

Posudek dizertacní práce Selektivní oxidace propanu

Autor dizertacní práce: ing. Petr Knotek

Dizertacní práce ing. Petra Knotka Selektivní oxidace propanu je zaměřena na studium přípravy, struktury a modelové použití katalyzátoru na bázi oxo-cástic vanadu. Tyto katalyzátory byly aplikovány v oxidativní dehydrogenaci propanu na propen molekulárním kyslíkem. Stežejní část práce přináší zevrubný popis přípravy a strukturu VOx částic lokalizovaných na silice s hexagonálním mezoporezním uspořádáním, dále na mikroporezním silikalitu MFI a na komerční silice. Příprava katalyzátoru byla systematicky modifikována, efekt jednotlivých modifikačních kroků byl důkladně studován.

Text svým rozsahem odpovídá kvalitnímu vědeckému dílu, které splňuje všechny formální náležitosti. Práce rovněž odpovědně nakládá s rozsáhlým citacním aparátem. K datu 28.8. 2010 se ke jménu Petr Knotek nebo P. Knotek váže 15 odkazů v databázi SciFinder, ve většině případů se jedná o reference na časopisy s vysokým IF a značným mezinárodním uznáním. Většina z těchto prací souvisí s tematikou dizertace. Dle přiloženého seznamu byly i další prezentací aktivity poslucháče na nadprůměrné úrovni. Práce se vyznačuje precizním používáním odborné a obecné vědecké terminologie.

Teoretická část dizertacní práce je zpracována pečlivě a poskytuje čtenáři kvalitní informaci a uvedení do problematiky. Dobře jsou popsány výhody oxidativní dehydrogenacího procesu oproti standardním postupům, stejně tak jsou zevrubně diskutovány výhody VOx katalyzátoru v nosičové podobě. Velmi sympatická je krátká závěrečná pasáž psaná "Bo/d /ta/ic" obsahující vlastní názor doktoranda. Tento postup nebývá příliš obvyklý, avšak jeho pozitivní přínos je zde i v dalších pasážích zcela zřejmý. Teoretická část se odkazuje na 151 prací uvedených v citacích. Vesměs se jedná o stežejní práce úzce související s probíranou tematikou.

Experimentální část poskytuje především podrobnou informaci o přípravě VOx částicového katalyzátoru impregnační komplexu vanadu na hexagonální mesoporezní siliku (V-HMS-imp) a uvádí přípravu standardních (srovnávacích) katalyzátorů impregnační amorfní siliky a mikroporezního silikalitu. Schema experimentálního uspořádání modelové reakce je velmi názorné. Popisy charakterizačních technik jsou odpovídající. Obecně lze konstatovat, že Experimentální část poskytuje dostatek informací pro případné opakování přípravy katalyzátoru, jejich popis i reakční testy. Výsledková část sleduje náležitě logickou strukturu předešlých kapitol. V diskuzi je pozornost věnována zejména vlastnostem V-SiO₂ katalyzátoru v oxidativní dehydrogenaci propanu na propen molekulárním kyslíkem se zretelem na monomerní, 10- a 2D-oligomerní a oxidické V₂O₅ částice a na porozitu nosiče. Tyto vlastnosti byly porovnávány v závislosti na zavedení VOx částic do mesoporezní siliky, a to izomorfní substitucí křemíku vanadem při syntéze siliky a impregnační mesoporezní siliky VOx částicemi. Pro diskuzi vztahu mezi strukturou katalyzátoru a jeho katalytickými vlastnostmi byly důkladně zkoumány mnohé fyzikální a fyzikálně-chemické charakteristiky. Důraz byl kladen na teplotně programovanou redukci vodíkem s cílem analýzy zastoupení jednotlivých oxo-cástic vanadu lišících se stupněm dispergace: mono, 10- a 2D-oligomerních VOx-jednotek a částic objemového V₂O₅. Distribuce VOx částic a výsledky kinetických testů poskytly odhad aktivit a selektivit jednotlivých VOx katalyzátorů.

Učiněné závěry jsou přesvědčivé, práce jednoznačně přináší mnoho nových poznatků.

