

MOŽNOSTI SNÍŽENÍ EMISÍ NO PŘÍMÝM KATALYTICKÝM ROZKLADEM

**TEREZA BÍLKOVÁ, KATEŘINA PACULTOVÁ
a LUCIE OBALOVÁ**

*Institut environmentálních technologií, Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, 17. listopadu 15,
708 33 Ostrava
tereza.bilkova@vsb.cz, lucie.obalova@vsb.cz*

Došlo 4.4.18, přepracováno 14.9.18, přijato 12.10.18.

Klíčová slova: NO, katalytický rozklad, katalyzátor, mechanismus reakce, řešerše

Obsah

1. Úvod
2. Rozklad NO z hlediska termodynamiky
3. Katalyzátory rozkladné reakce NO
 - 3.1. Katalyzátory na bázi kovů
 - 3.2. Katalyzátory na bázi oxidů
 - 3.3. Zeolity
4. Mechanismus a kinetika katalytického rozkladu NO
5. Vliv dalších složek v reakční směsi na rozklad NO
6. Závěr

1. Úvod

S rozvojem průmyslu v posledních 150 letech dochází ke zvyšování emisí skleníkových a toxických plynů. Vědecká společnost se dlouhodobě zabývá poznáváním souvislostí mezi emisemi a jejich dopadem na životní prostředí¹. V současné době je hlavním předmětem zájmu vylepšování stávajících a hledání nových řešení pro snižování emisí, a to hlavně oxidů uhlíku, oxidů dusíku, oxidu siřičitého a uhlovodíků².

Oxid dusnatý (NO) je bezbarvý plyn patřící do skupiny oxidů dusíku označovaných jako NO_x (NO, NO₂). Vzniká jak přirozenými pochody, tak i antropogenní činností. Emitovaný NO negativně ovlivňuje životní prostředí – ztenčuje ozónovou vrstvu, podílí se na vzniku kyselých dešťů a smogu³. Literatura⁴ uvádí, že v roce 2011 patřila v Evropě mezi hlavní zdroje NO_x silniční doprava (41 %), dále pak energetický průmysl (23 %) a také průmysl výrobní (4 %). Při spalování benzínu a nafty se dosahuje vysokých teplot, dochází k oxidaci vzdušného N₂ a tím i k tvorbě NO_x, jejichž koncentrace ve výfukových plynech se pohybuje v rozmezí 100–3000 ppm (cit.⁵). Při spalování tuhých paliv v teplárnách, elektrárnách i domácích to-

peništích dochází k oxidaci dusíku vázaného v palivu a molekulárního vzdušného N₂. Směs NO_x ve spalínách je u spalování v kotlech s vyššími výkony tvořena 95 % NO a 5 % NO₂ (cit.⁶). Ve výrobních procesech vzniká NO_x jako meziproduct při výrobě kyseliny dusičné⁴.

I když v uplynulých desetiletích v Evropě podstatně klesly emise NO_x, problémy týkající se kvality ovzduší přetrvávají a dle nově připravované EU legislativy je plánováno významné zpřísnění emisních limitů NO_x, jak se uvádí v dokumentu BREF 2016. Snižování znečištění ovzduší tudíž zůstává důležitým úkolem a je stále zapotřebí vyvíjet cílené úsilí týkající se výzkumu nových a optimalizace známých metod pro redukci znečišťujících látek v ovzduší⁴.

V současné době se pro snižování emisí NO_x využívá primárních nebo sekundárních metod. Primární metody mají za cíl zamezit vzniku NO_x při spalovacích a výrobních procesech. Sekundární metody snižují koncentraci již vzniklých NO_x. Mezi nejčastěji používané sekundární metody patří selektivní nekatalytická redukce (SNCR) a selektivní katalytická redukce (SCR), jejichž nevýhodou je nutnost použití redukčního činidla, nejčastěji amoniaku a močoviny¹. Použití redukčního činidla zvyšuje provozní náklady, může být doprovázeno nežádoucími emisemi nezreagovaných redukčních činidel, případně dalších reakčních produktů a v případě skladování amoniaku jsou nutná přísná bezpečnostní opatření.

Všechna tato negativa by byla eliminována přímým rozkladem NO na N₂ a O₂, tedy na neškodné složky vyskytující se běžně v atmosféře.

Článek shrnuje pokroky a výsledky vědeckých prací v posledních dvaceti letech týkajících se přímého katalytického rozkladu NO.

