



**VŠB - Technická univerzita Ostrava**  
**Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství**

---

*Katedra fyzikální chemie a teorie technologických pochodů, č. 619*  
*17. listopadu 15; 708 33 Ostrava - Poruba*  
*tel.: +420 596 991 532; fax: +420 597 323 396*  
*e-mail: lucie.obalova@vsb.cz*

Vážený pan  
doc. Ing. Roman Bulánek, Ph.D.  
Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
Katedra fyzikální chemie  
Studentská 573  
532 10 Pardubice

V Ostravě 23. 5. 2013

Vážený pane docente,  
přílohou Vám posílám oponentský posudek na disertační práci Ing. L. Smolákové  
**„Analýza aktivních center v oxidativní dehydrogenaci ethanu na katalyzátorech na bázi  
Fe a Ni“**

S pozdravem

*Lucie Obalová*

prof. Ing. Lucie Obalová, Ph.D.

## **Oponentský posudek na disertační práci Ing. Lucie Smolákové**

### ***„Analýza aktivních center v oxidativní dehydrogenaci ethanu na katalyzátorech na bázi Fe a Ni“***

Obsahem předložené disertační práce je soubor výsledků experimentálního studia zaměřeného na oxidativní katalytickou dehydrogenaci (ODH) ethanu. Studovány jsou katalyzátory na bázi Fe a Ni s rozdílnou distribucí Fe- a Ni- částic (Fe-zeolity, Ni-částice nanosené na alumině a přítomné v Ni-Al směsných oxidech. Zvolené téma je atraktivní, reakce má průmyslový význam jako alternativa v současnosti využívané přímé dehydrogenace ethanu, ve které však není možné dosažení vyšších konverzí z termodynamických důvodů.

Práce je zpracována na 185 stranách a cituje úctyhodných 255 literárních odkazů. Obsahuje původní výsledky, zčásti již přijaté odbornou veřejností (4 články v impaktovaných časopisech, 2 články ve sbornících a 25 konferenčních příspěvků).

Experimentální části práce předchází pěkně zpracovaná a uspořádaná rešerše, kde jsou výstižně, avšak ne zbytečně obsáhle, vysvětleny pojmy, kterých se práce týká: aktivní centra nanosených katalyzátorů, oxidativní dehydrogenace ethanu, popis heterogenních katalyzátorů na bázi Fe a Ni a jejich charakterizace metodami, které byly pak dále použity ve vlastním výzkumu. Použité chemikálie, metody přípravy, charakterizace katalyzátorů a referenčních materiálů a popisy katalytických experimentů jsou uvedeny v Experimentální části. Výsledková část práce je přehledně rozdělena do tří kapitol, z nichž každá je věnována jedné skupině katalyzátorů, jejich podrobné charakterizaci a výsledkům katalytických experimentů. Líbí se mi struktura jednotlivých kapitol, kdy každá kapitola začíná jasně vytyčeným cílem a končí stručným shrnutím zjištěných poznatků. Klíčové získané poznatky jsou shrnuty v Závěru. Práce si kládla za cíl cílenou přípravu Fe a Ni katalyzátorů s rozdílnou distribucí aktivních částic, jejich identifikaci pomocí řady technik (RTG, UV-Vis difúzní reflektance, H<sub>2</sub>-TPR, měření adsorpce N<sub>2</sub> pro určení porézní struktury a měrného povrchu, voltametrie, FTIR a EPR) a objasnění vztahu mezi strukturou/složením připravených katalyzátorů a jejich aktivitou/selektivitou v oxidativní dehydrogenaci ethanu. Tento nelehký cíl se disertantce podařilo splnit.

Disertační práce obsahuje množství původních experimentálních dat. Úroveň jejich zpracování dokládá schopnost cílené samostatné tvůrčí práce disertantky. Po formální stránce je práce zpracována pečlivě, počet překlepů, které jsem zaregistrovala, je minimální, text je jasný a srozumitelný, ne zbytečně obsažný a je z něj zřejmá schopnost formulovat myšlenky a činit závěry.