Podněty pro diskuzi:

1. Jaký byl rok výroby chromatografu Chrom 5? Byl detektor původní? Pokud ano, prováděla se jeho recalibrace? Pokud ano, jak?
2. Tento typ zařízení byl "pověstný", i u nových přístrojů, problémy s udržením izotermních úrovní nastavených teplotních ramp. Setkali jste se s tímto problémem? Pravděpodobně ano. Jak jste ho řešili?
3. Vyvinutá metoda stanovení obsahu vanadu v silikátových maticích je velmi cenným

výstupem práce. Prestože byl tento postup již publikován za účasti autora, i dizertace by si zasloužila podrobnější popis a hlubší obecnější zhodnocení této metodiky. usporádání modelové reakce je velmi názorné. Popisy charakterizačních technik jsou odpovídající. Obecně lze konstatovat, že Experimentální část poskytuje dostatek informací pro případné opakování přípravy katalyzátoru, jejich popis i reakční testy. Výsledková část sleduje náležitě logickou strukturu predešlých kapitol. V diskuzi Je pozornost venována zejména vlastnostem V-SiO₂ katalyzátoru v oxidativní dehydrogenaci propanu na propen molekulárním kyslíkem se zretelem na monomerní, 10- a 2D-oligomerní a oxidické V₂O₅ částice a na porozitu nosice. Tyto vlastnosti byly porovnávány v závislosti na zavedení VO_x částic do mesoporézní siliky, a to izomorfní substitucí kremíku vanadem při syntéze siliky a impregnací mesoporézní siliky VO_x částicemi. Pro diskuzi vztahu mezi strukturou katalyzátoru a jeho katalytickými vlastnostmi byly dukladne zkoumány mnohé fyzikální a fyzikálně-chemické charakteristiky. Duraz byl kladen na teplotne programovanou redukci vodíkem s cílem analýzy zastoupení jednotlivých oxo-částic vanadu lišících se stupnem dispergace: mono, 10- a 2D-oligomerních VO_x-jednotek a částic objemového V₂O₅. Distribuce VO_x částic a výsledky kinetických testu poskytly odhad aktivit a selektivit jednotlivých VO_x katalyzátoru.

Učinené závěry jsou presvedčivé, práce jednoznacne prinášší mnoho nových poznatku.

Podnety pro diskuzi:

1. Jaký byl rok výroby chromatografu Chrom 5? Byl detektor puvodní? Pokud ano, prováděla se jeho recalibrace? Pokud ano, jak?
2. Tento typ zařízení byl "povestný", i u nových přístroju, problémy s udržením izotermních úrovní nastavených teplotních ramp. Setkali jste se s tímto problémem? Pravdepodobne ano. Jak jste ho řešili?
3. Vyvinutá metoda stanovení obsahu vanadu v silikátových maticích je velmi cenným výstupem práce. Prestože byl tento postup již publikován za účasti autora, i dizertace by si zasloužila podrobnější popis a hlubší obecnější zhodnocení této metodiky.
15. Byl tento postup optimalizován?
16. Je teplotní hladina 450°C opravdu dostatečná pro odstranění ODA? Overili jste si to?
17. Uvažovali jste o kombinaci termického zpracování a extrakce, napr. s nadkritickým oxidem uhlicitým?
18. Jsou i jiné možné prekurzory V než VO(acac)₂ a NH₄ V₂O₃? Jaký byl duvod volby techto dvou?
18. Veta" *U vzorku V-HMS-3,44-imp byla suspenze odparována pri 35°C, čímž se dosáhl vyšší stupen dispergace VO(acac)₂ v kanálech a byla zvýšena populace monomerníchjednotek*" patří spíše do výsledkové části než do části Experimentální.
- 19 *"etanolický roztok VO(acac)₂ v EtOH "*
20. Reference vážící se k Experimentální části jsou velmi stručné a při zvoleném clenění ke každé kapitole je nutné tyto citace oznacit spíše za nedostatečné. Například BJH metodika je citována s pomocí puvodní práce z roku 1951, u BET tomu už tak není, nekteré další metodiky nejsou odkázány vubec. Při standardním clenění by tato skutečnost nebyla tak patrná a zrejme by unikla i pozornosti recenzenta. Posluchac Ing. Petr Knotek prokázal velkou míru odborné fundovanosti. Predloženou dizertacní práci lze oznacit za vyzrálé vedecké dílo a jednoznacne ji doporučuji k obhajobe.

v Praze 29.8. 2010

Doc. Dr. Ing. Petr Kluson

ÚCHP AVCR, v.v.i.

Oponentní posudek doktorské disertacní práce

Ing. Petra Knotka

Selektivní oxidace propanu

..

