

## Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV CR, v.v.i.

Dolejškova 2155/3, 182 23 Praha 8

IC:61388955, DIC:CZ61388955

Telefon: 286583014,266052011

Fax: 28658 2307, e-mail: director@jh-inst.cas.cz

—

Oponentský posudek disertační práce

### **Oxidativní dehydrogenace ethanu na katalyzátorech na bázi vanadu. Struktura aktivních center**

Ing. Jirí Adam

Predložená práce se zabývá vysoce aktuální problematikou zpracování alkánu na hodnotnější produkty pomocí oxidační dehydrogenace pomocí vanadových katalyzátoru. Práce je zdravě ambiciózní, jejím cílem bylo objasnit vztahy mezi vlastnostmi nosice, tvorbou a distribucí aktivních vanadových center na těchto nosicích a katalytickými vlastnostmi těchto center v oxidační dehydrogenaci ethanu. K charakterizaci vanadových katalyzátoru byla využita komplexní kombinace metod zahrnující skenovací elektronovou mikroskopii, adsorpci dusíku, rentgenovou difrakci, DV-Vis DR spektroskopii, voltometrii mikročástic a teplotně programovanou redukci vodíkem. Pro studium vlivu nosice na vznik a chování vanadových center byla využita široká paleta nosiců - mesoporézní siliky typu M41 S, hexagonální mesoporézní silika včetně jejích Al a Ti modifikací a alumina. Práce tak zahrnuje širokou oblast počínaje syntézou materiálu a konce katalytickými testy, které představují těžiště predložené práce.

Práce vychází z velmi rozsáhlé, aktuální a kriticky zhodnocené literární rešerše. Po experimentální stránce je práce značně rozsáhlá, použitá metodika je na velmi vysoké úrovni. Je velmi sympatické, že je zahrnuta široká škála metod, včetně těch, které neprováděl sám autor. Výsledkem je komplexní analýza, plně odpovídající současným trendům týmovosti vědecké práce. Velmi pozitivní je, že výsledky již byly prezentovány na mezinárodním poli a jsou publikovány v mezinárodních časopisech v jejímž rámci prošly náročnou mezinárodní oponenturou.

Celkově hodnotím práci velmi pozitivně, je sepsána přehledně, důkladně a velmi ctive a ukazuje schopnost kandidáta vědecky pracovat a výsledky své práce prezentovat. Moje výhrada se týká značné délky práce - pokusit se o větší stručnost by určitě prospělo další publikací aktivitě autora. Práce bohužel není sepsána v angličtině, ale schopnost autora prezentovat své výsledky na mezinárodním fóru nepochybně vyplývá z jeho publikací aktivit. K práci mám následující poznámky, které však rozhodně nesnižují její hodnotu:

i) Klíčovou výhradou je fakt, že k simulaci VV-Vis spekter pomocí symetrických gaussovských křivek jsou použita spektra v nm škále, ačkoliv elektronické absorpční pásy vykazují symetrii pouze v recipročních energetických škálách (eV, cm<sup>-1</sup>). Analýza predkládaných spekter "od oka" však není v rozporu s predkládanými závěry. Šířka absorpčních pásů v pevných látkách je značná "on sight" přístup je proto velmi často používán a považován za dostatečný. Snaha o vyšší exaktnost je oceněníhodná, bylo by však velmi žádoucí overit míru vlivu změny škály spektra na jejich analýzu.

ii) V souvislosti s bodem i) bych rád poznamenal že to, že většina autorů používá nepřilíš vhodnou metodu prezentace UV-Vis spekter v nm škále není relevantním důvodem postupovat obdobně. Současné možnosti umožňují velmi snadné provedení vlastních spekter, zatímco UV-Vis spektra vanadu, absorbujícího převážně v UV oblasti jsou podstatně přehlednější ve škále cm<sup>-1</sup>. Zároveň by si autor měl rozmyslet, jestli při posunu absorpční hrany v nm k vyšším hodnotám energie přechodu roste nebo klesá (str. 127)

iii) Velmi bych uvítal diskusi ohledně dalších, v práci nevyužitých, možností analýzy vanadových center, jako MAS NMR nebo fotoluminescence.

iv) S drobnými výhradami k použitým formulacím byl autor seznámen prostřednictvím opoznámkovaného recenzního výtisku.

