



Univerzita
Pardubice
Fakulta
chemicko-technologická

Oponentský posudek k disertační práci

Jméno doktoranda: Ing. Jana Pastvová

Název práce: Development of structured zeolite catalysts for the process of hydroisomerization of n-hexane


Předložená disertační práce se zabývá problematikou hydroizomerizace lineárních alkanů, která představuje jeden ze stěžejních procesů při rafinaci C5 a C6 uhlovodíkových frakcí. Disertační práce předkládá zajímavé výsledky z oblasti post syntézni úpravy zeolitů, charakterizace kyselých center v zeolitech a vlastní hydroizomerizace. Velmi pozitivně hodnotím detailní analýzu aktivních center a jejich dostupnosti, stejně jako realizaci dlouhodobých katalytických testů. K přehlednosti disertační práce a k dobré orientaci v syntetizovaných zeolitech přispěla řada ilustračních obrázků.

K předložené disertační práci mám následující poznámky, případně podněty k diskuzi:

1. V rámci disertační práce se měří koncentrace Brønsted a Lewis kyselých center a to za využití FTIR spekter. Z těchto hodnot je následně vypočtena koncentrace Al ve studovaných materiálech (např. Tabulka 5). Jaká je přesnost a reprodukovatelnost tohoto stanovení? Do jaké míry lze uvedenou hodnotu porovnat s koncentrací Al z chemické analýzy a s koncentrací mřížkového Al stanovené z NMR? Tato skutečnost je významná především s ohledem na využití hodnot TOF, jež byly v rámci disertační práce diskutovány.
2. V rámci disertační práce se uvádí, že desilikace je upřednostňována podél defektů krystalu. Bylo by možné v rámci diskuze blíže popsat, jakým způsobem byla tato skutečnost stanovena?
3. Obrázek 42 uvádí na ose y „ $\ln k$ “. Jakým způsobem byla rychlostní konstanta určena? Nemělo by se případně jednat o reakční rychlost, tj. „ $\ln r$ “?
4. V rámci disertační práce je diskutován vliv kyselých center a povrchu zeolitu. Do jaké míry by tak bylo možné pro srovnání zeolitů využít hodnotu reakční rychlosti [$\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$]?
5. V rámci disertační práce byla využita řada experimentálních technik. Jaký byl podíl doktorandky na tomto měření? Jednalo se vždy o měření a zpracování dat, anebo v některých případech byla experimentální data měřena externím pracovníkem?

Závěrem mohu konstatovat, že předložená disertační práce je na velmi vysoké úrovni a obsahuje velmi cenná data, která již byla publikována a to v rámci 6 vědeckých článků. V 5 případech jde o renomované časopisy z oblasti katalýzy (Q1 dle metodiky WOS). Výsledky prezentované v rámci disertační práce tak již částečně prošly kvalitním recenzním řízením. Pozitivně je potřeba ohodnotit široký záběr prezentovaných dat, počínaje vlastní syntézou katalyzátorů, přes jejich detailní charakterizaci, až po popis aktivních a stabilních aktivních center. **Disertační práci doporučuji k obhajobě.**

V Pardubicích dne 20. 1. 2019.


prof. Ing. Libor Čapek, Ph.D.

Oponentský posudek disertační práce Ing. Jany Pastvové “Development of structured zeolitic catalysts for the process of hydroisomerization of n-hexane”

V disertační práci Ing. Jany Pastvové je zpracováno téma strukturální a chemické modifikace některých typů zeolitů metodami řízené dealuminace a desilikace. K charakterizaci takto připravených mikro-mesoporézních zeolitů byla použita řada technik (FTIR, XRD, SEM, TEM, N_2 a Ar adsorpce, ssNMR, UV-VIS). Modifikované zeolity byly použity k přípravě bifunkčních katalyzátorů na bázi platiny a vlastnosti těchto katalyzátorů byly studovány v isomerizaci n-hexanu s cílem dosáhnout vyšších selektivit k rozvětveným C_6 izomerům. Jedná se nepochybně o téma aktuální a prakticky důležité, neboť i malé zvýšení oktanového čísla lehkých benzínů je velmi významné a technologii izomerace používá ve značné intenzitě každá rafinerie. Jedná se rovněž i o téma vysoce zajímavé z hlediska základního výzkumu, zejména z hlediska studia těchto strukturálně polydisperzních systémů, ve kterých dochází ke značným změnám v mechanismu transportu reakčních komponent a jejich interakcí se stěnami pórů. Aktuálnost tématu dokládá fakt, že výsledky práce byly publikovány ve významných odborných časopisech a na konferencích.

