

Direkte NO-dekomponering – en kemisk drømmereaktion

Ny forskning i zeolitkatalysatorer giver håb om, at det er muligt at opnå en større forståelse af struktur-aktivitetssammenhænge og udvikle meget bedre katalysatorer

Af Karen T. Leth, Sofie E. Christiansen, Astrid N. Jørgensen, Karen M. D. Jørgensen, Lærke T. Haahr, Christian G. Hartmann, Marina Yu. Kustova, Claus H. Christensen, Kemisk Institut, DTU

Eliminering af NO_x-forurening, særligt fra mobile enheder, såsom lastbiler og dieselpersonbiler, er blandt de større miljøudfordringer i den industrialiserede del af verden. Den optimale løsning ville være opdagelsen af en katalysator, der direkte dekomponerer NO til N₂ og O₂. Selvom dette er en simpel og termodynamisk favorabel reaktion, findes der i dag ikke en velegnet katalysator. Hidtil har kun en særlig kobberholdig zeolit vist lovende resultater. Vi viser en fremgangsmåde, der på simpel vis har givet nye, forbedrede zeolitkatalysatorer, og som muligvis har meget bredere anvendelighed.

NO: for lidt eller for meget

Ved første øjekast virker nitrogenmonoxid måske som et ret ukompliceret molekyle, der ikke længere kan byde på de store kemiske udfordringer. NO's egenskaber og kemi er da også blevet grundigt studeret og beskrevet i et utal af studier. Blandt de relativt nye opdagelser er, at NO har en livsvigtig funktion som signalmolekyle i mennesker, hvor det initierer en række vitale biokemiske processer. Denne opdagelse udløste nobelpriisen i medicin i 1998. NO får eksempelvis musklerne i kranpulsårerne til at slappe af, hvorved strømmen af blod til hjertet øges, hvilket er den kemiske baggrund for brugen af nitroglycerin som hjertemedicin. Gennem de sene firsere prøvede Pfizer laboratorierne i England at finde en ny behandling mod hjertekramper og fandt frem til stoffet sildenafil. Stoffet havde en del bivirkninger, og den mest markante var, at det ikke bare var hjertet, som fik øget blodtilførsel. Af denne årsag fik medicamentet aldrig den store succes som hjertemedicin. Til gengæld bliver det nu solgt under navnet Viagra og løser derved andre presserende menneskelige problemer [1].

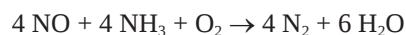
På trods af således at have afgørende betydning i forbindelse med behandlingen af impotens, er nitrogenmonoxid nok stadig mest kendt for sine skadelige indvirkninger på miljøet gennem biludstødninger og røggasemissioner fra forbrændingsanlæg. Mange har på et tidspunkt set en mere eller mindre rødbrun røgfane fra skorstene på kraftværker, som skyldtes NO₂ dannet ved reaktion mellem NO og luftens ilt. NO_x-emission udgør især et stort forureningsproblem i den industrialiserede del af verden. Problemet omfang er, på trods af forskellige tiltag, stadig ret stort. Det illustreres overbevisende ved figur 1, som ikke er et geografisk kort i egentlig forstand, men resultatet af en ekstensiv kortlægning af NO₂-emissionen i London-området [2]. Udslip af NO_x forårsager syrerregn og kan i større mængder give respiratoriske skader. Det medfører desuden en uønsket dannelse af ozon i de lavere luftlag.

NO-dekomponering: en udfordring

I princippet ville miljøbelastningen fra NO kunne elimineres næsten fuldstændigt, hvis den direkte dekomponering af NO kunne gennemføres effektivt ved temperaturer under ca. 673 K. Derfor kan reaktionen med rette kaldes en kemisk drømmereaktion.



På trods af at reaktionen er termodynamisk favorabel og vel er den simplest tænkelige for NO, så har det endnu ikke været muligt at finde en tilstrækkelig effektiv og stabil katalysator, så reaktionen kan udnyttes til forureningsbekæmpelse. I dag fjernes NO fra røggasser primært ved selektiv katalytisk reduktion (Selective Catalytic Reduction, SCR), hvor NO reduceres til dinitrogen ved tilsætning af en støkiometrisk mængde ammoniak og ved tilstedeværelse af en V₂O₅-holdig katalysator.