2. Rozklad NO z hlediska termodynamiky

Rozkladnou reakci oxidu dusnatého lze popsat rovnicí (1):



Z termodynamického hlediska je rozklad NO exothermní reakcí s poměrně vysokou hodnotou standardní reakční entalpie ($\Delta H^0_{(298 \text{ K})} = -90,2 \text{ kJ mol}^{-1}$) a z hodnoty standardní Gibbsovy energie ($\Delta G^0_{(298 \text{ K})} = -86 \text{ kJ mol}^{-1}$) vyplývá, že reakce je termodynamicky schůdná². Z hlediska praktického využití je důležité zjištění, že kyslík přítomný v reakční směsi neovlivňuje významně rovnováhu reakce až do vysokých teplot. Z publikovaných dat je známo, že rovnovážná koncentrace NO v simulovaném odpadním plynu (1000 ppm NO + 74 mol.% N₂ + 6 mol.% O₂) je 6 ppm při teplotě 727 °C a při teplotách nižších již

lze reakci považovat za prakticky nevratnou¹⁰.

Problémem však je, že rozklad NO je velmi pomalou reakcí, která probíhá měřitelnou rychlostí až při vysokých teplotách (1100–1200 °C)¹¹. Příčinou této mimořádné kinetické stability je fakt, že se jedná o spinově zakázanou reakci s vysokou energetickou bariérou (3,8 eV)⁸, resp. aktivační energií (364 kJ mol⁻¹)². Zvýšení reakční rychlosti lze docílit použitím vhodného katalyzátoru⁸.

3. Katalyzátory rozkladné reakce NO

Ačkoliv první zmínky o katalyzátoru katalyzujícím rozklad NO pochází již z 20. let minulého století⁷, metoda je stále pouze ve fázi laboratorního výzkumu, protože se dosud nepodařilo nalézt dostatečně aktivní, stabilní a selektivní katalyzátor, který by umožnil realizovat reakci při technicky a ekonomicky přijatelných teplotách. Tyto teploty se pohybují v závislosti na praktické aplikaci, např. pro snížení emisí NO_x z velkých energetických zdrojů spalujících fosilní paliva přichází v úvahu teploty 600 až 800 °C (odpovídající umístění katalyzátoru za kotel před odlučovače popílku), zatímco pro snížení emisí NO_x z výroby kyseliny dusičné je vhodná co nejnižší teplota, protože katalyzátor by byl umístěn až na konci výrobního procesu a plyn by se před vstupem do reaktoru musel na provozní teplotu předehřívat.

Přímý rozklad oxidu dusnatého byl studován a popsán v mnoha studiích⁹. Snahou je vyvinout katalyzátor, který by umožnil rychlou disociaci molekuly oxidu dusnatého, zároveň snadno desorboval kyslík a dusík a byl odolný vůči vlivu ostatních složek vyskytujících se v odpadních plynech (např. CO₂, SO₂).

Molekula NO obsahuje nepárový elektron v orbitalu 2π*, díky čemuž vykazuje paramagnetické vlastnosti. Molekula je považována za donor jednoho, dvou nebo tří elektronů a zároveň může elektron přijmout, díky čemuž je schopna interagovat s mnoha různými povrchy¹². Jako katalyzátory byly dosud testovány kovy jak samostatné, tak nanesené, oxidy, směsné oxidy, zeolity a další. Výsledky výzkumu z 20. století jsou přehledně uvedeny v literatuře¹³. Výsledky novějších studií zpracoval např. Haneda a Hamada⁹.

Účinný katalyzátor dosud nebyl nalezen. Jedním z důvodů je vysoká aktivační energie reakce. Dalším důvodem je přítomnost kyslíku, vzniklého disociací NO na N₂ a O₂, který zůstává adsorbovaný na povrchu katalyzátoru, tedy na aktivních místech, a inhibuje další reakci. Pro zlepšení výsledků je třeba nalézt katalyzátor, který bude schopen adsorbovaný kyslík rychle desorbovat, čímž dojde k opětovnému uvolnění aktivních míst na jeho povrchu. Dalším důležitým faktorem pro účinnost katalyzátoru je jeho zásaditost. NO je kyselá molekula a adsorbuje se na katalyzátor tím lépe, čím je jeho povrch více bazický¹².

3.1. Katalyzátory na bázi kovů

Rozklad NO byl studován na paladiu, platině, stříbře, rhodiu^{8,14,15}, niklu, mědi, molybdenu, kobaltu¹⁴ a zlatě^{8,14–16}.