Závěrem konstatuji, že výsledky práce jsou významným příspěvkem v oblasti poznání vanadových katalyzátoru, identifikace a popisu vanadových center a v pochopení procesu při oxidační dehydrogenaci ethanu. Kandidát prokázal schopnost samostatné tvůrčí vědecké

práce a stejně tak schopnost prezentovat dosažené výsledky.

**Predložená disertace vykazuje všechny parametry vědecké práce a doporučuji ji k obhajobě**

Praha 7. září 2010 Mgr. Jirí Dedecek, CSc.

dizertacnej práce Ing. Jirího Adama na tému "Oxidativní dehydrogenace ethanu na katalyzátorech na bázi vanadu ..struktura aktivních center"

Posudzovaná dizertacná práca nadvazuje na problematiku heterogénne katalyzovanej oxidacnej dehydrogenácie alkánov, ktorá sa tradícne študuje na riešiteľ'skom pracovisku. Je to však teoreticky ako aj priemyselne veľmi dôležitá reakci a, a preto všetky nové poznatky o katalýze uvedenej reakcie sú stále žiadané.

V obšímej literámej casti práce na 40 stranách sú dost detailne popísané katalyzátory používané pre oxidacnú dehydrogenáciu alkánov a ich fyzikálnochemickú charakterizáciu. Práci by prospelo zhodnotenie doterajších poznatkov.

Nedostatkom je, že v práci nie sú súhrnne popísané ciele dizertacnej práce, ale tieto sú roztratené v jednotlivých kapitolách, napr. na stranách 70, 76, 78, 97, 105, 115, 123, 135.

Podstatnú cast dizertacnej práce tvorí veľký objem experimentálnych údajov, ktoré dizertant získal fyzikálno-chemickým hodnotením a testovaním rozličných typov katalyzátorov, prevažne vanádových, ktoré sám syntetizoval. Získané výsledky publikoval v zahraničných a domácich časopisoch a zborníkoch a prezentoval formou prednášok alebo posterov na katalytických konferenciách a sympóziách.

K práci a hlavne do diskusie mám nasledovné pripomienky a dotazy.

1. V práci dizertant pripravil vanádové typy katalyzátorov obsahujúce rozličné množstvá vanádu na viacerých typoch nosičov. Hlavný doraz pri hodnotení ich katalytických prejavov (aktivita, selektivita) zameral na štruktúru a formy vanádu prípadne na acidobázické vlastnosti použitých nosičovo Preto dizertant neuvažuje aj s vplyvom difúzie v štruktúre nosica, hlavne na selektivitu dehydrogenacnej reakcie? Skúmané nosice mali totiž veľmi rozdielne texturálne vlastnosti.
2. Selektivita oxidacnej dehydrogenácie s použitím V-Ti-HMSimp nosica je veľmi vysoká ,66,7 % (str. 119 a 121). Pozitívny vplyv dopovania V katalyzátora titánom je spôsobený vplyvom na kyslosť katalyzátora?
3. Na viacerých miestach v práci sa diskutuje o vplyve acidobázických vlastností katalyzátora na ich aktivitu. Pritom v práci som nenašiel žiadnu koreláciu medzi týmto vplyvom ako aj údaje o acidobázických vlastnostiach niektorých testovaných katalyzátorov.

4. Pre AI-HMS katalyzátor aktivita oxidacnej dehydrogenácie etánu vzrastá s rastúcim pomerom Si/Al, čo je pravdepodobne v protiklade so závislosťou aktivity na kyslosti.

5. Na strane 133, sa vysoká aktivita mezopórových katalyzátorov V-M41 S prisudzuje nižšej povrchovej kyslosti nosičového materiálu. Ako je to vlastne s vplyvom kyslosti katalyzátorov na oxidacno-dehydrogenacný proces?

6. Z literatúry je známe, že v závislosti od percenta vanádu na nosiči sa obvykle vytvárajú rôzne formy V- štruktúr. Aj mnohé spektrálne merania uvedené v dizertacnej práci boli zamerané na identifikáciu vznikajúcich V- štruktúr (viď napr. diskusiu na začiatku Kapitoly 3.5.1.3). Na druhej strane sa na str. 134, 142, 143 píše, že "k získaniu aktívneho a selektívneho katalyzátora pre ODH etánu je potrebné dosiahnuť vysokej disperzie vanádu pri čo najvyššom obsahu vanádu". V práci ale nie sú údaje o disperzii vanádu na vybraných katalyzátoroch a ich korelácia s aktivitou. Je známe, že ak obsah vanádu je vysoký, vznikajú katalyticky málo aktívne V205 formy (podľa záverov na str. 135 je to opacne). Ako je to vlastne s vplyvom koncentrácie vanádu - do akej miery rozhodujúce sú jeho štruktúry alebo disperzia?

