



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 25. 5. 2013

Vážený pane docente,
přílohou Vám posílám oponentský posudek na disertační práci Ing. M. Setničky
„Vanadium catalysts anchored on mesoporous support in oxidative dehydrogenation of n-butane“.

S pozdravem

prof. Ing. Lucie Obalová, Ph.D.

Oponentský posudek na disertační práci Ing. Michala Setničky

„Vanadové katalyzátory nanesené na mesoporézním nosiči v oxidativní dehydrogenaci *n*-butanu“

Předložená disertační práce je zaměřena na studium struktury vanadových katalyzátorů na mesoporézních silikách určených pro oxidativní dehydrogenaci (ODH) *n*-butanu molekulárním kyslíkem na buteny a butadien. Zvolené téma je aktuální, ODH *n*-butanu, který je lehce dostupný ze zemního plynu, by mohla být vhodnou alternativou ke klasické dehydrogenaci butanu, která je komerčně využívána v současnosti.

Práce je napsána v anglickém jazyce a je tvořena komentovaným souborem 7 odborných článků, z nichž 5 již bylo publikováno v uznávaných mezinárodních časopisech WoS (Journal of Physical Chemistry, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Catalysis Today a Physics Procedia), 1 článek je v recenzním řízení v Catalysis Communications a 1 práce byla publikována ve sborníku konference.

V Úvodu práce autor shrnuje základní poznatky týkající se selektivní oxidace alkanů se zaměřením na oxidativní dehydrogenaci C4-uhlovodíků, následuje popis katalyzátorů uvedených pro tuto reakci v literatuře, zejména vanadových katalyzátorů a mesoporézních silikátů jako nosičů včetně jejich přípravy. Tato část je velmi pěkně a detailně zpracována na 65 stranách a cituje 154 literárních zdrojů.

Dále jsou definovány cíle práce a následuje diskuze hlavních závěrů s odkazy na články publikované disertantem i práce dalších autorů. Pro splnění prvního dílčího cíle – vztahu mezi strukturou a disperzí vanadových částic na mezoporézních silikách a katalytickou aktivitou při ODH *n*-butanu – bylo použito několik metod (UV-Vis difúzní reflektance, H₂-TPR a Ramanova spektroskopie), jejichž kombinací se podařilo identifikovat aktivní místa. Nesporným přínosem je nová metodologie vyvinutá v rámci této disertační práce umožňující charakterizaci nanesených vanadových katalyzátorů pomocí UV-Vis difúzní reflektance, založená na ředění vzorku čistou silikou. Pro splnění druhého dílčího cíle práce – optimalizaci katalyzátorů pro ODH *n*-butanu s cílem dosažení vysoké produktivity a selektivity – byl studován vliv struktury nosiče, vliv způsobu nanášení a efekt přídatku titanu. Výsledkem je vanadový katalyzátor nanesený na SBA-15 připravený přímou syntézou, jehož produktivita jej řadí mezi tři nejlepší katalyzátory, které byly dosud publikovány v literatuře. Závěr disertační práce pak stručně shrnuje dosažené výsledky.

Po formální stránce je práce velmi pěkná, napsaná v kvalitní angličtině. Práce nemá hluchá místa a „táhne se jí zřetelná linie“, je proto čtivá, jasná a srozumitelná a dokumentuje schopnost samostatné vědecké práce autora.

K práci mám následující poznámky a otázky:

- Definiujte svůj podíl v uvedených publikacích, respektive, která experimentální měření a jejich interpretace jste prováděl konkrétně Vy?
- Jsou selektivity katalyzátorů s různým obsahem vanadu v obr. 16 (str. 49) porovnávány při stejné konverzi?
- Jaké jsou další směry výzkumu v oblasti oxidativní dehydrogenace *n*-butanu? Katalyzátor obsahující vanad nanesený na SBA-15 připravený metodou přímé syntézy v rámci této disertační práce měl produktivitu téměř 2 krát vyšší než je hodnota doporučovaná pro průmyslové využití a současně byl i dostatečně selektivní. Uvažujete o podání patentové přihlášky anebo spolupráci s potenciálním průmyslovým partnerem na odzkoušení katalyzátoru ve větším měřítku?