Brown a spol.¹⁴ se zabývali detailním studiem adsorpce NO na povrchy kovů. U většiny povrchů docházelo jak k molekulární, tak disociativní adsorpci NO. U niklu byla zjištěna čistě molekulární adsorpce při nízkých teplotách, při zvýšení teploty nad -73 °C docházelo k adsorpci disociativní, a jakmile bylo dosaženo kritického pokrytí povrchu, následovala opět adsorpce molekulární. Jediným povrchem, u kterého se vyskytovala pouze adsorpce molekulární, byla platina. Studie dále ukazuje souvislost mezi bodem tání použitého kovu a schopností disociovat molekulu NO. Hodnota bodu tání souvisí s kohezní energií atomů/ iontů. Čím vyšší je kohezní energie, tím snáze je kov schopen disociovat NO.

Falsig a Bligaard⁸ stanovili aktivitu katalyzátorů na základě pokusů takto: Pt > Pd > Ag > Au > Rh > Ru. Uvádí, že vztah mezi aktivační bariérou pro disociaci NO a vazebnou energií meziproductů reakce naznačuje, že přechodné kovy samy o sobě nejsou optimální – adsorpční energie kyslíku je příliš vysoká oproti adsorpční energii dusíku. Hodnoty adsorpčních energií kyslíku a dusíku by u vhodného katalyzátoru měly být podobné.

3.2. Katalyzátory na bázi oxidů

Rozklad NO na oxidových katalyzátorech byl studován mnoha autory. Amirnazmi a spol.¹¹ studovali využití oxidů železa (Fe₂O₃), kobaltu (Co₃O₄), niklu (NiO), mědi (CuO) a zirkonu (ZrO₂).

Rozkladu NO na oxidech kobaltu (Co₃O₄) byly věnovány i další práce^{17,18}. Autoři¹⁸ se zabývali souvislostí mezi způsobem přípravy katalyzátoru, jeho aktivitou a fyzikálně-chemickými vlastnostmi. Bylo zjištěno, že jediný aktivní Co₃O₄ vznikl z přípravy za použití srážecího činidla obsahujícího ve struktuře alkalický kov (konkrétně Na₂CO₃), což dokazuje, že přítomnost alkalického kovu ve struktuře katalyzátoru hraje klíčovou roli při rozkladu NO (cit.^{17,18}). Proto byl dále testován vliv alkalického kovu jako promotora. Co₃O₄ promotovaný malým množstvím Li, Na, K, Rb nebo Cs vykazuje vyšší konverze NO. Alkalické kovy byly přidány impregnační metodou a nejvyšší aktivity dosahoval oxid promotovaný draslíkem¹⁷.

Novější studie se zabývají rozkladem NO na oxidech kovů ze skupiny lanthanoidů (La₂O₃, CeO₂, Pr₆O₁₁, Sm₂O₃, Tb₄O₇). Zatímco čisté oxidy lanthanoidů jsou téměř neaktivní, přidáním Pt bylo dosaženo vyšších výtěžků. Rozklad NO a rekombinace N₂ probíhá výhradně na Pt. Autoři připisují vyšší aktivitu promotovaných katalyzátorů také vlivu pohyblivosti kyslíku a množství kyslíkových vakancí na povrchu a pod povrchem oxidů¹⁹.

Ze skupiny směsných oxidů byly testovány tuhé roztoky oxidů vzácných zemin ((Pr_{1-y}M_y)₆O_{11-δ} a Ce_{1-x}M_xO_{2-δ}, kde M = Mg a/nebo Ca, x = 0,02 nebo 0,06 a 0 ≤ y ≤ 0,15)²⁰, tuhé roztoky Y₂O₃ - Pr₆O₁₁ - Eu₂O₃ se strukturou C-krychlového typu²¹ a Ba₃Y₄O₉ jak čistý, tak s přidávkem

iontů Sc^{3+} , In^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Y^{3+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} nebo La^{3+} (cit.²²). Nejvyšších výtěžků N_2 bylo dosaženo na katalyzátoru $(\text{Pr}_{0,86}\text{Mg}_{0,07}\text{Ca}_{0,07})\text{O}_{11-\delta}$ (69 % při $T = 627^\circ\text{C}$ a $\text{GHSV} = 1200 \text{ ml g}^{-1} \text{ h}^{-1}$).