Selvom effektiviteten af den selektive katalytiske reduktion er høj, omkring 95%, er ulemperne også relativt store. For det første er omkostningerne til ammoniak ikke ubetydelige, og der er desuden en vis bekymring over konstant at skulle opbevare større mængder ren ammoniak i et stort antal faciliteter. Særligt i mobile enheder, såsom lastbiler og personbiler, er det uhenigtsmæssigt at skulle tanke og transportere ammoniak udelukkende for at minimere NO_x-emissionen. Sikkerhedsrisikoen i disse kommende anvendelser af SCR kan dog sænkes betragteligt ved at bruge urinstof, der let kan omdannes til ammoniak umiddelbart inden brug. Til gengæld kræver denne løsning meget hyppigere optankninger pga. det lave ammoniakindhold selv i mættet vandigt urinstof.

Indtil videre har det altså ikke været muligt at finde et brugbart alternativ til SCR-processen. Der har dog været rapporteret et eksempel på en direkte NO-dekomponeringskatalysator, som har tiltrukket væsentlig opmærksomhed, nemlig en Cu-holdig zeolit kaldet Cu-ZSM-5 [3].



Figur 1. NO₂-koncentration målt i Londonområdet. Den meget høje koncentration til venstre i billedet stammer fra Heathrow lufthavn.

Siden opdagelsen af denne katalysator i 1981 er et utal af forskellige kobber-ionbyttede zeolitters egenskaber som katalysatorer i den direkte dekomponering af NO blevet undersøgt, men overraskende har kun Cu-ZSM-5 vist lovende resultater. Der har derfor været mange spekulationer om, hvorfor netop denne katalysator er aktiv, og herunder hvordan strukturen af det aktive site ser ud på atomart niveau. Det er selvfølgelig håbet, at en dybere strukturel og mekanistisk indsigt gør det muligt at designe nye, forbedrede katalysatorer til NO-dekomponering, der en gang for alle kan løse NO_x-forurensningsproblemet.

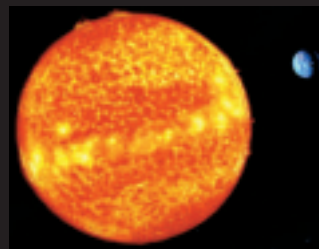
Zeolitter: aktive redoxkatalysatorer

Strukturen af den aktive NO-dekomponeringskatalysator, Cu-ZSM-5, er udelukkende bestemt af zeolittens struktur og af kobberindholdet. Zeolitter udgør en konstant voksende familie af krystallinske uorganiske forbindelser, der nu har mere end 150 medlemmer [4]. Hvert medlem karakteriseres normalt ved en kort betegnelse, der entydigt angiver hvilken struktur, der er tale om, f.eks. zeolit: ZSM-5, Y, A eller beta. Fælles for alle zeolitstrukturer er, at de udelukkende er opbygget af tetraedriske strukturelle enheder, TO₄ⁿ, hvor T hyppigst er silicium eller aluminium, og *n* derfor normalt er 4 eller 5. En zeolit, der udelukkende er opbygget med Si som T-atom, har således bruttoformlen SiO₂. Alle zeolitter har kanaler og/eller hulrum med præcist definerede dimensioner, der typisk har samme størrelse som mindre molekyler (0.3-1.2 nm), hvilket danner grundlag for deres anvendelse som molekylsier.

Hver gang et siliciumatom er erstattet af et aluminiumatom i zeolitgitteret, indbygges samtidig en ladningskompenserende kation i kanalstrukturen. Mulighederne for strukturelle og kemiske variationer er derfor praktisk taget uendelige. Den lad-

Vidste du at...

... porelængden i 1 g zeolit svarer til ca. 6 gange afstanden fra solen til jorden.



- ... zeolit betyder kogende sten, [gr: zein = koge] og [gr: lithos = sten]. Dette skyldes, at zeolitter kan optage vand, som afgives igen ved opvarmning.
- ... syntese af zeolitter forekommer i naturen specielt i områder med vulkansk aktivitet.
- ... zeolitter er blandt de få faste stoffer, hvor alle atomer er overfladeatomer.
- ... zeolitter anvendes som ionbyttere i f.eks. vaskepulver, men kan også bruges som molekylsier og til katalytiske formål.
- ... zeolitter syntetiseres i laboratoriet ved at benytte en organisk skabelon, omkring hvilken strukturen opbygges. Skabelonen er således bestemmende for antallet, størrelsen og formen af kanalerne og hulrummene i zeolitten.

