

Oponentský posudek doktorské disertační práce Ing. Kamila Jiší *N₂O decomposition over Me/Fe-zeolites*

Školitel: Doc. Ing. Zdeněk Sobalík, CSc. (UFCh J.H. AV ČR)

Studijní program: P1420 Fyzikální chemie (UP FChT)

Studijní obor: Fyzikální chemie

Předložená disertační práce je zaměřena na studium katalytického rozkladu azoxidu (oxidu dusného) v přítomnosti zeolitů obsahujících železo a některé další kovy. Hlavní cíle předložené práce jsou vedeny snahou o objasnění souvislosti aktivity výše uvedených katalyzátorů při rozkladu N₂O a jejich struktury. Je rovněž studován vliv NO, O₂ a H₂O na rychlost reakce. Autor použil ve své práci řadu spektroskopických, mikroskopických a dalších technik pro objasnění vlivu zeolitické matrice a detailní struktury aktivního centra na rychlost rozkladné reakce. O aktuálnosti a praktickém významu studované problematiky svědčí počet původních prací uveřejněných v poslední době a intenzivní snaha o vývoj účinných technologií k potlačení emisí N₂O z chemických a energetických procesů.

Disertační práce Ing. Kamila Jiší je rozdělena do 6 kapitol. V prvních třech kapitolách je uveden souhrn současných poznatků, jsou formulovány cíle práce a popsány použité experimentální techniky.

Ve čtvrté, nejobšáhlejší kapitole, jsou uvedeny výsledky práce a jejich diskuze. První část této kapitoly je věnována popisu přípravy katalyzátorů, určení chemického složení a popisu experimentálních aparatur použitých v této práci. Dále bylo určeno zastoupení kyselých center v původních zeolitech (v případě FER v závislosti na teplotě) pomocí adsorpce d₃-acetylnitrilu a pomocí FTIR byla u vzorků Fe-FER rovněž určena distribuce Fe v různých kationtových pozicích. Chemisorpce NO a CO byla použita pro charakterizaci Fe a Pt v Fe/Me-FER katalyzátorech. ***Pozoruhodný je nárůst množství „polynitrosylů“ (Tabulka 4-4, str. 48) u HTP Fe-FER vzorků, kterou nelze vysvětlit vzrůstem kyselosti, jak je uvedeno na str. 48 dole. Jaký je názor autora na původ tohoto jevu ?***

V další kapitole 4.1.5 je studována pomocí FTIR oxidační stav Fe ve vzorcích Fe- a Me/Fe-FER při rozkladu N₂O samotného nebo v přítomnosti NO. Bylo prokázáno, že koncentrace Fe(III)O klesá v přítomnosti NO podstatně rychleji, než při následné rekombinaci kyslíkových atomů při použití samotného N₂O, které mohou zejména při nižších teplotách určovat rychlost rozkladu N₂O. Tento jev je v souladu s pozorovaným zvýšením rychlosti

rozkladu N_2O v přítomnosti NO , jak dokládá sám autor v další části práce a jak je uvedeno v řadě publikovaných prací jiných autorů.

Další poznatky o struktuře studovaných katalyzátorů byly získány pomocí UV-Vis-NIR spektroskopie. Byly studovány jak katalyzátory obsahující pouze Fe či Me ($Me=Pt, Rh, Ru$), tak katalyzátory obsahující oba zmíněné kovy.

Technika HRTEM byla použita zejména pro charakterizaci částic platinových kovů, které byly nalezeny u bimetalických katalyzátorů $Pt/Fe-FER$, a jejich vznik je přisuzován působení acetylacetonu.

Další informace o studovaných katalyzátorů autor získal metodou H_2 -TPR. Vzorky katalyzátorů byly před redukcí vystaveny působení argonu, vzduchu nebo N_2O . Velikost nízkoteplotního redukčního píku katalyzátorů Fe -zeolit vystavených působení N_2O je úměrná počtu center aktivních při rozkladu N_2O , působením O_2 tento pík nevzniká. Vzorky Me -zeolit vykazují jak nízkoteplotní, tak vysokoteplotní pík po oxidaci O_2 a N_2O . Byl prokázán významný vliv tepelného zpracování na velikost nízkoteplotního píku, zejména u $Fe-FER$ vzorků a byl demonstrován synergický efekt u vzorků $Rh/Fe-FER$ a $Ru/Fe-FER$. Vysokoteplotní pík je přisuzován redukcí Fe oxidů, jejichž množství je při srovnatelném obsahu Fe u $Fe-FER$ nejnižší.