Závěr

Předložená disertační práce Ing. Michala Setničky 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, 25. 5. 2013

Posudek disertační práce

“Vanadium catalysts anchored on mesoporous support in oxidative dehydrogenation of n-butane” autora

Ing. Michala Setničky z Univerzity Pardubice

Shrnutí obsahu

Nesporným přínosem dizertace je 1) vylepšení metody UV-Vis DRS řaděním k dosažení koncentrační linearit absorpance, a 2) přehodnocení TPR křivek, 3) srovnání jednotlivých mezoporézních SiO_2 jako nosičů, a 4) syntéza Ti-dopovaných mezoporézních oxidů křemičitých a zjištění vlivu Ti na speciaci V (formy iontů/atomů V na nosiči).

Nejasná tvrzení nebo neobvyklé/nesprávné formulace

Tvrzení “Vanadium is one of the most abundant and widely distributed metals in the earth’s crust...” (str. 25). Před vanadem je v tabulce zastoupení prvků v zemské kůře dalších 12 kovů (s vyšším průměrným obsahem než vanad).

Str. 26: Označení oxidačního stavu římským číslem a znaménkem (např. II+) je neobvyklé. Buď se označuje valence římským číslem (bez mocenství) nebo mocenství arabským číslem a znaménkem.

Str. 32: je uvedeno, že nevýhodou MgO je malý specifický povrch ($100\text{-}150\text{ m}^2/\text{g}$), to ale neplatí pro “aerogely”, připravené superkritickým sušením, a pro další produkty syntézy nanomateriálů. Jinými slovy existují preparáty MgO s vyšším specifickým povrchem. Je ovšem možné, že jejich použití by bylo nevhodné z jiných důvodů (např. nesnadná manipulace s nanopráškem”).

Str. 39: je uvedeno, že “grafting” je připojení vanadového prekursoru na anorganický nosič přes interakci s kyselými hydroxylovými skupinami. “Grafting” je mnohem šířeji definovaný pojem.

str. 50: “the deeper investigation of relationship between vanadium structure ... was carried out...” - tam mělo patrně být “vanadia” nebo “vanadium oxide” a ne “vanadium”, nebo nemělo být “structure” ale “speciation”. V práci určitě nebyla studována struktura vanadu.

str. 51: “the most performance catalytic centre” patrně mělo být “the best performing catalytic centre”

str. 51: závěr, že selektivní a aktivní jsou izolované (monomerní) formy (*species*) jsou VO_4 a nejhorší je V_2O_5 (nejméně selektivní) byl znám už před touto doktorskou prací.

str. 54: “high value of selectivity” by asi mělo být spíš “good selectivity”

Odkazy na T_o a O_n formy by měly být založeny na přímém určení symetrie okolí iontu V a ne na navržené interpretaci spekter. Pokud přímé určení symetrie není možné, měla by se k označení formy V používat raději značení odkazující na zdroj informací, např. “forma s UV absorpcí při ... nm”, nebo “forma A, B... definovaná v tabulce... obrázku...”.

Nejvíce nedostatků by se dalo najít v stylu a gramatice. V textu chybějí slabiky nebo slova. Prakticky na každé stránce chybí jeden nebo několik členů *a (an)* nebo *the*.

Příklady chyb

Badische Anilin und Soda Fabrik

... at all degree of conversion ...

..., which makes it possible to good dispersion of active sites on the surface ...

... it is better deposit the vanadium oxide on a suitable support ...

... the molecular structure ... is a strongly affected ... not only by vanadium

isomorphly

... the most simple and widely used ...

The all spectra ...

It is necessary use combination of more ... techniques ...

Místy je text díky chybějícím modálním slovesům a předložkám nesrozumitelný.