Figur 2. Fakta om zeolitter.

Du er her: Home - Cheminova Karrierestart

KARRIERESTART

ingeniører/kemikere

» LEDIGE JOB » ANSØGER » MULIGHEDER » DERFOR CHEMINOVA

Cheminova A/S
 Postboks 9
 7620 Lemvig
 Tlf. 9690 9690
 Fax. 9690 9691
 E-mail: info@cheminova.dk

www.cheminova.dk
www.karrierestart.dk
www.business-trainee.dk



Kunne du tænke dig et udfordrende job på en af landets mest spændende arbejdspladser inden for kemisk industri?

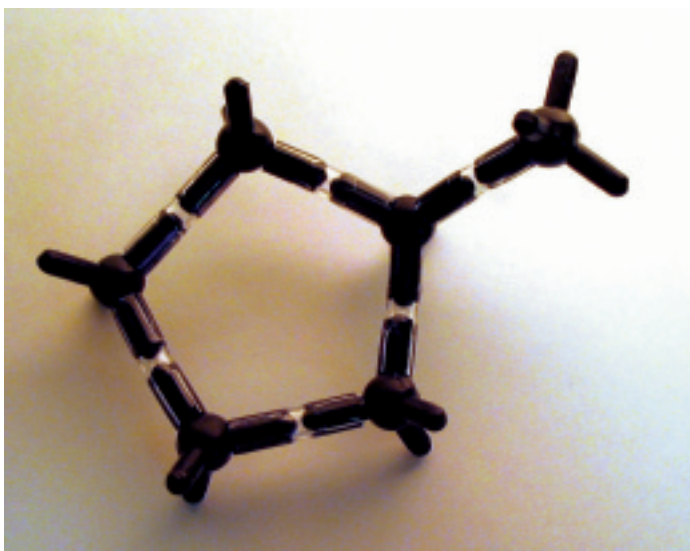
Med en omsætning på 3,4 mia.kr. fordelt på 125 lande og 12 datterselskaber og med en eksportandel på over 99 % er Cheminova en international orienteret virksomhed, som kan tilbyde dig en god start på din karriere i et uformelt, fagligt højt kompetent og spændende miljø. Gode muligheder for personlig og faglig udvikling samt gage i forhold til dine kvalifikationer.

» Home » Tip en ven » Reminder » Send ansøgning » Søg » Spørgsmål » SiteMap

ningskompenserende kation er ionisk bundet i kanalstrukturen og er ansvarlig for zeolitters ionbytningssevne. Den simple ionbytning af redoxaktive metalioner ind i zeolitters kanaler, kombineret med muligheden for også i mange tilfælde at erstatte gitterets T-atomer isomorft med f.eks. overgangsmetalioner, giver således meget let adgang til et væld af materialer med kontrollerbare redoxegenskaber. Dette er stadig et relativt uudforsket område, der nu tiltrækker sig særlig interesse pga. de åbenlyse muligheder for at designe nye faste redoxkatalysatorer. I Cu-ZSM-5 katalysatoren har ZSM-5 zeolitten fået ionbyttet kobber ind i kanalstrukturen. Mængden af kobber, der kan ionbyttes ind i ZSM-5, afhænger kun af, hvilket Si/Al-forhold ZSM-5 katalysatoren har, idet tilstedeværelsen af to aluminium T-atomer er nødvendig for at tillade ionbytning med en Cu^{2+} -ion. I praksis er det dog muligt at placere langt mere Cu i zeolitkanalerne end det, der svarer til ionbytningskapaciteten, ganske enkelt ved at opsuge en Cu-opløsning i kanalerne. Når det sker, dannes der ikke længere udelukkende isolerede kobberioner i veldefinerede omgivelser, men forståelsen af de resulterende strukturer er stadig meget sparsom.

ZSM-5: En unik katalysator?

Strukturen af zeolitten ZSM-5 kan konstrueres med kun en simpel byggesten vist i figur 3. Denne byggesten kaldes Secondary Building Unit 5-1 (SBU 5-1), og der kendes i dag 16 sådanne Secondary Building Units, af hvilke samtlige kendte zeolitstrukturer kan opbygges.