Predložená disertacní práce se zabývá~ selektivní oxidací propanu molekulárním kyslíkem na propen. Propen patří mezi klíčové produkty petrochemického průmyslu se širokým aplikacním potenciálem. Vzhledem k tomu, že je tradičně vyráběn jako vedlejší produkt buď při pyrolýze uhlovodíku na eten anebo při tluidním katalytickém krakování, lze pouze obtížně reagovat na rychle rostoucí poptávku po propenu a selektivní dedikovaná výroba propenu je tedy velmi žádoucí. Lze proto konstatovat, že predložená disertacní práce se zabývá řešením velmi aktuální problematiky a přispívá k rozvoji trvale udržitelného využívání ropných surovin na produkty s vysokou přidanou hodnotou.

Výsledky predložené disertacní jsou podstatou 4 původních vědeckých článků, které byly publikovány v mezinárodně uznávaných časopisech (Studies in Surface Science and Catalysis, Topics in Catalysis, Applied Catalysis A: General). Jedná se o nadprůměrný počet publikací, který spolu s jejich vysokou kvalitou prokazuje vysokou odbornou způsobilost autora disertacní práce. Dále je třeba vyzdvihnout i vysokou publikacní aktivitu autora sestávající se jak z příspěvku na konferencích (19 příspěvků týkajících se tématu disertacní práce), tak z článků v impaktovaných časopisech zaměřených především na charakterizaci anorganických materiálů.

Disertacní práce má standardní členění a je relativně přehledná, cemuž napomáhá podrobný obsah, přehledné číslování obrázků a tabulek a vycerpávající seznam použitých zkratk. Lepší přehlednosti by však bylo dosaženo, kdyby byly spojeny části "Výsledky" a "Diskuze", čímž by se přešlo zdlouhavému listování a hledání obrázků, na které je v části "Diskuze" odkazováno. Po formální stránce je třeba predložené práci vytknout nevhodné umístění popisku obrázků, které jsou uzance umístěny pod příslušným obrázkem a nikoli nad ním, jak je tomu v této práci. Nevhodné je rovněž použité zarovnání odkazu v kapitole "Literatura".

Kladně lze naopak hodnotit dílčí souhrny na konci kapitol. Disertacní práce je sepsána srozumitelně a bez gramatických chyb (až na opakující se chybné užívání tvaru "dvemi" na místo správného "dvěma"). V uvedeném seznamu zkratk je několik nepřesností - např. ITQ není název topologie, tím je např. ITQ-1, a navíc topologie nejsou definovány IUPAC, ale IZA (International Zeolite Association) v případě mikroporézních materiálů, význam zkratky

XAFS by měl být uveden v češtině jako je tomu u všech ostatních zkratk, zkratka a STY by

1

měla být vysvětlena, neboť se běžně užívá ve dvou významech (site-time yield a space-time yield).

Teoretická část podrobně shrnuje na velmi dobré úrovni dosavadní poznatky o katalytické oxidativní dehydrogenaci, mesoporézních materiálech a jejich strukture a strukture a charakterizaci vanadových částic. S tím, bohužel, kontrastuje část teoretického úvodu zaměřená na stávající postupy, která je nedostatečná a navíc obsahuje faktické chyby. Např. "steam cracking" se česky nenazývá parní krakování, nýbrž pyrolýza (popř. etylenová pyrolýza), hlavní evropskou surovinou pro pyrolýzu není nafta, ale primární benzin (anglicky "naphtha"). V samotném úvodu autor tvrdí, že "... průmyslové využití nasycených uhlovodíků je minimální ...". Toto tvrzení je přinejmenším zavádějící, protože např. etylenová pyrolýza využívá výlučně nasycené suroviny (etan, propan, LPG, primární benzin), které přeměňuje na nenasyčené uhlovodíky (eten, propen, butadien a aromáty). Práci by dále prospělo, pokud by bylo provedeno srovnání jejich podílu na světové produkci propenu a případně zhodnocení jejich potenciálů, např. nové trendy ve zvyšování produkce propenu z procesu tluidního katalytického krakování.

Kapitola "Cíle práce" je vhodně zarazena, nicméně se jedná spíše o abstrakt. Vlastní cíle jsou uvedeny pouze v první větě.

Experimentální část shrnuje přehledně postupy využití jak při přípravě katalyzátoru, tak při jejich charakterizaci a při stanovení katalytické aktivity připravených katalyzátorů.