Otázky

- 1) Jaká je stabilita forem V iontů na nosiči? Nedojde během katalytické reakce k transformaci původních forem V na termodynamicky stabilní formy bez ohledu na původní metodu impregnace/syntézy?
- 2) Mezi speciálními metodami zahrnutými v dizertaci jsou tedy DRS, TPR a Ramanova spektroskopie. Kde jsou diskutovány výsledky mikrostrukturních metod? Po mnoha letech diskrepancí v interpretaci nepřímých metod speciace by se dalo očekávat, že budou k rozjasnění mlhy použity metody EXAFS, XANES, ss-NMR. Jsou nějaké důvody, proč tyto metody nebyly použity, např. proč se o ně nepokusil autor práce (v rámci grantu na vědeckém synchrotronu)? Jsou v literatuře dostupné informace o mikrostrukturních analýzách forem V na katalyzátorech?
- 3) Je možné, že by teoretické výpočty (např. kvantově chemické) umožnily přiřadit UV-Vis absorpční pásy formám V? Byly učiněny takové pokusy?

Celkové hodnocení

Práce má relevantní téma (syntézu dienů z butanu, popis vztahu formy iontů vanadu a aktivity katalyzátorů), vysokou odbornou úroveň a originalitu, doloženou nadprůměrným počtem publikací dílčích výsledků a v časopisech s nadprůměrně velkým renomé. Doktorandovi možná chyběly smělejší (revolučnější) vize, ale vědecká práce vyžaduje stejnou měrou také pečlivost a systematickosti, a ty práci rozhodně nechybí. Práce splňuje očekávání kvalitní doktorské práce a její autor zasluhuje získání titulu PhD.

S radostí a bez jakýchkoli pochybností **doporučuji práci k přijetí.**

V Brandýse nad Labem 30. května 2013



Tomáš Matys Grygar

Oponentský posudek disertační práce

Vanadium catalysts anchored on mesoporous support in oxidative dehydrogenation of *n*-butane

Ing. Michal Setnička

Předložená práce se zabývá vysoce aktuální problematikou zpracování alkánů na hodnotnější produkty pomocí oxydativní dehydrogenace pomocí vanadových katalyzátorů. Práce je zdravě ambiciózní, jejím cílem bylo objasnit vztahy mezi vlastnostmi nosiče, tvorbou a distribucí aktivních vanadových center na těchto nosičích a katalytickými vlastnostmi těchto center v oxydativní dehydrogenaci *n*-butanu. Práce představuje velmi náročnou kombinaci spektroskopických technik (UV-Vis, Raman) se syntézou katalyzátorů a jejich standardní charakterizací a katalytickými testy.

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 čtivě a ukazuje schopnost kandidáta vědecky pracovat a výsledky své práce prezentovat. Vysoce hodnotím fakt, že práce je sepsána v dobře srozumitelné angličtině. Schopnost autora prezentovat své výsledky na mezinárodním fóru ale především nezpochybnitelně vyplývá z jeho publikační aktivity. Pět článků v mezinárodních časopisech se sumárním impakt faktorem 17,5 představuje velmi dobrý výsledek. K tomu bych chtěl zdůraznit, že některé z publikací zahrnutých v disertaci jsem hodnotil nejen v rámci disertace, ale i podle náročných požadavků vědecké komunity jako jejich referee, nutno zdůraznit že velmi kladně. Stejně tak jsem měl možnost ověřit si schopnosti disertanta, a pozitivně je ohodnotit, přímo na mezinárodních konferencích.

K práci mám následující poznámky, které však rozhodně nesnižují její hodnotu:

- i) U všech obrázků které nejsou autorovým přínosem by bylo vhodné i v disertaci uvést zdroj (Obr. 4, 6, 10, 11).
- ii) Práce je výsledkem komplexního propojení syntézy, charakterizace a katalýzy. Uvítal bych proto výraznější rozlišení částí provedených přímo disertantem od příspěvku ostatních členů týmu.
- iii) Velmi bych uvítal alespoň rozbor dalších, v práci nevyužitých, možností analýzy vanadových center, jako MAS NMR nebo fotoluminesce.

Závěrem konstatuji, že výsledky práce jsou významným příspěvkem v oblasti přípravy a poznání moderních vanadových katalyzátorů, identifikace a popisu vanadových center a v pochopení procesů při oxidativně dehydrogenačních reakcích. Kandidát plně prokázal schopnost samostatné tvůrčí vědecké práce a stejně tak schopnost prezentovat dosažené výsledky.

Předložená Disertace vykazuje všechny parametry vědecké práce a doporučuji ji k obhajobě.

Praha 31. května 2013



Mgr. Jiří Dědeček, CSc.