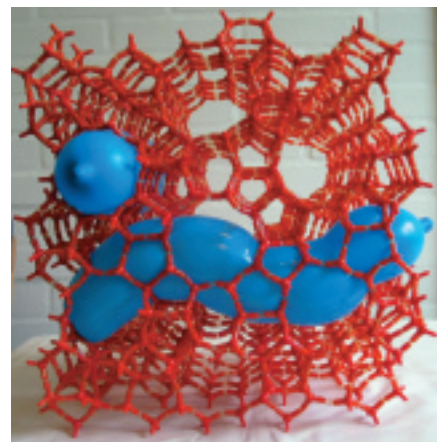


Figur 3. Den sekundære byggesten (Secondary Building Unit) SBU 5-1.

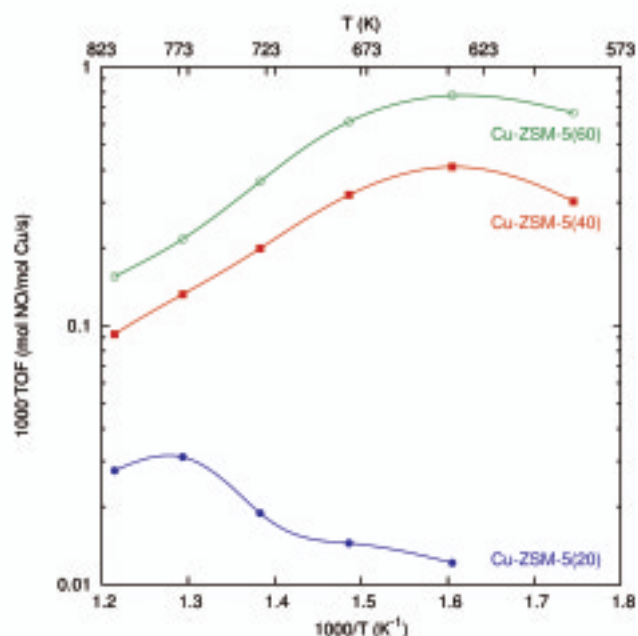
Som det er tydeliggjort i figur 4 ved at placere balloner i kanalstrukturen af ZSM-5, så har denne zeolitstruktur to slags kanaler med næsten samme diameter (0.55 nm), men med meget forskellige kanalgeometrier: nemlig helt lige kanaler og sinusformede kanaler, som skærer hinanden. Netop de sinusformede kanaler er et ret usædvanligt strukturelt element i zeolitstrukturer, og de har derfor tiltrukket særlig opmærksomhed i bestræbelserne på at forklare den unikke aktivitet af Cu-ZSM-5 i den direkte katalytiske dekomponering af NO. I overensstemmelse med hypoteserne om den særlige betydning af de sinusformede porer har det vist sig, at mange andre kobberholdige zeolitter, eksempelvis med en anden kanalstørrelse eller med forskellige hulrum i strukturen, stort set udviser en negligibel aktivitet i NO-dekomponering[5].

Aktiviteten af en katalysator for NO-dekomponering kan bestemmes relativt let ved at lede 1% NO gennem katalysatoren

ved en given temperatur og måle sammensætningen af udgangsgassen med en gaskromatograf. Resultatet af sådanne målinger er vist på Arrhenius-form for Cu-ZSM-5 katalysatorer fremstillet med tre forskellige forhold mellem silicium og aluminium: 20, 40 og 60. Som det fremgår af figur 5, og i overensstemmelse med tidligere målinger [6], så ligner Arrheniusafbildningerne for Cu-ZSM-5 katalysatoren ikke typiske Arrheniusplot, idet de ses at afvige stærkt fra linearitet.

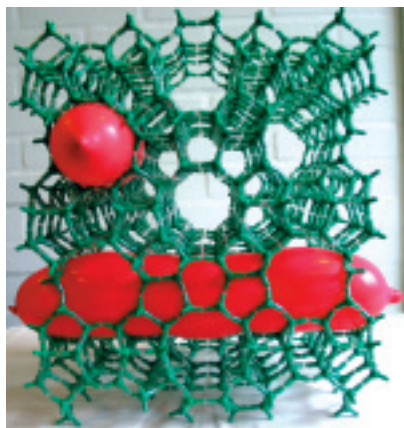


Figur 4. Strukturen af zeolit ZSM-5, hvor tilstedeværelsen af lige og sinusformede kanaler i to retninger er tydeliggjort med balloner.



Figur 5. Den målte aktivitet af Cu-ZSM-5 for katalytisk dekomponering af NO som funktion af temperaturen i form af en Arrheniusafbildning. De opnåede aktiviteter er i overensstemmelse med rapporterede målinger [3, 5] for de hidtil bedste Cu-ZSM-5 systemer.