Nadějnými katalyzátory pro praktické aplikace se jeví směsné oxidy připravené termickým rozkladem sloučenin typu hydrotalcitu. Hydrotalcity a z nich připravené směsné oxidy mohou být syntetizovány na míru požadovaným acidobazickým a redoxním vlastnostem pro daný účel použití²³. Strukturu hydrotalcitu lze popsat vzorcem $[\text{M}^{\text{II}}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x(\text{OH})_2]^{x+}(\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, kde M^{II} a M^{III} reprezentují dvojmocné nebo trojmocné kovové kationty, nebo jejich kombinace a A^{n-} značí hydratovaný anion. Katalytická aktivita byla testována u směsných oxidů $\text{Co}_3\text{Al}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}$ a $\text{Co}_{1,5}\text{Ca}_{1,5}\text{Al}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}$ (cit.²⁴), $\text{Ca}_x\text{Co}_{3-x}\text{Al}$ (cit.²⁵), Co_4MnAl a Co_4MnAl s alkalickým promotorem²⁶. Katalytická aktivita publikovaná různými autory se velice liší. Překvapivě vysoké konverze (např. až 86 % při $T = 300^\circ\text{C}$ a $\text{GHSV} = 3000 \text{ h}^{-1}$ na katalyzátoru $\text{Co}_3\text{Al}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}$ oproti 30 % při 650°C a $\text{GHSV} = 6 \text{ l g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ na K/Co-Mn-Al/24 h , cit.²⁶) uvedené v literatuře^{24,25} jsou pravděpodobně způsobeny krátkou dobou experimentu (maximálně 30 min), kdy primárním cílem bylo sledovat adsorpční kapacitu pro NO_x s cílem jejich aplikace jako třicestného katalyzátoru určeného pro mobilní zdroje. Z hlediska potenciálního využití jako katalyzátoru je však velice důležité sledovat jeho dlouhodobou stabilitu a zajistit, aby dosažené výsledky odpovídaly ustálenému stavu. Alkalické kovy mohou při teplotách nad 500°C migrovat a tékat, což může mít za následek jejich ztrátu, či restrukturalizaci aktivních míst²⁶ a s tím související pokles konverze. Zejména u těchto katalyzátorů je tedy třeba dbát na zajištění ustáleného stavu během katalytických měření. Vzhledem k tomu, že se NO nejprve na katalyzátor adsorbuje a vznikající kyslík jej může postupně oxidovat, může iniciační část reakce (než je dosaženo ustáleného stavu) trvat u běžných laboratorních testů až desítky hodin a konverze naměřené v tomto období jsou pak pouze „zdánlivé“, jako tomu bylo např. v literatuře^{27,28}.

Řada prací byla také věnována materiálům typu perovskitu s obecným vzorcem ABO_3 nebo A_2BO_4 . Použitím katalyzátorů $\text{NdSrCu}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4-\delta}$ odvozených od sloučenin se strukturou perovskitu se zabývali Deng a spol.²⁹. Analýza povrchu fotoelektronovou spektroskopií a teoretické výpočty ukázaly, že vysoká aktivita perovskitů je způsobena přítomností kyslíkových meziproductů slabě vázaných na přechodné kovy³⁰. Podle studie Yasudy a spol.³¹ jsou aktivními místy zodpovědnými za katalytický rozklad NO kationty přechodných kovů na pozici A (typicky Ni , Cu nebo Co), zatímco kationty na pozici B (např. Mg) přispívají k rozkladu nepřímo tím, že ovlivňují rychlost desorpce kyslíku, která je v řadě prací zmiňována jako nejpomalejší krok rozkladu NO (cit.^{9,12,35}).

3.3. Zeolity

Landi a spol.³² popisují rozklad NO na monolitu Cu/ZSM-5 dopovaném La . Autoři uvádí, že dopování La způ-

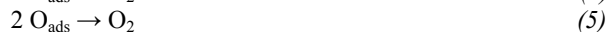
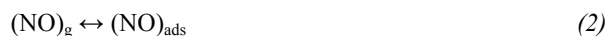
sobuje vyšší aktivitu i stabilitu. Měření na katalyzátoru probíhalo v několika za sebou jdoucích cyklech sestávajících ze tří částí: adsorpce NO , rozkladu NO a teplotně programované desorpce produktů, které byly analyzovány na FTIR spektrometru. Společně s proběhnutými cykly se zvyšovala konverze NO (z počátečních 70 % na 100 %). Experimenty bylo potvrzeno, že cyklus (adsorpce NO následovaná rozkladem NO) může být opakován, aniž by došlo k deaktivaci katalyzátoru, dokonce i v přítomnosti 2,5 mol.% O_2 . Konverze 100 % lze dosáhnout díky využití systému s cyklickým režimem, ve kterém dochází po několika cyklech adsorpce-regenerace k ustavení rovnováhy mezi množstvím NO adsorbovaném na povrchu a množstvím NO rozloženým během regenerace.