K práci mám následující dotazy a připomínky, které však nesnižují celkově dobrý dojem, který ve mně práce zanechala.

- 1) Na str. 17 se uvádí, že nevýhodou použití N<sub>2</sub>O jako oxidačního činidla jsou jeho korozivní účinky a tvorba sloučenin škodlivých pro životní prostředí. O které sloučeniny se jedná? Korozivní účinky N<sub>2</sub>O ve srovnání s vyššími oxidy dusíku (NO<sub>2</sub>) nebudou příliš silné.
- 2) V popisu katalytického experimentu není uveden průměr katalytického reaktoru.
- 3) Pro posouzení katalytické aktivity byla zvolena konverze ethanu, která byla vypočtena pomocí koncentrací (str. 69). Postrádám předpoklad, za kterého lze takto určit konverzi a jak byl tento předpoklad splněn v případě ODH reakce?

- 4) Podle čeho bylo zvoleno množství oxidačních činidel ( $O_2$  a  $N_2O$ )? Z výsledků uvedených v obr. 3-8 je zřejmé, že konverze  $N_2O$  se blíží 100% a jak sama disertantka uvádí, to mohlo vést i k limitování konverze ethanu. Byly provedeny experimenty s větším množstvím  $N_2O$  nebo se to plánuje?
- 5) Zajímalo by mne porovnání aktivity/selektivity jednotlivých skupin zkoumaných katalyzátorů mezi sebou. Které katalyzátory se jeví jako nejnadějnější z hlediska praktické aplikace a jaký je navrhovaný směr dalšího výzkumu v uvedené oblasti?
- 6) Práce obsahuje některé nepřesné formulace a formální nedostatky, např.:
  - V práci chybí číslování rovnic.
  - Str. 69: chromatografické kolony se používají k separaci látek, nikoliv k jejich analýze.
  - Chybí vysvětlení zkratky BP (str. 69).

### **Závěr**

Předložená disertační práce Ing. Lucie Smolákové ve všech směrech plně odpovídá nárokům kladeným na disertační práci. Na základě výsledku svého hodnocení **doporučuji** předloženou práci přijmout k obhajobě.

*Lucie Obalová*

prof. Ing. Lucie Obalová, Ph.D.  
Katedra fyzikální chemie a teorie technologických pochodů  
VŠB-TU Ostrava  
17. listopadu 15  
708 33 Ostrava - Poruba

Ostrava, 23. 5. 2013

## O p o n e n t s k ý p o s u d o k

dizertačnej práce Ing. Lucie Smolákovej na tému:

„Analýza aktívnych centier v oxidačnej dehydrogenácii etánu na katalyzátoroch na báze Fe a Ni“

Vývoj katalyzátorov na oxidačnú dehydrogenáciu uhlíkovodíkov na príslušné olefinické zlúčeniny je už veľa rokov stredobodom záujmu výskumu. Dôvodom je dosahovanie vysokej selektivity reakcie pri vysokej konverzii uhlíkovodíka, čo je veľmi náročný problém z hľadiska katalýzy. S týmto cieľom je zameraná aj posudzovaná dizertačná práca, kde sa študovali Fe a Ni katalyzátory pripravované rozličnými postupmi z rôznych prekurzorov kovov. Treba veľmi oceniť, že u všetkých pripravených katalyzátorov bola snaha korelovať aktivitu príslušného katalyzátora v procese oxidačnej dehydrogenácie etánu so štruktúrou a zložením vytvorenej kovovej fázy. Za týmto účelom dizertantka pripravila veľké množstvo katalyzátorov, ktoré následne hodnotila z hľadiska ich katalytickej aktivity a použitím viacerých fyzikálno-chemických metód určovala štruktúru aktívnych kovových fáz. Dosiahnuté výsledky publikovala v odborných časopisoch alebo zborníkoch a prezentovala na konferenciách a sympóziách.