V části 4.5 jsou uvedeny výsledky měření katalytické aktivity. Měření byla prováděna v průtočné aparatuře vybavené kontinuálními analyzátory N_2O a NO_x a plynovým chromatografem. Vstupní plynná směs ($N_2O, [O_2, NO, H_2O]+He$) byla vedena do reaktoru s vrstvou granulovaného katalyzátoru v množství odpovídající $GHSV 90000 h^{-1}$. ***Jak byla tato hodnota GHSV vypočtena ?***

Nejdříve je uvedena teplotní závislost konverze N_2O a její ovlivnění kyslíkem na katalyzátorech Fe -zeolit (zeolit= FER, MFI, BEA), Me -zeolit ($Me=Pt, Rh, Ru$) a Me/Fe -zeolit, dále je ukázán vliv přídavku NO a $NO+O_2$ na rychlost rozkladu N_2O . V případě jednosložkových katalyzátorů je ukázána zřetelná nejvyšší výkonnost katalyzátoru $Fe-FER$ a to jak v přítomnosti O_2 , tak NO . Byl rovněž studován vliv vysokoteplotního zpracování $Fe-FER$ a $Me/Fe-FER$ katalyzátorů na jejich aktivitu a byla též stanovena závislost katalytické aktivity na obsahu vody v reakční směsi u takto zpracovaných vzorků a dále byla stanovena katalytická aktivita při použití plynné směsi, jejíž složení odpovídalo složení koncových plynů z výroby kyseliny dusičné před $DeNOX$ reaktorem. V této části práce byla prokázáno, že srovnatelnou aktivitu v „reálných“ podmínkách vykazují vzorky $Fe-FER$ a $Me/Fe-FER$ ($Me=Pt, Rh, Ru$) s obsahem Fe přibližně 1 % hmot. a s obsahem platinoidů v rozmezí 0,12-0,51 % hmot.. ***Pro praktickou aplikaci těchto katalyzátorů bude nepochybně vedle jejich***

závislosti aktivity na teplotě a zatížení hrát významnou úlohu rychlost poklesu jejich katalytické aktivity v čase. Byla pozorována dezaktivace těchto katalyzátorů používaných v „reálných“ podmínkách ?

Složitý mechanismus této „jednoduché“ katalytické reakce dokládá výskyt oscilačních stavů v izotermním režimu, které byly pozorovány jak na vzorcích Fe-FER, tak na Me/Fe-FER. Byl studován vliv teploty na výskyt a charakter oscilačního průběhu reakce a bylo pozorováno potlačení oscilačního chování přidávkem NO do reakční směsi. Tento nepochybně zajímavý dynamický jev může hrát svoji významnou roli jak při objasňování detailního mechanismu reakce, tak při praktických aplikacích v průmyslových reaktorech.

Předložená práce je zpracována pečlivě s minimem formálních chyb.

Podklady pro diskuzi jsem vyznačil v předchozí části textu tučně.

Závěr

Předložená práce je velmi zajímavým příspěvkem ke studiu mechanismu katalytického rozkladu N_2O na některých typech zeolitických katalyzátorů. Její přínos spatřuji v uplatnění řady experimentálních technik, které dovolují získat informace o struktuře aktivních center spolu s určením rychlostí této prakticky významné katalytické reakce a ukázat tak vliv podmínek přípravy katalyzátorů na celkovou rychlost rozkladu N_2O . Interpretace získaných poznatků je podrobná a podnětná. Ing. Kamil Jíša prokázal schopnost samostatné tvůrčí vědecké práce a úspěšně se orientoval v této složité problematice. Doporučuji proto přijmout předloženou doktorskou disertační práci Ing. Kamila Jíši k obhajobě v doktorském studijním programu Fyzikální chemie.

V Praze 24. srpna 2010



Doc. Ing. Bohumil Bernauer, CSc.