Nestandardní je, že jsou v této kapitole uváděny výsledky charakterizace katalyzátoru (obsah vanadu, specifický povrch). Ty by měly být uvedeny až v kapitole výsledky. Vzorce pro výpočet TOF a STY jsou uvedeny chybně. Z uvedeného není zřejmé, jak se v nich objeví rozměr času (navíc u TOF je provedeno násobení 3600, zatímco v případě STY tomu tak

není).

Kapitola "Výsledky" shrnuje přehledně dosažené výsledky a člení je do logických celků, což usnadňuje orientaci v textu. Velmi užitečné jsou i uvážené souhrny zásadních dosažených výsledků. Drobnou výtka lze mít k proložení dat v Obr. IV.19, kde jsou použity zvláštní křivky. V podkapitole maximalizace produktivity se nabízí otázka, proč nebyla provedena měření mezi teplotami 500 a 600°C, když v tomto rozmezí dochází k zásadním změnám ve výťažcích produktu (viz Tab. IV. 10).

Kapitola "Diskuze" diskutuje na velmi dobré úrovni jednotlivé výsledky a snaží se o jejich

interpretaci na základě charakterizace katalyzátoru a měření jejich katalytické aktivity. ■ Tato
2

kapitola přináší zásadní poznatky ve vztahu ke klíčovému parametru vanadových katalyzátoru jako je identifikace aktivních vanadových center a jejich role v oxidativní dehydrogenaci propanu (jak jejich aktivity, tak jejich selektivity). V diskuzi porovnání impregnovaných a syntetizovaných katalyzátoru je uvažován zcela správně podíl vanadu zabudovaného do sten nosice. Bylo by vš~ vhodné zmínit, že se do tohoto parametru promítá i vliv disperze vanadu, tedy, že uvážený podíl 10% vanadu ve strukture, který není přístupný vodíku, vychází z předpokladu, že disperze vanadu je v obou typech příprav shodná.

Závěr: Předložená doktorská práce je vysoce hodnotným dílem, které přispívá k prohloubení teoretických i praktických znalostí přípravy vanadových katalyzátoru pro oxidativní dehydrogenaci propanu. Práce je pečlivě sepsána, její struktura, tedy zastoupení literárních/teoretických a vlastních experimentů, včetně jejich diskuse, je optimální. Práce dokládá vysokou úroveň autora z hlediska znalostí a schopností pro teoretickou i experimentální práci. Z tohoto důvodu ji **doporučuji k obhajobě** ve smyslu platných předpisů.

V Litvínově, dne 13. září 2010

3

Ing. David Kubicka, Ph.D

Oponentský posudek na disertační práci Ing. Petra Knotka

" *Selektivní oxidace propanu* "

Předložená disertační práce je zaměřena na studium struktury vanadových katalyzátoru na mesoporézní silice určených pro oxidativní dehydrogenaci (ODH) propanu na propen molekulárním kyslíkem. Zvolené téma je aktuální a přispívá k nalezení účinného a selektivního katalyzátoru pro průmyslové využití nasycených uhlovodíků, které by mohly v budoucnu při výrobě základních organických surovin nahradit nenasyčené uhlovodíky, jejichž zdroje jsou omezené.

Práce je zpracována na 125 stranách se 7 stranami příloh. Obsahuje původní výsledky, zčásti již zveřejněné ve 4 cláncích v impaktovaných časopisech, 2 cláncích v neimpaktovaném periodiku a 19 příspěvcích na odborných konferencích.

Práce je standardně členěna na Úvod shrnující literární poznatky o selektivní oxidaci alkanu a katalyzátorech na bázi vanadu. Úroveň zpracování dokládá přehled autora o studované problematice. Cíle disertace jsou jasné vyceny v samostatné kapitole. Následná experimentální část popisuje metody přípravy mesoporézní siliky a VOx katalyzátoru, instrumentální metody použité k charakterizaci materiálu a popis katalytických experimentů oxidativní dehydrogenace propanu a jejich vyhodnocení. Výsledková část práce je účelně rozdělena do tří celků na základě tří skupin sledovaných katalyzátoru - VOx katalyzátoru připravených impregnací hexagonální mesoporézní siliky (HMS), katalyzátoru připravených syntézou HMS obsahující vanad a referenčních VOx katalyzátoru. V navazující přehledně zpracované Diskuzi oceňují podrobnou analýzu a interpretaci H₂-TPR a VV-vis spekter a zejména statistický model aktivity vybraných VOx částic. Klíčové získané poznatky jsou

shrnuty v Závěru.