K práci mám nasledovné dotazy:

1. Pri príprave Fe katalyzátorov impregnáciou, resp. iónovou výmenou má podstatný vplyv aj pH prostredia, v ktorom je rozpustený prekurzor železa. Študoval sa tento vplyv podrobnejšie ?
2. Kvantifikáciu prítomnosti  $Fe^{3+}$  oxidických častíc na základe intenzity EPR signálu (str.95) treba posudzovať veľmi opatrne, nakoľko táto metóda neposkytuje údaje o množstve takýchto častíc.
3. Na viacerých miestach v práci sa hovorí o monoméryných a diméryných Fe časticiach a ich vplyve na aktivitu. V práci však chýba bližšia špecifikácia aké štruktúry sa pre tieto formy predpokladajú.
4. Na str. 85, obr. 3-9 je vplyv oxidačného činidla na konverziu etánu pri rozličnom Fe/Al pomere v katalyzátore. Ak sa ako oxidant použije zmes  $N_2O + O_2$ , tak pri  $Fe/Al > 0.15$  sa stierajú rozdiely medzi katalyzátormi. To isté platí pre  $N_2O$  oxidant pri pomeroch  $Fe/Al > 0.25$ . Poukazuje to, že pri vysokom obsahu Fe v katalyzátore je katalytická aktivita určovaná štruktúrou Fe vznikajúcou ich oxidáciou (reoxidáciou), ktorá je na príslušných zeolitoch rovnaká. Čiže zeolit sa uplatňuje len ako „nosič“ Fe



častíc a nie jeho štruktúra (katalyzátory sa pripravili iónovou výmenou). Alebo je to len dôsledkom 100 %-nej konverzie  $N_2O$  (str. 89) ?

5. Vyššiu aktivitu zmesi  $N_2O + O_2$  dizertantka vysvetľuje (str. 85) synergickým efektom, resp. vyššou koncentráciou oxidačného činidla v zmesi. Rozdiel konverzie etánu je absolútne okolo 10 % (t.j.  $\sim 25$  %). Pritom selektivita tvorby eténu je pri obidvoch oxidantoch v prvých minútach TOS rovnaká (str. 3-10). Čo je príčinou synergizmu?
6. Pokles selektivity v prípade použitia Ni-Al-ac katalyzátora (str. 129, 130) sa vysvetľuje prítomnosťou NiO častíc. Prečo sa táto zmena neprejavuje aj na zmene oxidačného stavu Ni v Tab.3-9. Predpoklad o väčšej prítomnosti NiO častíc by potvrdili  $H_2$ -TPR merania (str. 137).
7. Obr. 3-44 ukazuje, že selektivita tvorby eténu použitím NiO kryštálov je takmer rovnaká. Na druhej strane produktivita eténu použitím tohoto katalyzátora žihaného pri rozličných teplotách je rozdielna, ale veľkosti vzniknutých NiO kryštálov sú veľmi podobné (obr. 3-47). To naznačuje, že za katalytickú aktivitu sú zodpovedné nie veľkosti kryštálov, ale pravdepodobne ich štruktúry (defekty na nich).

#### Záver

Posudzovaná práca predstavuje ucelený súbor veľkého počtu experimentálnych dát získaných použitím rôznych techník, ktoré sú vhodne interpretované. Hlavným cieľom bolo nájsť koreláciu medzi štruktúrou kovových častíc a ich katalytickou aktivitou v procese oxidačnej dehydrogenácie etánu na etén. Napriek zložitosti problému, dizertantka preukázala, že je schopná k riešeniu takéhoto problému pristupovať komplexne a výsledky aj interpretovať. Dizertačná práca Ing. Lucie Smolákovej je kvalitné dielo, ktoré prináša nové poznatky a spĺňa všetky požiadavky kladené na dizertačné práce.

Prácu odporúčam k obhajobe.