Předložená disertační práce je rozdělena do 5 kapitol. V první kapitole autorka uvádí stručný přehled dosavadních poznatků o mechanismu katalytické izomerace n-hexanu na bifunkčních zeolitických katalyzátorech obsahujících (de)hydrogenační aktivní centrum, zde kovovou platinu, a H^+ izomerační centrum. Dále je zde uveden souhrn některých vlastností vybraných strukturálních typů zeolitů, zejména s ohledem na strukturu těchto krystalických mikroporézních látek, a možnosti post-syntézní modifikace základní struktury zeolitu s cílem vytvořit sekundární mesoporézní kanály a usnadnit tak transport reakčních složek mikroporézní částici (krystalem) katalyzátoru. V druhé kapitole jsou formulovány cíle práce. Třetí kapitola je věnována popisu experimentálních metod použitých při post-syntézní modifikaci struktury zeolitu, a dále stručnému popisu charakterizačních technik (FTIR, XRD, SEM, TEM, adsorpce N_2 a Ar, NMR, UV-VIS), a rovněž popisu kinetického experimentu. Čtvrtá, nejrozsáhlejší kapitola, obsahuje prezentaci výsledků a jejich diskuzi. V páté kapitole jsou shrnuty nejvýznamnější výsledky práce. V závěrečné části práce jsou uvedeny odkazy, seznam autorem publikovaných prací, seznam symbolů a použitých zkratk.

Disertační práce Ing. Jany Pastvové představuje poměrně rozsáhlý soubor experimentálních dat získaných řadou vzájemně komplementárních experimentálních technik a rovněž je zde vyváženě uvedena interpretace experimentálních dat pomocí strukturálních modelů meso-mikroporézních zeolitů a mechanismu katalytické hydroizomerace n-hexanu s detailním pohledem na změny tvarové selektivity při vzniku C_6 izomerů a vedlejších produktů $C_1 - C_5$. Hlavním přínos práce spatřuji ve vývoji nových postupů post-syntézního zpracování zeolitických katalyzátorů a přípravu katalytických systémů s vyšší selektivitou k rozvětveným C_6 izomerům.

Poznámky k předložené práci dělím na formální a na náměty k diskuzi.

Po formální stránce text obsahuje některé nepřesnosti a chyby:

1. Na Obr. 2 a 3 (str. 7-8) není uveden význam barevných symbolů.
2. Nedostatečný komentář k Obr. 9 na str. 27 (co znamená červená křivka?).
3. Neúplný popis kinetického experimentu (str. 22), postrádám údaje o rozměrech reaktoru, velikosti částic katalyzátoru, jejich zdánlivé a sypané hustotě. Průtok nástřiku ($66 \text{ cm}^3/\text{min}$) je uváděn za normálních podmínek?

4. V Tabulce 6, str. 43 došlo k posunu sloupců, které znesnadňuje orientaci v číselných hodnotách výtěžků.
5. Jednotky Torr (např. Obr. 9, str. 27) a Ångström (např. Obr. 43, str. 84) by měly být nahrazeny SI jednotkami.
6. Není zřejmá metoda výpočtu kinetické konstanty v Obr. 42 na str. 83 a energií jednotlivých elementárních kroků v diagramu na Obr. 46 na str. 88.
7. Odkazy 14 a 16 uvedené na str. 95 jsou shodné.

