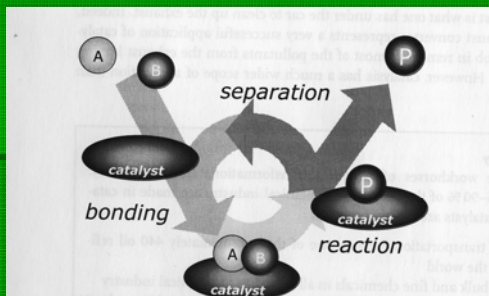
srpen 2008

Cesty k dokonalé funkci katalyzátoru



Strukturní optimalizace

- vlastního aktivního centra
- bezprostředního okolí aktivního centra
- přístupu k aktivnímu centru



srpen 2008

Strategie:

Kontrolované vytváření strukturních detailů aktivního centra katalyzátoru v měřítku odpovídajícím rozměrům reagujících molekul



Cesta k nanokatalyzátorům

srpen 2008

Výhody nanomateriálů

- dokonalá kontrola při syntéze struktur v nano a sub-nano měřítku
- tvorba nanočástic (*nové vlastnosti malých částic*)
- kombinace obou efektů

srpen 2008

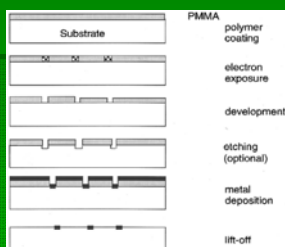
Přístupy k vytváření (*modelových*) nanokatalyzátorů:

- Electron beam lithography
- Molekulární templátování

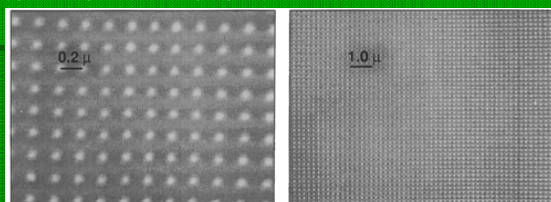
srpen 2008

Electron beam lithography process

Schéma přípravy



Výsledný modelový systém

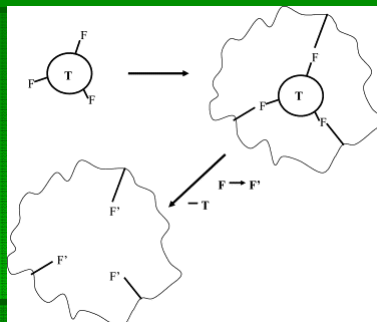


Klastry s průměrem 50 nm;
vzdálenost mezi nimi je 200 nm
(Obrázek ze SEM mikroskopu).

srpen 2008

G. Somorjai,
J. Phys. Chem. B. 101 (48), (1997) 9973

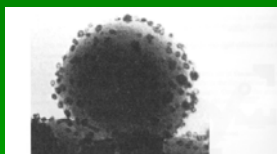
Schéma postupu „Molecular templating“



A. Katz and M.E. Davis, *Nature* 403 (2000), 286.

srpen 2008

Katalytické procesy v reálném měřítku



1-20 nm

~ cm



~ 1 m



srpen 2008

SCR(Haldor Topsoe A/S)

Katalytické procesy v průmyslovém měřítku



Reálná verze nanokatalyzátoru

srpen 2008

- Proč zeolity

srpen 2008

- Potenciál k cílenému vytváření nanostruktury

zeolitů (*acidobasické vlastnosti*)

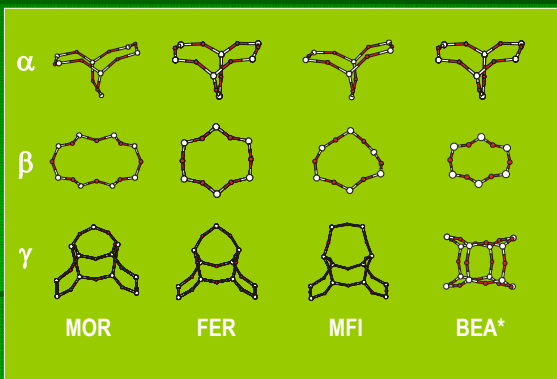
metalo-zeolitů (*redoxní vlastnosti*)

Strukturní nástroj – kontrola rozložení Al(III) ve skeletu

srpen 2008

Strukturální vzory pro vazbu kationtů

Lokální struktury pro vazbu M(II) iontů ve vysokosilikátových zeolitech (Si/Al > 10)



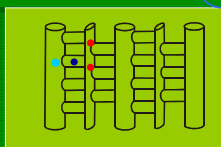
Práce skupiny HI: JPC B 103 (1999) 1462; MMM 35-36 (2000) 483; JCAT 211 (2002) 198