Rozklad NO byl dále testován také na Pt/ZSM-5 (cit.³³), Pt-Co/ZSM-5 (cit.³³), Cu/ZSM-5 (cit.^{34,35-38}). Aktivita katalyzátoru byla určena typem kovu a způsobem předúpravy katalyzátoru. Na povrchu katalyzátorů předupravených v proudu vodíku byla identifikována Bronstedtova kyselá místa, která nevznikla předúpravou v NaBH_4 . Autoři³³ uvádí, že konverze NO rostla s rostoucí teplotou v přítomnosti Pt-Co/ZSM-5 předupraveného ve vodíku. Jako důvod uvádí současnou přítomnost kovové platiny, kobaltu a Bronstedtových kyselých míst, což je v rozporu se závěry jiných autorů¹².

Nejvyšší aktivitu vykazuje Cu/ZSM-5 v teplotním rozsahu $400\text{--}500^\circ\text{C}$. Výtěžky N_2 a O_2 však nejsou stechiometrické, protože kyslík reaguje s adsorbovaným NO a vzniká tak NO_2 . Cu/ZSM-5 je v porovnání s jinými katalyzátory relativně odolný vůči CO_2 , naopak je velmi citlivý na páry kyseliny sírové. Zahříváním nad 600°C dochází k migraci hliníkových iontů na povrch katalyzátoru, kde tvoří oxid hlinitý a tím dochází k jeho nevratné deaktivaci³⁹.

4. Mechanismus a kinetika katalytického rozkladu NO

Katalytický rozklad NO popsáný rovnicí (1) probíhá dle literatury^{12,23} v několika za sebou jdoucích elementárních krocích (2–5).



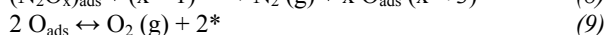
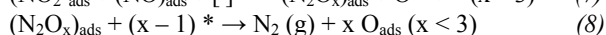
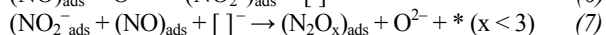
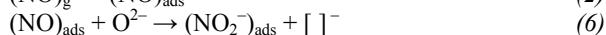
Rovnice (2) popisuje adsorpci NO na povrch katalyzátoru, rovnice (3) disociaci adsorbované molekuly, rovnice (4) a (5) rekombinaci atomárního dusíku, resp. atomárního kyslíku. Jako rychlost určující krok je uváděna desorpce kyslíku z povrchu katalyzátoru. Krok (3) je limitován energetickou bariérou zmíněnou v kap. 2 (cit.⁸).

Mechanismus rozkladu NO v přítomnosti 45 kationtů, konkrétně ze 4. periody (od K^+ po Se^+), 5. periody (od Rb^+ po Te^+) a 6. periody (od Cs^+ po Bi^+) tabulky chemických prvků studovali Blagojevic a spol.¹⁴. Uvádí osm základních mechanismů pro rozklad NO , kdy spolu mohou rea-

govat až tři molekuly. Bimolekulární reakce, při kterých dochází k přenosu elektronu, resp. atomu kyslíku, se vyskytují u reakce NO s kationty Zn^+ , Au^+ , Hg^+ , As^+ a Se^+ . Bimolekulární reakce, při níž je přenášen atom dusíku, byla zjištěna v přítomnosti Sc^+ , Ti^+ , Y^+ , Zr^+ , Nb^+ , La^+ , Hf^+ , Ta^+ , W^+ . Zbylé kationty reagují s NO trimolekulárním mechanismem.

Haneda a spol.¹⁷ navrhuji mechanismus katalytického rozkladu NO na oxidech kobaltu promovaných alkalickými kovy (rovnice 2, 6–9). Ve své práci popisují reakci jako bimolekulární. Pomocí *in situ* FTIR spektroskopie prokázali v průběhu katalytického rozkladu NO přítomnost NO_2^- adsorbovaného na povrchu katalyzátoru.