Disertacní práce je zpracována velmi pečlivě, systematicky, s minimem preklepu. Má promyšlenou logickou strukturu a zretelnou "linii", nejsou zde hluchá místa. Obsahuje množství původních experimentálních dat naměřených disertantem a dokládá jeho schopnost cílené samostatné tvůrčí práce.

Následující dotazy, poznámky a připomínky k práci mohou být podkladem k její obhajobě:

- 1) V práci postrádám Seznam použitých symbolů včetně jednotek. Některé symboly (*d*, *1H298K*) jsou uvedeny v Seznamu zkratk, zdaleka však ne všechny. V textu by bylo vhodné odlišit symboly kurzívou.
- 2) Popisek obrázku bývá zvykem umisťovat pod obrázek, nikoliv nad.
- 3) Vzhledem k tomu, že se v kapitole 1.2.3. pojednává o metodách přípravy nejen nanosených VOx katalyzátoru, ale i o metodách přípravy katalyzátoru, kdy je vanad zabudován do skeletu nosice, není název "Metody přípravy nanosených VOxkatalyzátoru" zcela přesný.
- 4) V tabulce III.2 (str. 40) je uvedena plošná hustota vanadu (V/nm²) pro katalyzátory připravené syntézou HMS v přítomnosti komplexu vanadu, kdy se předpokládá zabudování vanadu do skeletu siliky. Předpokládám, že obsah vanadu byl zjišťován metodou vlnové disperzní rentgenové fluorescenční spektroskopie, která je popsána v Experimentální části. Skutečná plošná hustota vanadu bude tedy menší.
- 5) Teplota kalcinace některých referentních katalyzátoru (tabulka III.3) byla nižší (500°C) než teplota použitá při reakci ODH propanu (540°C). Nedošlo v důsledku toho ke změnám těchto katalyzátoru během reakce?
- 6) V popisu katalytického experimentu (kapitola III.2.1, str. 41) se uvádí, že navážka katalyzátoru byla redena karbidem křemíku, který měl zabránovat reakci v homogenní fázi. Jak?
- 7) Izokonverzní měření byla realizována tak, že se měnila navážka katalyzátoru. To je dost pracný postup, kdy mohlo docházet také ke změně hydrodynamických podmínek v reaktoru vlivem různé vysokého lože katalyzátoru. Proč byl zvolen tento postup a nikoliv změna celkového průtoku plynu?
- 8) Popis katalytických experimentů (kapitola III.2.1) neobsahuje některé důležité údaje: velikost zrn katalyzátoru, průměr reaktoru, výška vrstvy katalyzátoru v reaktoru.
- 9) V popisu oxidativní dehydrogenace propanu v kap. III.2.1 je uvedeno, že nejvyšší produktivity bylo dosaženo mimo kinetickou oblast při celkovém průtoku plynu 1,45 l/hod se složením 35,3/29,4 obj% v He. Mohl by disertant blíže vysvětlit, jak byla vymezena kinetická oblast?
- 10) N₂ adsorpční-desorpční izoterma HMS (obr. IV.1, str. 50) vykazuje strmý nárůst adsorbovaného množství N₂ v počáteční oblasti, což by mohlo odpovídat objemovému zaplnování póru a naznačovat přítomnost mikropóru. Byla tato skutečnost vzata v úvahu, a jaká rovnice byla použita pro vyhodnocení měrného povrchu HMS?
- 11) V textu na str. 65 je uveden odkaz na obrázek IV.18, správně se jedná o obrázek IV.19.
- 12) Obrázek V.8.B by byl přehlednější, pokud by byl uveden pouze výřez zajímavé oblasti mesopóru. Jako důvod velmi rozdílného měrného povrchu katalyzátoru v závislosti na obsahu vanadu je uvedena různá mikroporozita. Bylo toto tvrzení nějak kvantifikováno, např. vyhodnocením objemu mikropóru?

Uvedené připomínky nesnižují velmi dobrou kvalitu celé práce, která přináší řadu nových poznatků.

Závěr

Předložená disertacní práce Ing. Petra Knotka je uceleným dílem, svým obsahem, zvoleným přístupem k řešení studované problematiky a způsobem zpracování získaných poznatků plně odpovídá nárokům kladeným na disertacní práci. Na základě prostudování práce ráda konstatuji, že předloženou práci **doporučuji** přijmout k obhajobě.

prof. Ing. Lucie Obalová, Ph.D.

Katedra fyzikální chemie a teorie technologických pochodů
VŠB- TU Ostrava

17. listopadu 15
708 33 Ostrava - Poruba
Ostrava, 19.9.2010