

Oponentský posudek diplomové práci

K oponentskému posudku byla dodána diplomová práce Bc. Šarky Botkové s názvem „Zhodnocení aktivity Fe-FER v oxidativní dehydrogenaci ethanu“ vypracovanou na Univerzitě Pardubice, Fakultě Chemicko-Technologické, Katedra Fyzikální Chemie.

Předložená práce je pokračováním v tématu, kterému se na Katedře Fyzikální Chemie zabývají poměrně dlouhou dobu, jak lze vypožorovat z dobře propracované teoretické části. Práce představuje základní výzkum v oblasti nadějného katalytického procesu výroby olefinů oxidativní dehydrogenací alkanů na příkladu ethanu s použitím odpadního (výroba kyseliny adipové) a pro životní prostředí rizikového oxidu dusného.

Stěžejní částí diplomové práce je příprava katalyzátorů Fe-FER třemi různými způsoby vnesení aktivních center do struktury zeolitu typu ferrierit, provedení kalcinace připravených katalyzátorů při různých teplotách a charakterizace aktivních Fe center pomocí UV-Vis spektroskopie. Způsoby přípravy a kalcinace katalyzátorů ovlivňují přítomnost a distribuci jednotlivých aktivních center a výslednou katalytickou aktivitu, selektivitu na žádané produkty ethen a dusík, a stabilitu konverze, selektivity a výtěžku v závislosti na čase (TOS) a TOF.

Autorka zcela jednoznačně prokázala, že aktivními a selektivními centry pro zkoumanou reakci jsou Fe izolované kationty a Fe-oxo/-hydroxo centra, naopak přítomnost Fe-oxidů negativně ovlivňuje především selektivitu na ethen. Způsob vnesení katalyticky aktivních center výrazně ovlivňuje distribuci aktivních center z hlediska žádoucích a nežádoucích center. Klasická iontová výměna vede při zvýšení koncentrace Fe k tvorbě nežádoucích oxidů a zároveň však k relativně nižšímu obsahu Fe-oxo/-hydroxo center. Impregnace FeCl_3 v acetylacetonu nevede ke vzniku oxidu železa a relativní zastoupení Fe-oxo/-hydroxo center je nejvyšší. Impregnací $\text{Fe}(\text{Acac})_3$ v etanolu vzniká katalyzátor s distribucí Fe-center mezi uvedenými dvěma typy. Vyšší teplota kalcinace vede k relativnímu poklesu obsahu oxidu Fe a Fe-oxo/-hydroxo center avšak množství izolovaných Fe iontů se nemění.

Autorka provedla podrobný rozbor aktivity, selektivity a výtěžků dosažených u jednotlivých katalyzátorů, a zhodnotila stabilitu těchto parametrů v závislosti na TOS a hodnot TOF vzhledem k distribuci jednotlivých center. Za nejvíce aktivní centra jsou považována izolované Fe ionty při nízké koncentraci Fe, aktivita těchto center však výrazně klesá s TOS. Rovněž velmi aktivní Fe-oxo / -hydroxo centra jsou naopak mnohem stabilnější v TOS avšak jejich nevýhodou je následná oxidace vznikajícího ethenu oxidem dusným na CO a CO_2 . Fe-oxidy jednoznačně přispívají k snížení selektivity na ethen, a poklesu TOF. Zvýšení teploty kalcinace vede k poklesu selektivity na ethen z důvodu poklesu koncentrace Fe-oxo / -hydroxo center. Hodnota produktivity katalyzátorů, která patří mezi významné průmyslové parametry, se nachází v mezích definovaných v literatuře, přičemž studována v této práci teplota reakce je o 150 – 350 C nižší než jsou obvykle používané teploty.

Další neméně důležité části práce bylo porovnání katalytické aktivity Fe-katalyzátorů, připravených s použitím různých matric. Musím ocenit fakt, že autorka pro správné porovnání vlivu jednotlivých struktur na aktivitu připravila katalyzátor pomocí impregnací $\text{Fe}(\text{Acac})_3$ v etanolu tak jak byly připraveny porovnávané katalyzátory. Vliv struktury nosiče byl tak jednoznačně prokázán a bylo zjištěno, že struktura ferrieritu je nejvhodnější pro studovanou reakci. Důvodem je jiná distribuce Fe aktivních center, například absence Fe-oxo / -hydroxo center ve strukturách Fe-aluminy a Fe-HMS.

K vlastní práci mám několik poznámek a připomínek, které však nesnižují její úroveň:

1. V experimentální části není ani zmínka o kalcinaci připravených katalyzátorů, proto kapitola Výsledky a Diskuse začínající popisem charakterizace katalyzátorů kalcinovaných při různých teplotách metodou UV-Vis působí na čtenáře poněkud zavádějícím dojmem.
2. V souvislosti s předchozí připomínkou charakterizace struktury katalyzátoru pomocí metod XRD a BET by měla být uvedena rovněž na začátku kapitoly 3.1 a ne až v kapitole 3.4, aby bylo zřejmé, že kalcinace nevede k destrukci struktury ferrieritu. Pokud byly změřeny, bylo by žádoucí uvést rovněž i číselné hodnoty povrchů BET pro jednotlivé katalyzátory kalcinované při různých teplotách.
3. Ačkoliv srovnávací obrázek distribuce jednotlivých center Fe-FER připravených různými způsoby (obr. 3-23) byl uveden v kapitole 3.4, bylo by žádoucí pro názornost uvést tento obrázek již v kapitole 3.1 kde je diskutována odlišná distribuce Fe-oxo center a Fe oxidů pro katalyzátory připravenými různými způsoby.
4. V kapitole 2.2.2 je v popisu přípravy katalyzátoru místo věty „...24 hodin sušen při laboratorní teplotě v zavřené zábrusové váženec“, mělo být napsáno „...24 hodin ponechán..“, jelikož zřejmě nejde o sušení.
5. Na obr. 3-17 jsou jednotlivé body křivek **a** a **b** spojeny polynomickou křivkou, ačkoliv v textu je popsáno, že se konverze oxidu dusného se prakticky nemění s poměrem Fe/Al, bylo by vhodné proložit přímkou, rovnoběžnou s osou Fe/Al.
6. Na obr. 3-18 pokud je použito stejné měřítko je patrná u Fe-FER-I-800 zeolitu nižší intenzita piků v oblasti 2θ 20 až 30°, což by naznačovalo určitý kolaps struktury. V tomto ohledu číselná hodnota BET povrchu má větší vypovídací hodnotu.

Jako celek je práce na velmi vysoké úrovni, doporučuji klasifikovat na výbornou.

Hodnocení pozorovaných jevů a závěry jsou podány logicky a srozumitelně a zadání považuji za splněné. Práci doporučuji k obhajobě. Připomínky a náměty k diskuzi jsou uvedeny výše. Tuto práci lze ohodnotit jako důležitý příspěvek k problematice oxidativní hydrogenace alkanů pomocí oxidu dusného a doporučit dále rozvíjet toto téma na půdě Katedry Fyzikální Chemie, Fakulty Chemicko-Technologické Univerzity Pardubice.

V Ústí nad Labem, 15. 5. 2009

Ing. Oleg Bortnovsky, Ph.D.
Výzkumný ústav anorganické chemie, a.s.
Člen skupiny Unipetrol