Potvrzeno XRD Ni, Co-FER Alberti et al. MMM 39 (2000) 423, MMM 62 (2003) 423

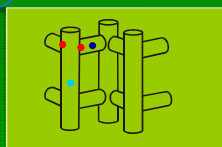
srpen 2008

Pozice M(II) iontů v zeolitech

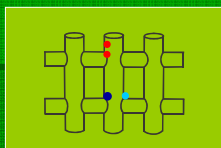
α β γ



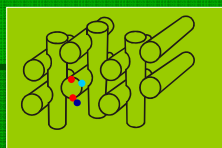
MOR



MFI



FER

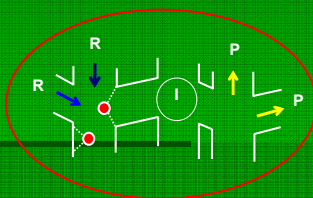


BEA*

srpen 2008

Struktura zeolitů a pozice kationtů

- Definovaný vnitřní prostor „nanoreaktorů“
- Ionty kovů



srpen 2008

Katalytické procesy v průmyslovém měřítku



Zeolity jako reálná verze nanokatalyzátoru

srpen 2008

Katalýza a životní prostředí

- bezodpadové technologie
- procesy likvidace odpadů
 - přepracování odpadů na užitečné látky
 - likvidace odpadních látek

srpen 2008

Katalytické procesy odstraňování

- NO/NO₂ (NO_x)
 - Oxidu dusného
 - Amoniaků
 - Oxidu uhelnatého
 - Organických polutantů
-
- Zpracování odpadních plastů

srpen 2008

Katalytické procesy odstraňování

- ■ NO/NO₂ (NO_x)
 - ■ Oxidu dusného
 - Amoniaku
 - Oxidu uhelnatého
 - Organických polutantů
-
- Zpracování odpadních plastů

srpen 2008

Koncové plyny z výroby kyseliny dusičné

složka	koncentrace
NO _x	100 – 3500 ppm
N ₂ O	300 – 3500 ppm
O ₂	1 – 4 vol. %
H ₂ O	0.3 – 2 vol. %

teplota	523 – 773 K
tlak	3 – 13 bar



Anthropogenní zdroje N₂O (4.7 – 7 Mt/ročně)

Chem. Listy 95(2001)392-399

srpen 2008

■ Selektivní katalytická redukce NOx (SCR-NOx)

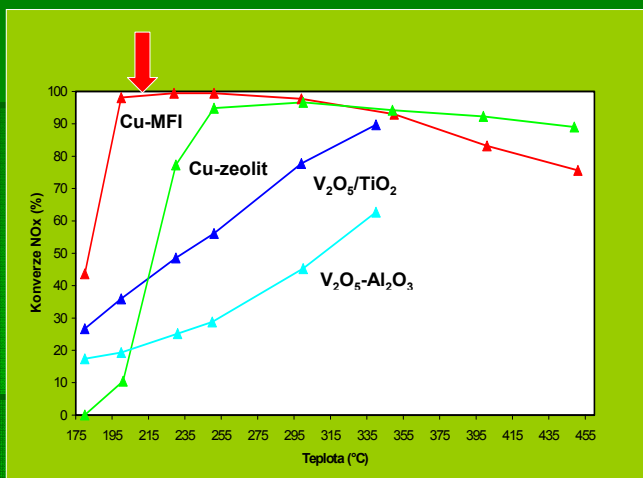
→ prakticky nejdůležitější katalytický proces se zeolity

Redukovadla

čpavek	(NH_3 -SCR-NOx)
močovina	(urea-SCR-NOx)
uhlovodíky	(CHx-SCR-NOx)

srpen 2008

■ NH_3 -SCR-NOx



→ Příklad spontánní tvorby optimální nanostruktury Cu-zeolit
Zahřívání směsi CuO-zeolit v kontrolované atmosféře (CZ patent)

srpen 2008

Odstraňování N₂O

srpen 2008

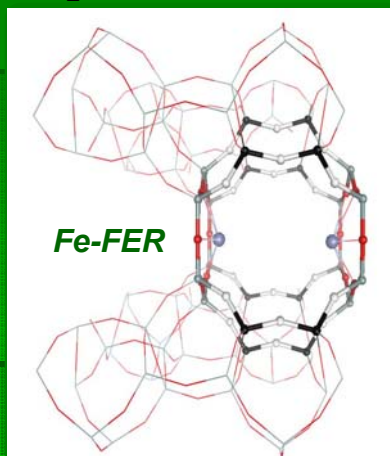
Přehled procesů: N₂O



- Heterogenita O*
- Labilizace kyslíku zeolitického skeletu
- Vliv vysokoteplotního zpracování na aktivitu
- Role NO v urychlení rozkladu
- Vliv stopových koncentrací vody
- Synergický efekt v systému Fe-Pt,-Rh, -Ru
- Oscilační efekty při N₂O rozkladu