Reakce začíná adsorpcí molekul NO na povrch (2), odkud snadno migrují na rozhraní mezi alkalickým kovem a oxidovým katalyzátorem, kde jsou přeměněny na $(NO_2^-)_{ads}$ (6). Reakce (6) probíhá rychle. $(NO_2^-)_{ads}$ reagují s adsorbovaným $(NO)_{ads}$, vzniklým při reakci (2), reakcí (7). Reakce (8) popisuje rozklad meziprojektu a jde opět o velmi rychlou reakci.



kde $[]^-$ značí kyslíkovou vakanci a $*$ volné aktivní místo na povrchu katalyzátoru.

Jako aktivní místa mohou obecně sloužit povrchy kovů a oxidů kovů, které jsou schopné být donorem elektronu, dále také kationty přechodných kovů s více než jedním valenčním elektronem a vakance na povrchu oxidu kovu s putujícím elektronem. V pevných roztocích iontů přechodných kovů (Cu, Fe, Co, Cr, Mn a Ni) jsou aktivní centra tvořena kationty přechodných kovů⁷. V případě oxidů promovaných alkalickým kovem bylo dokázáno, že právě alkalický kov vytváří aktivní místa pro adsorpci NO (cit.¹⁷).

Pro popis kinetiky katalytického rozkladu NO byla v literatuře použita řada rovnic ve tvaru racionální lomené funkce odvozené většinou podle Langmuirova-Hinshelwoodova modelu. Pro různé katalyzátory byla odvozena různá závislost reakční rychlosti na koncentraci reaktantů a tedy různý řád reakce.

Literatura¹³ uvádí celkové řády reakce (1) určené z experimentálně získaných dat na vybraných oxidových katalyzátorech za různých podmínek, z nichž vyplývá, že katalytický rozklad NO na oxidech kovů a směsných oxidech probíhá nejčastěji jako reakce nultého nebo druhého řádu.

Garin¹² ve své studii uvádí přehled reakčních řádů na dalších vybraných katalyzátorech. Katalytický rozklad NO na oxidech přechodných kovů popisuje jako reakci 2. řádu vzhledem k NO, na platinovém katalyzátoru jako reakci 1. řádu vzhledem k NO, na Pt-Ni katalyzátoru naneseném na nosiči jako reakci 2. řádu vzhledem k NO. Rozklad NO

na Pt/Al₂O₃ katalyzátoru popisuje Amirnazmi¹¹ jako reakci 1. řádu a uvádí, že přítomnost kyslíku v reakčním plynu inhibuje rozkladnou reakci. Na základě Langmuirova-Hinshelwoodova mechanismu odvodili Haneda a spol.¹⁷ rychlostní rovnici pro rozklad NO na K/Co₃O₄ s řádem 1,21–1,47 vzhledem k N₂.

Z dat uvedených v literatuře, která se v mnoha případech rozchází, je zřejmé, že mechanismus reakce je silně závislý na zvoleném typu katalyzátoru, povaze aktivních míst i podmínkách měření. Jedním z faktorů ovlivňujících rozdílné výsledky je to, že jsou mnohá katalytická měření prováděna při vysokých teplotách, tedy blízko oblasti, kde již dochází k homogennímu termickému rozkladu molekuly NO (cit.¹³), případně může docházet k degradaci katalyzátorů.

5. Vliv dalších složek v reakční směsi na rozklad NO

Vzhledem k tomu, že dosud vyvinuté katalyzátory jsou v mnoha případech jen málo aktivní za technicky zajímavých teplot, byl výzkum zaměřen především na studium aktivity v inertu a vliv dalších složek byl studován výrazně méně. Nejčastěji byl studován vliv O₂, méně pak CO₂ a SO₂.

U všech katalyzátorů byl s rostoucí koncentrací O₂ v reakční směsi^{9,11} sledován výrazný pokles katalytické aktivity. Snížení aktivity je důsledkem vazby kyslíku na aktivní místa katalyzátoru a tedy inhibice adsorpce NO. Vliv kyslíku na rozklad NO se zdá být závislý na koncentraci NO v reakčním plynu. S rostoucí koncentrací NO dochází k menšímu poklesu aktivity katalyzátoru v přítomnosti O₂ (cit.⁹). Změny katalytické aktivity v přítomnosti kyslíku byly sledovány na Cu-ZSM-5 (cit.^{17,30,32}), Pd/Al₂O₃ (cit.¹²), K/Co₃O₄ (cit.¹⁷), perovskitech^{39,41}, směsných oxidech⁹ a oxidech prvků vzácných zemin promovaných baryem⁴².

