

1. Zeolit coby přírodní minerál.



PAVLA ELIÁŠOVÁ

Šikovné zeolity a první pomocníci na míru

Zeolity jsou starým materiálem se stále novým a novým využitím. Ideální jako katalyzátory, pro vylučování jedů z odpadních vod či třeba pohlcování pachů. Možností bude rychle přibývat – v laboratořích už totiž rostou zeolity „na míru“. První exemplář máme už i v Česku.

Zeolity jsou přírodní krystalické minerály složené především z křemíku, hliníku a kyslíku (obr. 1). Člověk je využívá po staletí. Ve starověku sloužily jako stavební materiál pro paláce a veřejné budovy. Další pole působnosti se otevřela v polovině minulého století, spolu s první syntézou těchto porézních hlinítokřemičitanů v laboratorních podmínkách. Nyní existuje 225 typů struktur zeolitů a číslo stále roste. Některé z nich jsou známy stále jen z přírody a v laboratoři nebyly dosud vyrobeny, mnohé byly naopak připraveny pouze uměle a jejich přírodní ekvivalent dosud nebyl objeven.

Co na nich vidíme

Zeolity mají oproti jiným krystalickým materiálům unikátní vlastnosti vyplývající z jejich systému mikroporézních kanálků. Velikost vstupních oken do těchto kanálků je udávána počtem T atomů, tedy atomů křemíku či hliní-

ku, které je vytvářejí. U běžných zeolitů se velikost pohybuje v rozmezí T 4 až 14, s rozměry v řádech nanometrů (0,3 až 1,5 nm). Díky tomu mají tyto materiály relativně velký vnitřní povrch. Pro porovnání, pouhých 12 gramů zeolitu o vnitřním povrchu 500 m²/g má díky pórovité struktuře přibližně stejně velký povrch jako fotbalové hřiště. Pouhý jeden gram zeolitu má ve struktuře póry několikrát delší než je vzdálenost Země–Slunce (obr. 2).

Díky svému velkému vnitřnímu povrchu se zeolity často používají jako adsorbenty, tedy látky, které vážou do své struktury různé molekuly (od vody až po skleníkové plyny jako oxid uhličitý, oxidy dusíku a další). Velikost a tvar vstupu do kanálků také určuje, které molekuly mohou pronikat do kanálového systému a které tam v důsledku velikosti již neproniknou. Tento síťový efekt zvaný tvarová selektivita je obzvláště významný při

chemických reakcích a používá se i pro separace (oddělování různě velkých molekul).

Z chemického hlediska zeolity patří mezi pevné kyseliny. Přestože mají většinou podobu bílých prášků, síla jejich kyselosti je srovnatelná s kyselinou sírovou, jednou z nejsilnějších anorganických kyselin. Velkou výhodou zeolitů oproti anorganickým kyselinám (kyselina sírová, fluorovodíková, chlorovodíková a další) je však jejich nezávadnost pro přírodní prostředí.

Díky všem těmto vlastnostem se zeolity využívají zejména jako katalyzátory při zpracování ropy, v petrochemickém průmyslu a při organických syntézách. Katalyzátor je látka, která vstupuje do reakce, aby ji urychlila, případně zpomalila, a zase z ní vystupuje nezměněná. Umožňuje urychlit průběh reakcí, které by za běžných podmínek probíhaly velmi pomalu nebo vůbec ne. Současný chemický průmysl je na využití nejrůznějších katalyzátorů postavený – až 90 % všech průmyslových procesů probíhá za přítomnosti katalyzátoru a zeolity tvoří přes polovinu všech používaných pevných katalyzátorů. To dokazuje jejich důležitost a jedinečnost.

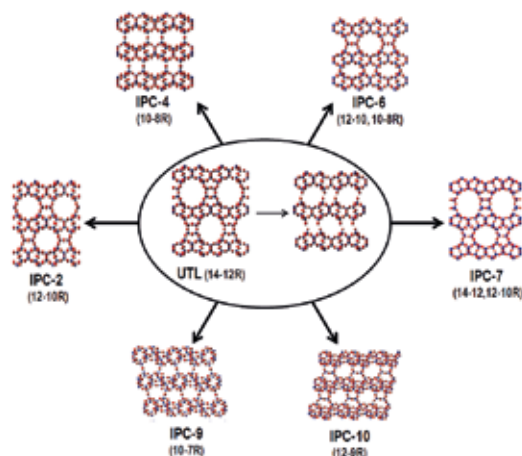
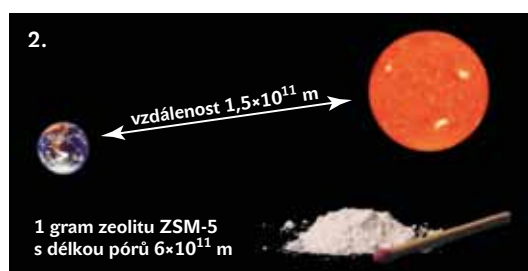
V krmivu i v podestýlce

Jejich využití však není omezeno pouze na katalytické reakce. Zeolity se používají také jako adsorbenty, například jako filtry emisních plynů, k čištění odpadních vod (zeolity dobře posloužily například i k čištění vod po havárii v Černobyli), jako separátory, nebo se jako iontoměniče pro změkčení vody přidávají do řady pracích prášků místo fosforečnanů.