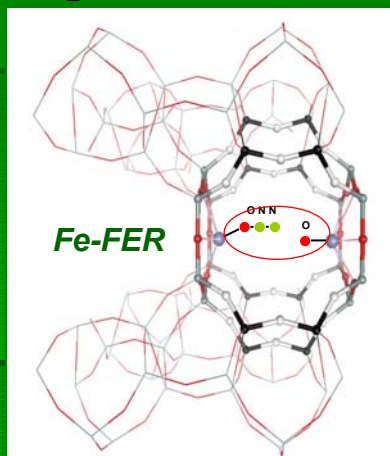
srpen 2008

Rozklad N_2O



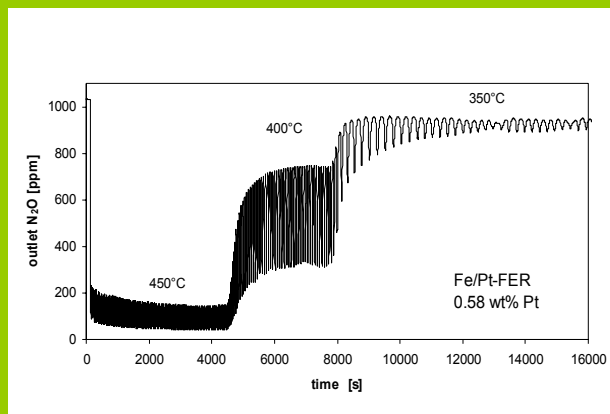
srpen 2008

Rozklad N_2O



srpen 2008

Rozklad N_2O



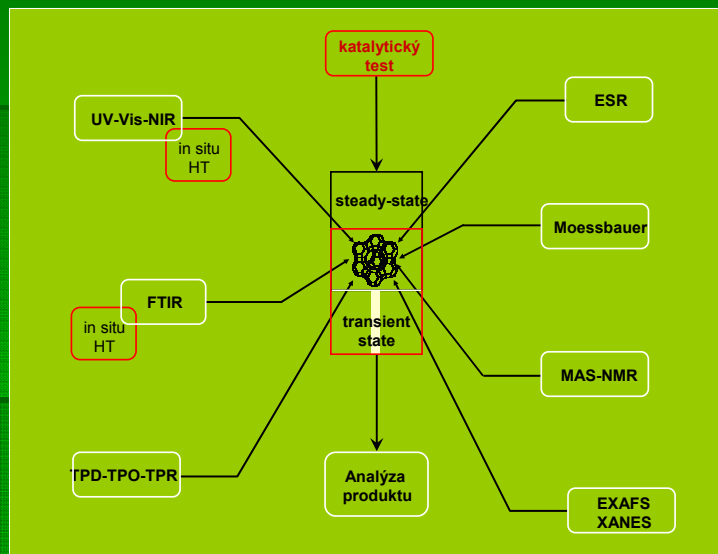
Periodické změny konverze N_2O na zeolitickém katalyzátoru

srpen 2008

- Předpoklady pokroku v oboru

srpen 2008

Schéma přístupu k spektroskopické analýze katalyzátorů



srpen 2008



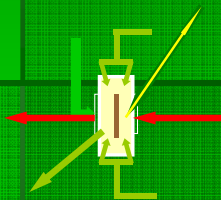
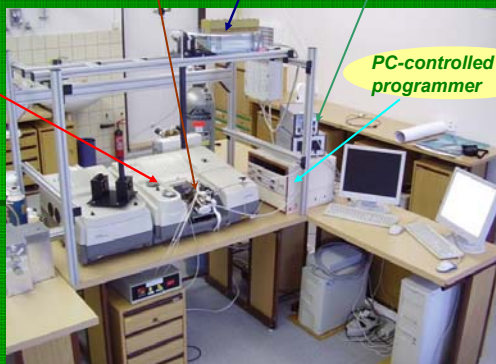
High-temperature / pressure cell

Coherent CO₂ laser

UV-Vis Avantes Fibre Optic Spectrometer

FTIR Nexus 670

PC-controlled flow programmer



srpen 2008

- $\text{NH}_3\text{-SCR-NO}_x$ (Fe-FER)

visualizace průběhu povrchových reakcí

speed 2

srpen 2008

Katalýza na nanostrukturách

- Závěr

srpen 2008

Selective catalysts can be considered as nano-machines designed to perform the synthesis of molecules with high reaction activity and high selectivity.

These properties arise from a precise control of the structure of the active sites, of the three-dimensional environment and of their relationship.

A. Zecchina · CHEMISTRY-A EUROPEAN JOURNAL 13 (9) 2440 (2007)

srpen 2008

END

srpen 2008

■ N_2O rozklad (Fe-FER) - role NO