Det ses desuden, at den optimale reaktionstemperatur varierer betragteligt for de forskellige katalysatorer, og at Cu-ZSM-5(60) er den mest aktive katalysator ved alle betingelser. Det er bemærkelsesværdigt, at Cu-ZSM-5(60) er den katalysator, der har den laveste ionbytningskapacitet og samtidig den højeste aktivitet. Det antyder, at de aktive sites næppe er isolerede Cu^{2+} -ioner, men snarere små kobberklynger, hvilket også indikeres af nye detaljerede *in situ* EXAFS-undersøgelser, dvs. spektroskopiske undersøgelser udført på katalysatoren i aktion [7]. Forklaringen på den faldende aktivitet ved højere temperaturer kunne så være, at de aktive Cu-klynger omstrukturerer, eller muligvis fuldstændig disintegrerer, ved opvarmning over den optimale reaktionstemperatur.

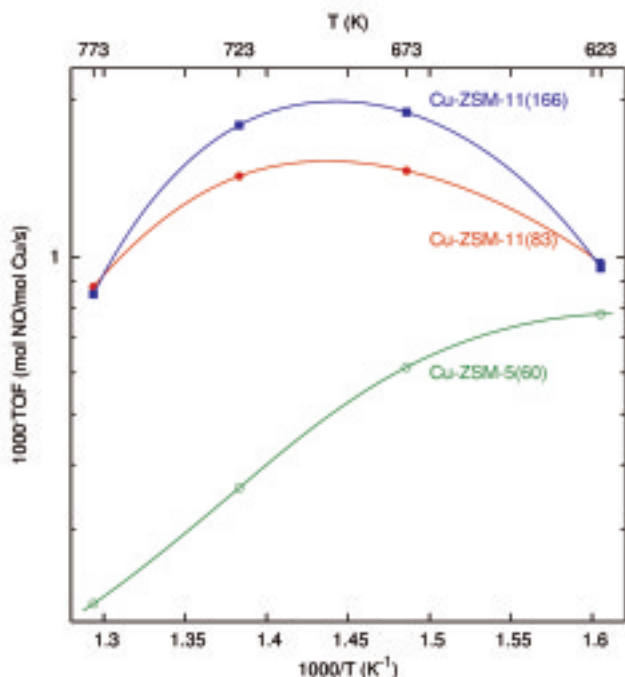


Figur 6. Strukturen af zeolit ZSM-11, hvor tilstedeværelsen af lige kanaler i to retninger er tydeliggjort med balloner.

kende opbygget af SBU 5-1. Den ganske lille strukturelle forskel mellem ZSM-5 og ZSM-11 udmøntes i, at ZSM-11 udelukkende har lige kanaler - og således ingen sinusformede kanaler. Ligesom for ZSM-5 er kanaldiameteren på 0,55 nm, og kanalerne skærer desuden hinanden. Det er med andre ord klart, at hvis de sinusformede kanaler er ansvarlige for den unikke opførsel af Cu-ZSM-5, så forventes Cu-ZSM-11 ikke at udvise nogen nævneværdig aktivitet for NO-dekomponering.

I figur 7 ses en sammenligning af NO-dekomponeringsaktiviteten for den bedste Cu-ZSM-5 katalysator med aktiviteten for den nye Cu-ZSM-11 katalysator.

Det er klart, at Cu-ZSM-11 ved alle temperaturer overgår den hidtil bedste katalysator, Cu-ZSM-5, og at aktivitetsforskellen



Figur 7. Den målte aktivitet af Cu-ZSM-11 til katalytisk dekomponering af NO som funktion af temperaturen i form af en Arrheniumafbildning. Aktiviteten er sammenlignet med den bedste katalysator fra figur 5.