7. Interpretácia výsledkov na obr. 3.35 je z hľadiska vhodnosti uvedených katalyzátorov pre ODH etánu problematická, nakoľko selektivity sa porovnávajú pri veľmi rozdielnych konverziách etánu (až 6-násobne). Nato poukazujú aj výsledky ..na obr. 3.37, str. 139.

#### Záver

Dizertacná práca obsahuje veľký súbor experimentálnych meraní, ktoré boli spracované do formy publikácií uverejnených v kvalitných katalytických časopisoch a prezentované na vedeckých konferenciách. Pomerne široký záber práce, počínajúc prípravou katalyzátorov, ich fyzikálno-chemickou charakterizáciou, testovaním katalytických vlastností až po snahu interpretovať namerané výsledky a nájsť určitú koreláciu medzi katalytickými prejavmi a štruktúrnymi vlastnosťami katalyzátorov svedčí o schopnostiach dizertanta samostatne a prehládne riešiť zložité problémy výskumu.

Na základe dosiahnutých výsledkov odporúčam dizertacnú prácu Ing. Jirího Adama k obhajobe a po úspešnej obhajobe udeliť vedeckú hodnosť PhD.

Bratislava 29. Augusta, 2010 Prof. Ing. Milan Hronec, DrSc  
STU Bratislava

**Oponentský posudek na disertacní práci Ing. Jirího Adama  
"Oxidativní dehydrogenace ethanu na katalyzátorech na bázi vanadu.  
Struktura aktivních center"**

Obsahem predloženej disertacnej práce je soubor výsledku experimentálneho štúdia zameraného na oxidatívnu katalytickú dehydrogenáciu (ODH) etanu. Studovanými katalyzátormi sú vanadové katalyzátory nanosené na anorganických, mesoporéznych silikátových, zeolitických a jílových materiáloch. Zvolené téma je atraktívne, reakcia má priemyslový význam ako alternatíva v súčasnosti využívanú priamu dehydrogenáciu etanu, na ktorú však nie je možné z termodynamických dôvodov dosiahnuť vyššie konverzie.

Práca je spracovaná na 157 stranách a cituje úctyhodných 242 literárnych odkazov.

Obsahuje pôvodné výsledky, z časti už prijaté odbornou verejnosťou (6 článkov v impaktovaných a 3 články v recenzovaných časopisoch, 1 kapitola v knihe).

Experimentálna časť práce predchádza podrobná, tematicky vhodne spracovaná literárna rešerša zahŕňajúca základné postupy výroby alkenov so zameraním na ODH, popis studovaných katalyzátorov a základné princípy instrumentálnych techník charakterizácie kovových katalyzátorov. Použité metódy prípravy a charakterizácie katalyzátorov a popisy katalytických experimentov sú uvedené v Experimentálnej časti. Výsledková časť práce je prehľadne rozdelená do šiesti kapitol. Líbi sa mi štruktúra jednotlivých kapitol, keď každá kapitola začína jasne vytyčeným cieľom výskumu a končí stručným shrnutím zistených poznatkov. Oceniť široké spektrum vykonaných prác, vyžadujúcich znalosti z rôznych oblastí od prípravy matric, vlastných katalyzátorov, TPR-H<sub>2</sub>, sorpcie N<sub>2</sub>, katalytických experimentov a GC analýzy, ktorých osvojenie sa autorovi podarilo. Zdarilo sa aj identifikácia VO<sub>x</sub> častíc uvedená v kap. 3.2.7.

Celkové shrnutie dosiahnutých výsledkov je uvedené v prehľadnom Závere.

Disertacná práca je spracovaná peplivo, počet preklepov, ktoré som zaregistrovala, je v norme.

Úroveň spracovania originálnych experimentálnych dát i výsledného textu dokladá značnú erudíciu, ktorú sa autorovi pri štúdiu danej problematiky podarilo dosiahnuť.

K práci mám nasledujúce dotazy a pripomienky, ktoré však nesnižujú celkovo dobrý dojem, ktorý vo mne práca zanechala.