Vliv CO₂ byl studován především proto, že CO₂ je přítomen v odpadních plynech ze spalovacích zařízení. Stejně jako v přítomnosti kyslíku dochází i zde k poklesu katalytické aktivity. CO₂ je stejně jako NO kyselá molekula, váže se tedy také na bazická místa. V přítomnosti CO₂ dochází k tvorbě CO₃²⁻, které brání přístupu NO k aktivním místům. Po odstranění CO₂ z reakční směsi dochází k regeneraci katalyzátoru a obnově jeho katalytické aktivity. Negativní efekt CO₂ na aktivitu byl sledován u perovskitů³⁹ a oxidů prvků vzácných zemin⁹.

Vliv SO₂ na katalytickou aktivitu zkoumali Cheng a spol.²⁴, kteří uvádějí, že dochází k deaktivaci katalyzátoru, a tedy k poklesu katalytické aktivity, v důsledku jeho otravy. Směsný oxid obsahující ve své struktuře Ti vykazoval větší odolnost vůči otravě SO₂. Ta je způsobena nižší stabilitou vzniklých síranů vázaných na povrchu TiO₂.

6. Závěr

Nalezení vhodného katalytického systému pro rozklad oxidu dusnatého je stále hlavním krokem k využití rozkladu jako teoreticky nejjednoduššího postupu likvidace emisí oxidu dusnatého v odpadních plynech. Výzkum je zaměřen na vývoj katalyzátorů aktivních za technologicky zajímavých teplot (600–900 °C), které budou stabilní a odolné vůči působení dalších složek v odpadních plynech (O₂, CO₂, vodní pára, SO₂, SO₃). Důležitou vlastností pro úspěšný rozklad NO je zásaditost katalyzátoru a schopnost desorbovat O₂ a N₂. U oxidových katalyzátorů hraje roli také množství kyslíkových vakancí.

Práce z posledních let ukázaly, že vysoké konverze NO lze dosáhnout na směsných oxidech kobaltu s obsahem promotorů ze skupiny alkalických kovů, které zde působí jako donory elektronů. Problémem je však nízká tepelná stabilita těchto katalyzátorů a pokles aktivity vlivem působení O₂. Studiu přírodního katalytického rozkladu NO je třeba v základním výzkumu věnovat nadále pozornost.

Práce vznikla za finančního přispění Grantové agentury České republiky, projekt 18-19519S „Oxidické katalyzátory pro rozklad NO bez použití redukčního činidla“ a v rámci projektu OP VVV „IET-EV“, číslo CZ.02.1.01/0.0/0.0/16_019/0000853.