Své místo našly i v zemědělství. Přidávají se do podestýlek pro chov zvířat, kde pomáhají snižovat zápach. Využívají se i při zpracování odpadních vod z chovu. Jako součást krmiv zvířat na sebe mohou vázat nebezpečné mykotoxiny pocházející z obilovin. Tím se zabráňuje kontaminaci masa určeného ke konzumaci. Využívají se i pro skladování plynů, třeba vodíku (coby palivo), v optoelektronice, jako nosiče léčiv a mají mnohé další uplatnění.

Jak již bylo zmíněno, velmi klíčovou roli u zeolitů hraje velikost a tvar vstupních oken do kanálové struktury. Rozhoduje nejen o tom, které molekuly mohou vstoupit dovnitř zeolitu, kde se nacházejí katalytická kyselá centra, ale také o tom, jak velké molekuly uvnitř mohou vzniknout, respektive jak velké molekuly se zase dostanou ven.

Při chemických reakcích, kde většinou vzniká celá řada produktů (různých velikostí a tvarů), právě velikosti a tvary kanálků zeolitů pomáhají řídit reakci jen směrem k požadovaným, cílovým látkám. Použí-



tím vhodných zeolitů tak odpadá problém se zpracováním a odstraňováním vedlejších produktů reakce, kteréžto procesy jsou většinou náročné časově, technicky i finančně.

Po pokusech a omylech

Dosud byla příprava nových zeolitových struktur víceméně náhodná, založená na systému pokusů a omylů. Předpovídat velikost a tvar kanálků zeolitu bylo téměř nemožné. Vědci z Ústavu fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR (ÚFCH JH) pod vedením profesora Jiřího Čejky ve spolupráci s týmem profesora Petra Nachtigalla z Univerzity Karlovy a profesorem Russellem E. Morrisem z Univerzity St. Andrews ve Skotsku přišli na novou metodu přípravy zeolitů, která umožňuje velikost a tvar kanálků řídit. Nazvali ji **ADOR**, což je zkratka pro **A**ssembly (složení), **D**isassembly (rozložení), **O**rganisation (uspořádání) a **R**eassembly (znovusložení). Základním krokem je příprava již známého zeolitu, složeného z pevných vrstev, jež jsou spojeny krychlemi tvořenými především atomy germania. V tomto uspořádání je germanium citlivé na vodu (a to i ve formě vzdušné vlhkosti), což umožňuje cíleně odstranit tyto podpůrné krychle pomocí kyselé hydrolyzy. Bez podpůrných pilířů zůstanou pouze zeolitové desky, které lze nově spojit nejrůznějšími způsoby. Právě manipulace s vrstvami a výběr nového spojení umožňuje kontrolu nad velikostí a tvarem nových kanálků.

Tímto způsobem připravili už celkem šest nových typů zeolitů, které mají stejnou strukturu vrstev, ale liší se velikostí a tvarem vstupních oken. Dva z nich, zeolity IPC-2 a IPC-4 (označení IPC vychází z anglické zkratky **I**nstitute of **P**hysical **C**hemistry), už byly uznány Mezinárodní zeolitovou asociací (International Zeolite Association) jako nové typy zeolitů s vlastními kódy **PCR** a **OKO**. Zeolit **PCR** se stal vůbec prvním zeolitem připraveným v České republice (jeho zkratka pochází z **P**rague-**C**hemistry-**F**ou**R**). Metodu **ADOR** lze přirovnat ke stavebnici **LEGO**, kdy si vezmete základní dílky a jejich posouváním vůči sobě a různým spojováním dostáváte nové tvary. Vědcům se tak otevřela nová cesta k přípravě zeolitů, které jsou nejen nenahraditelné jako katalyzátory v dnešní průmyslové chemii, ale pomáhají odstraňovat zátěž, kterou představuje pro životní prostředí průmyslová i zemědělská výroba.

3. Pomocí metody **ADOR** lze připravit z jednoho původního zeolitu nazývaného **UTL** přinejmenším dalších šest nových, které se liší velikostí a tvarem vstupních oken (velikost kanálků je označena počtem atomů křemíku tvořících tato okna).

Mgr. Pavla Eliášová, Ph.D., (*1985) absolvovala doktorské studium oboru fyzikální chemie na Karlově univerzitě. Svou doktorskou práci na téma syntézy nových zeolitických materiálů vypracovala pod vedením profesora Jiřího Čejky v Ústavu fyzikální chemie J. Heyrovského Akademie věd. V současné době je na postdoktorské stáži v Jižní Koreji v laboratoři profesora Ryonga Ryoo, jednoho z navržených kandidátů na Nobelovu cenu za chemii za rok 2014.