Následující komentář necht' slouží jako podklad k diskusi :

1. Difraktogramy práškových vzorků (např. Obr. 11 na str. 30) vykazují značné rozdíly v intenzitách difrakčních linií a též odchylky v difrakčních úhlech jednotlivých linií mezi jednotlivými vzorky. Jak lze interpretovat tyto odchylky a existuje souvislost mezi strukturálními změnami loužených vzorků zeolitů a původního zeolitu a výše zmíněnými odchylkami v difraktogramech ?
2. Kinetika hydroizomerace je studována v rozsahu teplot 125-325 °C v laboratorním reaktoru při konstantním složení nástřiku ($H_2:n\text{-hexane} = 79:1$), a dále v tlakovém reaktoru (10 bar, $H_2:n\text{-hexane} = 6 :1$) při teplotě 200 a 215 °C. Výsledky jsou uváděny ve formě výtěžků jednotlivých složek nebo jejich skupin (C_6 izomery, C_1-C_5). Pro posouzení aktivity katalyzátoru by bylo vhodné uvést celkové konverze n-hexanu a dále stručný termodynamický rozbor systému, který by umožnil určit maximálně dosažitelné konverze n-hexanu a ovlivnění složení produktů tvarovou selektivitou studovaných katalyzátorů. Bylo by proto vhodné doplnit zmíněné informace, tj. teplotní závislost celkové a termodynamicky dosažitelné konverze n-hexanu na vybraném příkladě.
3. Závislost výtěžků C_6 izomerů na teplotě na Obr. 26 C na str. 58 pro vzorky označené MOR/B-0.5F/5.6 a deAl-MOR/B-0.5F/5.6 vykazují velmi blízký průběh i když jak vyplývá z Tabulky 8 na str. 56 mají tyto vzorky odlišnou dostupnost OH center a rozdílnou koncentraci Lewisových center. Vzorek deAl-MOR/B/6.6 vykazuje vysokou koncentraci Brønstedovských center a zároveň jejich nízkou dostupnost a je na něm dosaženo nízkých výtěžků C_6 izomerů. Který parametr považujete za nejvýznamnější z hlediska dosažení vysokých výtěžků C_6 izomerů ?

Závěr

Doktorská disertační práce Ing. Jany Pastvové představuje zajímavý příspěvek k vývoji nových zeolitických katalytických materiálů s vyšší aktivitou a selektivitou v hydroizomeračních reakcích a přináší detailní poznatky o struktuře těchto látek. ***Doporučuji proto přijmout předloženou disertační práci Ing. Jany Pastvové k obhajobě v oboru Anorganická technologie (studijní program Chemie a chemická technologie).***



V Praze 14. ledna 2019

Doc. Ing. Bohumil Bernauer, CSc.

Oponentský posudek doktorské disertační práce Ing. Jany Pastvové

“Development of structured zeolitic catalysts for the process of hydroisomerization of n-hexane”

Předložená disertační práce je zaměřená na optimalizaci struktur zeolitických katalyzátorů pro izomerizační reakce. Studovaná problematika je nepochybně vysoce aktuální a pozitivní výsledky v této tématice mohou přinést podstatný praktický přínos ve významné technologii. Téma navazuje na dlouhodobé zaměření oddělení Struktury a dynamiky katalytických reakcí ÚFCH JH.

Disertační práce Ing. Jany Pastvové je rozdělena do pěti kapitol. V první kapitole je probrána role a možnosti zeolitických katalyzátorů pro hydroizomerizaci n-hexanu. Tato kapitola uvádí přehled typů zeolitů, ale podrobněji se zaměřuje na technologicky využívané zeolity. Podrobně popisuje tři hlavní typy zeolitů, tj. MOR, BEA a MFI, a to jak s ohledem na jejich strukturní vlastnosti tak i jejich použití pro cílovou reakci, tj. hydroizomerizaci C6 alkanů.

V další části je shrnuta problematika modifikovaných zeolitů, které mají za cíl odstranit některé nedostatky dosud používaných zeolitů, především omezení daná pomalou difúzí reaktantů. Uvádí dále přehled postupů, které měly za cíl tato omezení odstranit. Jak správně konstatuje, většina těchto postupů ale dosud z různých příčin nevedla k technologicky použitelným řešením. Potenciálně aplikovatelná se tak ukazuje kombinace mikroporézního zeolitu s dodatečně vytvořeným systémem mesoporů. Jak uvádí, je tento postup úspěšný především v případě MOR zeolitu. Dále jsou shrnuty postupy tvorby hierarchických zeolitů, tj. jejich desilicace a dealuminace, popřípadě další modifikace vycházející z těchto postupů.