LITERATURA

1. Wu Y., Dujardin C., Lancelot C., Dacquin J. P., Parvulescu Cabié M., Henry C. R., Neisius T.: *J. Catal.* **328**, 236 (2015).
2. Song Y.-J., Jesús Y. M.L., Fanson P. T., Williams Ch. T.: *Appl. Catal., B* **154-155**, 62 (2014).
3. Bu Y. F., Ding D., Gan L., Xiong X.-H., Cai W., Tan W.-T., Zhong Q.: *Appl. Catal., B* **158-159**, 418 (2014).
4. <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/eea-32-nitrogen-oxides-noxemissions-1>, staženo 27. 4. 2016.
5. Shin H. U., Lolla D., Nikolov Z., Chase G. G.: *Ind. Eng. Chem.* **33**, 91 (2016).
6. https://www.cez.cz/eede/content/file/static/encyklopedie/encyklopedieenergetiky/02/snizovem_5.html, staženo 27. 3. 2016.
7. Green T. E., Hinshelwood C. N.: *J. Chem. Soc.* **1926**, 1709.
8. Falsig H., Bligaard T.: *Top. Catal.* **45**, 1 (2007).
9. Haneda M., Hamada H.: *C. R. Chim.* **19**, 1254 (2016).
10. Pour V., Sobalík Z.: *Chem. Listy* **87**, 92 (1993).
11. Amirnazmi A., Benson J. E., Boudart M.: *J. Catal.* **30**, 55 (1973).
12. Garin F.: *Appl. Catal., A* **222**, 183 (2001).
13. Klimish L. R., Larson J. G.: *The Catalytic Chemistry Of Nitrogen Oxides: Proceedings of the Symposium on the Catalytic Chemistry of Nitrogen Oxides Held at the General Motors Research Laboratories*. Plenum Press, New York 1975.
14. Brown W. A., King D. A.: *J. Phys. Chem. B* **104**, 2578 (2000).
15. Falsig H., Bligaard T.: *Pure Appl. Chem.* **79**, 1895 (2007).
16. Wu Z., Xu L., Zhang W., Ma Y., Yuan Q., Jin Y., Yang J., Huang W.: *J. Catal.* **304**, 112 (2013).
17. Haneda M., Kintaichi Y., Hamada H.: *Appl. Catal., B* **55**, 169 (2005).
18. Haneda M., Kintaichi Y., Bion N., Hamada H.: *Appl. Catal., B* **46**, 473 (2003).
19. Haneda M., Kintaichi Y., Hamada H.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 3146 (2002).
20. Masui T., Nagai R., Imanaka N.: *J. Solid State Chem.* **220**, 181 (2014).
21. Masui T., Uejima S., Tsujimoto S., Nagai R., Imanaka N.: *Catal. Today* **242**, 338 (2015).
22. Goto K., Ishihara T.: *Appl. Catal., A* **409-410**, 66 (2011).
23. Cheng J., Wang X., Ma Ch., Hao Z.: *J. Environ. Sci.* **24**, 488 (2012).
24. Cheng J., Wang X., Yu J., Hao, Z., Xu Z. P.: *J. Phys. Chem.* **115**, 6651 (2011).
25. Yu J. J., Wang X. P., Li L. D., Hao Z. P., Xu Z. P., Lu G. Q.: *Adv. Funct. Mater.* **17**, 3598 (2002).
26. Pacultová K., Draščíková V., Chromčáková Ž., Bílková T., Mamulová Kutlákova K., Kotarba A., Obalová L.: *Mol. Catal.* **428**, 33 (2017).
27. Wang J., Ji S., Yang J., Zhu Q., Li S.: *Catal. Commun.* **6**, 389 (2005).
28. Yao Z., Zhu A., Chen J., Wang X., Au C. T., Shi C.: *J. Solid State Chem.* **180**, 2635 (2007).
29. Deng J., Zhang L., Xia Y., Dai H., He H.: *J. Environ. Sci.* **22**, 448 (2010).
30. Yokoi Y., Uchida H.: *Catal. Today* **42**, 167 (1998).
31. Yasuda H., Ntadori T., Mizuno N., Misono M.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **66**, 3492 (1993).
32. Landi G., Lisi L., Pirone R., Tortorelli M., Russo G.: *Appl. Catal., A* **464-465**, 61 (2013).
33. Schay Z., Tamási A., Kiricsi I., Gucci L.: *Stud. Surf. Sci. Catal.* **125**, 627 (1999).
34. Bin F., Song Ch., Song G. L. J., Wu S., Li X.: *Appl. Catal., B* **150-151**, 532 (2014).
35. Aylor A. W., Larsen S. C., Reimer J. A., Bell A. T.: *J. Catal.* **592-602**, 157 (1995).
36. Modén B., Da Costa P., Fonfó B., Lee D. K., Iglesia E.: *J. Catal.* **75-86**, 209 (2002).
37. Ganemi B., Björnbohm E., Paul J.: *Appl. Catal., B* **293-311**, 17 (1998).
38. Curtin T., Grange P., Delmon B.: *Catal. Today* **121-127**, 35 (1997).
39. Imanaka N., Masui T.: *Appl. Catal., A* **431-432**, 1 (2012).
40. Yamashita T., Vannice A.: *J. Catal.* **163**, 158 (1996).
41. Iwakuni H., Shinmyou Y., Yano H., Matsumoto H., Ishihara T.: *Appl. Catal., B* **299-306**, 74 (2007).
42. Doi Y., Haneda M., Ozawa M.: *J. Mol. Catal. A: Chem.* **383-384**, 70 (2014).

T. Bílková, K. Pacultová, and L. Obalová (*Institute of Environmental Technology, VSB – Technical University of Ostrava*): **Possibilities of NO Abatement by Direct Catalytic Decomposition**

In the present paper, recent progress in direct catalytic decomposition of NO is reviewed. In last twenty years many catalysts have been tested (metals, zeolites, different types of oxides). Some of them have been reported as effective for the NO direct decomposition; however, no catalyst exhibits satisfactory activity in the presence of co-

existing gases (O₂, CO₂, SO₂). The catalyst basicity and ability to desorb N₂ and O₂ from its surface plays an important role in the NO direct decomposition. The active sites for the NO decomposition differ depending on the catalyst type and the reaction mechanism. In many cases these mechanisms are still not fully understood. Since the sufficiently active and stable catalyst has not been found yet, further studies should be continued.

Keywords: NO, catalytic decomposition, catalyst, reaction mechanism