V Bratislave 16.5.2013



Prof. Ing. Milan Hronec, DrSc.  
STU Bratislava



## Oponentský posudek disertační práce

**Ing. Lucie Smolákové:**

***„Analýza aktivních center v oxidativní dehydrogenaci ethanu na katalyzátorech na bázi Fe a Ni“***

---

Doktorská disertační práce Ing. Lucie Smolákové je zaměřena na cílenou přípravu katalyzátorů na bázi Fe a Ni s rozdílnou distribucí částic a využití kombinace různých metod pro charakterizaci a identifikaci částic na povrchu připravených katalyzátorů (Fe-zeolit, Ni-Alumina). V práci byl také sledován vztah mezi vlastnostmi katalyzátorů a jejich aktivitou a selektivitou při oxidativní dehydrogenaci etanu.

Předložená disertační práce se opírá o důkladnou literární rešerši a je zřejmé, že je postavena na obrovském množství experimentální práce. Zvláště obrovské množství příprav katalyzátorů i jejich charakterizace a vyhodnocení musely být časově náročné. Práce je logicky členěna, všechny části práce jsou sepsány přehledně, nicméně vzorků je velmi mnoho s malými rozdíly v názvech, takže se čtenář někdy ztrácí. Většina výsledků je prezentována formou obrázků či tabulek, což zase usnadňuje orientaci v disertační práci.

Disertační práce má ucelený charakter a v případě možnosti poukazuje i na shody či neshody s literaturou. Za zvláště významnou považuji identifikaci Fe částic včetně jejich distribuce pomocí unikátní kombinace metod, a to XRD, voltametrie a UV-vis spektroskopie jejichž synergismus pomohl rozlišit přítomnost monomerních a dimerních Fe iontů, nanoklastrů a různých forem oxidů. Stejně detailně a úspěšně byla charakterizována i forma Ni částic na povrch katalyzátorů v závislosti na jednotlivých krocích přípravy a vztah mezi typem částic a aktivitou i selektivitou katalyzátorů v oxidativní dehydrogenaci etanu.

Z formálního hlediska je disertační práce sepsána přehledně, má dobrý sloh a obsahuje velmi málo překlepů.

Následující poznámky jsou zde formulovány spíše jako náměty do diskuze při vlastní obhajobě práce:

1. Na str. 67 je schéma aparatury bez detailu mikroreaktoru. Jaká byla jeho velikost a kde byla snímána teplota katalytického lože?
2. Na str. 85, obr. 3-9 je závislost konverze ethanu pro jednotlivé katalyzátory a reakční podmínky na poměru Fe/Al. Je zde zobrazen i pokles aktivity pro Fe-FER-NO<sub>3</sub> katalyzátor pro poměry Fe/Al mezi 0.07-0.25. Tato anomálie by zasloužila zvýšenou pozornost. Byly opakovány syntézy i reakce?
3. Str. 87, zde je popis stability reaktivace Fe katalyzátorů. Byla zkoušena opakovaně? Kolikrát byl stejný katalyzátor použit??
4. Na str. 128 obr. 3-35 vykazuje závislost selektivity ethenu na konverzi ethanu pro Ni-Al-ac katalyzátor zvláštní anomálii, která by si zasloužila důkladné prostudování. Jsou plánovány další experimenty, opakované i s jiným obsahem niklu?
5. Na str. 131- 132 jsou texturní charakterizace Ni katalyzátorů pro kalcinační teplotu 500°C. Jaké metody byly použity pro zjištění nepřítomnosti mikropórů? Je coby velikost pórů myšlen maximální poloměr nebo průměr? Doporučuji do publikací zaokrouhlit výsledky na celá čísla, desetiny nm jsou mimo přesnost metody a hlavně reprodukovatelnost při přípravě katalyzátorů.
6. Byly texturní charakterizace měřeny i pro katalyzátory, které byly kalcinovány i při 600 a 900°C? Při těchto teplotách dochází k přechodu gama aluminu na alfa aluminu, a díky tomu k výraznému snížení povrchu, což může zásadně ovlivnit aktivitu katalyzátorů.

Souhrnně lze konstatovat, že **předložená disertace Ing. Lucie Smoláková splňuje všechny podmínky kladené na doktorandskou disertační práci.**

**Doporučuji proto přijmout předloženou práci k obhajobě.**

V Praze, dne 20. 5. 2013



Ing. Olga Šolcová, DSc.