1) Reaktor je popísaný ako reaktor s pístovým tokom (str. 65). Bola táto skutočnosť nejak overená? Napr. odhadom potrebné výšky vrstvy katalyzátoru v závislosti na dosiahnutej konverzii dle vzťahu:

$$L_b = 8 \left( \frac{1}{Pe_p} \right)$$

- > --

$$d_p Pe_p = 1 - X$$

kde  $L_b$  je výška vrstvy,  $d_p$  je priemer zrn katalyzátoru,  $Pe_p$  je Pecletovo číslo a  $X$  je konverzia [G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp (Eds.), Handbook of Heterogeneous Catalysis, Vol. 3, John Wiley & Sons, Inc., 1996, pp. 1359-1376.]. Aký bol priemer reaktora a pomer priemeru zrna ku priemeru reaktora?

2) Reakcia ODH etanu bola vykonaná pri teplote 650°C (str. 66). Pri kalcinácii katalyzátoru bola použitá teplota nižšia (600°C). Nedochádzalo ke zmenám katalyzátoru počas experimentu?

3) Celkový prútok reakčnej zmesi reaktorom bol 100 ml/min pri zložení 7,5 obj.% C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, 2,5 alebo 5 obj.% O<sub>2</sub> v He. Autor uvádza, že tieto podmienky garantovali minimálny vplyv difúzie na katalytickú aktivitu (str. 66). Ako to bolo overené?

4) V tabuľke 2.5 (str. 69) sú uvedené kalibračné rovnice používané pri vyhodnocení GC analýz. Kalibračné rovnice sa počas experimentu nemenili? Ako často bol kalibrovaný plynový chromatograf?

5) Aká metóda bola použitá na vyhodnocenie distribúcie páru v obr. 3.3?

6) Ako bola určená povrchová hustota vanadu, pomocou ktorej je diskutovaný vzťah štruktúra-aktivita V-HMS-imp a V-HMS-synt katalyzátoru (kap. 3.5.1.3, str. 141)? Bola vykonaná XPS analýza vanadu na povrchu katalyzátoru v prípade vzorky, kde lze predpokladať obsah V v celom objeme katalyzátoru?

7) Vo shrnutí na str. 133 sa uvádza, že "prítomnosť AI zvyšuje aktivitu V-HMS-imp katalyzátoru a rozdiel v aktivite/selektivitách je jednoznačne zapríčinený interakciou vanad-matice a príspevkem vlastnej matice." Oproti tomu na str. 35 sa uvádza, že aktivita matice hexagonálnych mesoporéznych silikátov (HMS) bola zanedbateľná (pod

0,5%).

8) Práce obsahuje některé nepřesné formulace a formální nedostatky. Napr.:

- V Seznamu použitých zkratk a symbolů jsem nenašla symboly  $Q_{\min H}$ ,  $Q_{\min C}$ .

Vhodnější nadpis kapitoly 1.7.3 by možná byl "Tepelne programované techniky" vzhledem k tomu, že kromě  $H_2$ -TPR se zde hovoří i o TPD, TPO a teplotne programované reakci.

- Na str. 62 se uvádí, že "měření  $N_2$ -BET bylo využito k získání hodnot specifického měrného povrchu" - přesněji "fyzikální sorpce  $N_2$  byla využita ..".

- Na téže straně je uvedeno, že "Měření distribuce částic byla provedena ve spolupráci s Ing. L. Matejovou ...". Nejednalo se spíše o distribuci páru?

- Na str. 66 se píše o "snadnějším přenosu hmoty díky snížení vnější difúze" přesnější by bylo "díky snížení vlivu vnější difúze".

- Str. 67: "Výchozí látky a produkty očekávané při ODH ethanu byly kalibrovány pomocí kalibrační tlakové láhve .."

- Na str. 101 je uvedeno, že se "potvrdila přítomnost v kinetické oblasti".

- V práci není jednotně psán název katedry: Katedra fyzikální chemie (str. 135) i katedra fyzikální chemie (v poděkování).

- Promenné v textu by bylo vhodné psát kurzívou

- Reference 103 uvedená v tab. 3.1 na str. 70 nesedí.

- Špatně očíslované obrázky 3.18, 3.20 závislostí katalytické aktivity V-HMS na reakčních podmínkách (str. 98).

*Záver*

Predložená disertační práce Ing. Jirího Adama je uceleným dílem, kterým autor jednoznačně prokázal schopnost samostatné tvůrčí práce. Práce ve všech směrech plně odpovídá nárokům kladeným na disertační práci. Na základě výsledku svého hodnocení ráda **doporučuji** predloženou práci 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