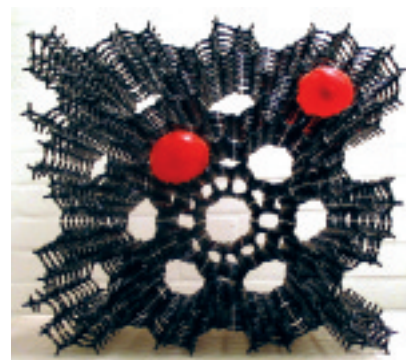
stiger med temperaturen. Dette kan kun fortolkes således, at de sinusformede kanaler ikke spiller nogen særlig rolle for den katalytiske aktivitet af Cu-ZSM-5. Faktisk er det iøjefaldende, at ved 623 K, hvor Cu-ZSM-5 udviser maksimal aktivitet, der har Cu-ZSM-11 en næsten dobbelt så høj aktivitet. Det antyder

En ny og bedre katalysator

Vores tilgang til systematisk at belyse betydningen af kanalgeometrien for aktiviteten af forskellige zeolitkatalysatorer består ganske enkelt i at sammenligne opførslen af systemer med små, veldefinerede strukturelle forskelle. For ZSM-5 er den nærmeste analoge struktur zeolitten ZSM-11, som er vist i figur 6. Ligesom ZSM-5, så er ZSM-11 også udeluk-

stærkt, at den særlige aktivitet rent faktisk kun er knyttet til de lige kanaler. Det kan enten forstås ved, at de sinusformede kanaler ikke tillader dannelse af den aktive Cu-struktur, eller at de simpelt hen har en for lav diffusionshastighed af NO pga. af den effektivt mindre kanalstørrelse.

Denne indsigt er i sig selv et vigtigt og overraskende skridt på vejen mod at afklare strukturen af det aktive site i den direkte katalytiske dekomponering af NO og mod opdagelsen af andre nye katalysatorer. Næste logiske skridt kunne være at afgøre, om det er de lige kanaler, der i sig selv skaber den struktur, som tillader dannelse af de aktive Cu-sites, eller om det måske er skæringspunkterne mellem kanalerne, der spiller en afgørende rolle. Dette vil simpelt kunne afklares ved systematiske variationer af zeolitstrukturen, f.eks. ved at studere opførslen af en kobberholdig zeolit, der udelukkende har kanaler i én retning, som f.eks. ZSM-12 vist i figur 8 eller den analoge ZSM-23, der blot har en lidt mindre kanaldiameter.



Figur 8. Strukturen af zeolit ZSM-12, hvor tilstedeværelsen af lige kanaler i kun én retning er tydeliggjort med balloner.

Nye muligheder for design af katalysatorer

Zeolitkatalysatorer kan anvendes som katalysatorer for en imponerende, lang række kemiske reaktioner. Specielt ZSM-5 har vundet indpas som den foretrukne katalysator i mange forskellige industrielle processer; særligt i dens H^+ -form, hvor den fungerer som en sur, formselektiv katalysator. I de fleste anvendelser er det ikke umiddelbart klart, hvorfor præcis ZSM-5 er den foretrukne katalysator. Meget tyder dog på, at det primært skyldes, at den er blandt de ældst kendte syntetiske zeolitter og derfor lettilgængelig samt meget studeret. Den her illustrerede strategi til at belyse betydningen af strukturen af zeolitkatalysatorer giver håb om, at det vil være muligt, både at opnå en meget dybere forståelse af struktur-aktivitetssammenhænge i zeolitkatalyse og også at udvikle betragteligt forbedrede katalysatorer til en lang række vigtige reaktioner.

E-mail-adresse

Claus Hviid Christensen: chc@kemi.dtu.dk

Referencer

1. J. Emsley, *Vanity, Vitality, and Virility: The Science Behind the Products You Love to Buy*. Oxford University Press, 74-92 (2004).
2. www.cerc.co.uk/software/urban.htm
3. M. Iwamoto, S. Yokoo, K. Sakai, S. Kagawa, *Catalytic decomposition of nitric oxide over copper(II)-exchanged Y-type zeolites*. J. Chem. Soc., Faraday Trans. **77**, 1629-1638 (1981).
4. A. Dyer, *An introduction to zeolite molecular sieves*. John Wiley and Sons Ltd., Chichester, (1988).
5. F. Garin, *Mechanism of NO_x decomposition*, Appl. Catal. A **222**, 183-219 (2001)
6. Y. Li, W. K. Hall, *Catalytic Decomposition of Nitric Oxide over Cu-Zeolites*. J. Catal. **129**, 202-215 (1991).
7. M. H. Groothaert, J. A. Bokhoven, A. A. Batiston, B. M. Weckhuysen, R. A. Schoonheydt, *Bis(m-oxo)dycopper in Cu-ZSM-5 and its role in the decomposition of NO. A combined in situ XAFS, UV-vis-near-IR, and kinetic study*, J. Am. Chem. Soc. **125**, 7629-7640 (2003).