Cílem předložené práce byla v první etapě snaha o pochopení vztahů mezi lokálním uspořádáním aktivních center ve složité struktuře mikro-mezoporézních zeolitů a vlivu těchto parametrů na aktivitu a selektivitu v transformaci C6-alkanů, a z toho vycházející snaha o racionální vytváření optimálních katalyzátorů pro tuto reakci.

Syntéza vycházela ze zeolitů typu MFI, MOR, BEA a USY, a byla tak připravena několika modifikovanými postupy řada katalyzátorů, především struktury MOR. Připravené materiály byly komplexně strukturně charakterizovány několika metodami, především FTIR, HR-TEM a MAS-NMR. Vlastnosti připravených katalyzátorů byly pak ve formě Pt/H formy testovány hydroizomerizací hexanu.

V rámci tohoto úkolu byl testován vliv přístupnosti kyselých center a možnost jejího zvýšení použitím optimálních postupů přípravy. Dále byla ověřována možnost zvýšení koncentrace kyselých center v samotném mikroporézním zeolitu. Zeolit typu BEA s podstatně zvýšeným obsahem kyselých center tak prokázal mimořádné katalytické vlastnosti s praktickým potenciálem pro tuto reakci.

Zajímavý je také výsledek analýzy tvarové selektivity u hierarchických zeolitů a nalezeného zásadního vlivu struktury mikroporézní části zeolitu na selektivitu k jednotlivým C6-isomerům. Podrobnější studie analyzuje také vztah mezi kyselým zeolitickým centrem a Pt⁰ klastry.

Souhrnem lze říci, že výsledky popsané v disertační práci představují velmi podstatný přínos v poznání vztahu mezi strukturou komplexních zeolitických struktur pro hydroisomerizační reakce nižších

lineárních uhlovodíků. Komplexní povaze výsledků odpovídá i rozsah publikační činnosti, na které se disertantka rozhodujícím způsobem podílela. I vzhledem k tomu, že text disertace sumarizuje čtyři úspěšné publikace (reference 41, 42, 43 a 46 disertace), je formálně i obsahově velmi kvalitní. Vlastní text disertace tuto skutečnost odráží, a ve všech částech textu se na tyto publikace také velice často odkazuje. V této souvislosti by zřejmě bylo korektní, pokud by byly odkazy na tyto publikace uvedeny také u jednotlivých převzatých tabulek a obrázků. Zmiňované publikace, ve kterých je disertantka dvakrát jako první autor, jsou obsahově velmi přínosné a skutečnost, že tyto manuskripty byly přijaty ve velmi kvalitních žurnálech, zaručuje i velmi promyšlenou diskusi výsledků. Vzhledem k této skutečnosti, byly také podstatné části textu disertace také již dříve podrobně posouzeny v rámci kontaktu s jednotlivými editory manuskriptů. Disertační práce je tak zpracována velmi pečlivě, přehledně a s minimem chyb.

Náměty k diskusi:

- Jak je s ohledem na možnost reálného použití získaných výsledků hodnocena jejich výhoda oproti současným dostupným a již realizovaným řešením.
- Do jaké míry lze výsledky nalezené pro n-hexan zobecnit pro další lineární uhlovodíky s kratším popřípadě delším řetězcem.

Závěr:

Předložená práce je významným příspěvkem k problematice hydroizomerizace nižších uhlovodíků. Její hlavní přínos lze najít v komplexním přístupu k tématu, vedoucímu k navržení metodiky přípravy optimalizovaných zeolitických katalyzátorů a přitom vycházející z jejich podrobné strukturní analýzy.

Ing. J. Pastvová nepochybně prokázala schopnost samostatné vědecké práce a schopnost orientace v oboru přecházejícího z cílené přípravy, strukturní charakterizace a vyhodnocení katalytických výsledků na takto připravených materiálech, ale současně i schopnosti pro cílevědomou týmovou spolupráci.

Doktorská disertační práce Ing. Jany Pastvové tak splňuje všechny požadavky na doktorskou disertační práci a proto doporučuji přijmout předloženou doktorskou práci k obhajobě v doktorském studijním oboru Anorganická technologie, studijního programu Chemie a chemická technologie.

..

12. ledna 2019



Doc. Ing. Zdeněk Sobalík, CSc.