

Academy of Sciences of the Czech Republic
J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry

Dolejškova 3, 182 23 Prague 8, Czech Republic

Jiří Čejka

Phone (+420) 26605 3795
Fax (+420) 28658 2307
E-mail jiri.cejka@jh-inst.cas.cz

Posudek dizertační práce ing. Evy Prielcel Baďurové
Ústav fyzikální chemie, FCHT UPCE

Název: Aoxidace propanu na strukturovaných silikátech železa

Hlavním cílem této disertační práce je příprava, charakterizace a testování katalytických vlastností křemičitanů různých strukturních typů, modifikovaných ionty železa, se zaměřením na amoxidaci propanu na akrylonitril. Tato reakce je velmi významná z pohledu chemického průmyslu a přestože je velmi intenzivně studována v mnoha laboratořích celého světa, tak zatím nebyl nalezen optimální katalyzátor.

Disertační práce vznikla na základě 4 publikací ve významných mezinárodních časopisech a představuje jisté shrnutí získaných poznatků. Práce je sepsána v anglickém jazyce, což je rozhodně pozitivní, nicméně je třeba upozornit na řadu chyb, nevhodně zvolených termínů a ne úplně souvislých vět.

Připomínky k práci mám jednak formální, jednak odborné

Formální připomínky

- 1) Proč je pro akrylonitril použita zkratka ACN, která se běžně používá pro acetonitril ?
- 2) V disertační práci mi chybí přehledná tabulka se seznamem všech studovaných katalyzátorů, vztahy mezi nimi a jejich vlastnosti.
- 3) Stejný vzorek je v textu označován různě, např. Fe-Sil a Fe-Silikalit.
- 4) Větší pozornost mohla být věnována citacím ... např. Citace 158, Catalysis Today vs. Catalysis today.


Odborné připomínky

- 1) Ionty železa mohou zaujímat ve struktuře křemičitanů různé pozice (viz. Str. 17). Z tohoto pohledu, provádění katalytických testů při stejné koncentraci celkového množství Fe v různých katalyzátorech, ztrácí logiku. Byly provedeny katalytické testy s katalyzátory, které obsahovaly významně vyšší koncentraci jednoho typu Fe iontů?
- 2) V Tabulce 1 je uveden přímo syntetizovaný Fe-Sil a Fe-HMS syntetizovaný přímo a připravený post-syntézní modifikací. Proč nebyl porovnání čistý Sil modifikovaný post-synteticky?
- 3) Str. 23 – Selektivity jsou porovnávány při různé konverzi, což neumožňuje jejich porovnání.

- 4) Str. 25 – není zřejmé, co znamená diskuse ohledně nutnosti aktivace zeolitu a výhody Fe-HMS, který aktivaci nepotřebuje. Vzhledem k reakční teplotě 540 °C, dochází k aktivaci v obou případech.
- 5) V diskusi o adsorpci při parciálním tlaku nad 0,9 je nezbytné používat termín kapilární kondenzace a nikoliv jen kondenzace.
- 6) Nitridace vzorků – tato metoda byla studována již před více než 20 lety a důkazy jednoznačné zabudování dusíku do mřížky zeolitu stále chybějí. Na rozdíl od pokusů diskutovaných v této disertaci, byly tyto modifikace prováděny za vysokého tlaku. Nicméně stabilita dusíku v mřížce zeolitu byla velmi malá.
- 7) Diskuse zabudování Fe iontů do struktury křemičitanů (str. 35) je velmi zjednodušená. Domnívám se, že je téměř vyloučené připravit křemičitan pouze s tetraedricky koordinovanými ionty Fe. Nelze to ani v případě zeolitů.
- 8) Popis vibrací hydroxylových skupin na straně 42 není přesný a některá tvrzení si protirečí, např. vibrace volných a v řetězcích umístěných silanolových skupin.
- 9) Závěry disertační práce by si zasloužily přepracovat. Věta ... Our study reported quite interesting results ... mi přijde dosti nevhodná do závěrů disertace. Očekával jsem jasně popsané nejdůležitější výsledky a zejména zdůraznění přínosů této práce v širším kontextu.

Závěrem bych chtěl konstatovat, že přes uvedené kritické připomínky **doporučuji** předloženou dizertační práci ing. Evy Priecel Baďurové k obhajobě.

V Praze, 24. 10. 2016


Prof. Jiří Čejka, DrSc.

Oponentní posudek dizertační práce

Název: Ammoxidation of propane over designed structured materials

Autor: Ing. Eva Prieceľ Baďurová

Oponent: Ing. David Kubička, Ph.D.

Předložená dizertační práce se zabývá přípravou mikro- a mesoporézních materiálů obsahujících katalytická množství železa, jejich aktivací a detailní charakterizací zaměřenou především na identifikaci aktivních forem železa a jejich umístění ve studovaných katalytických materiálech založených na zeolitu se strukturou MFI a hexagonální mesoporézní silice (HMS). Tyto katalytické materiály jsou dále studovány z pohledu jejich aktivity a selektivity v přímé amoxidaci propanu amoniakem na akrylonitril (a potažmo i vhodnosti pro průmyslový proces). V současné době je klíčovou surovinou pro výrobu akrylonitrilu propen, jehož náhrada propanem by mohla přinést významné ekonomické úspory. Dizertační práce je založena na pěti odborných recenzovaných publikacích (Ing. Prieceľ Baďurová je první autorkou dvou z těchto publikací) zveřejněných především v časopisech s impakt faktorem, které jsou doplněny souhrnem, jenž dává komplexní přehled o studované problematice a zasazuje ji do širších souvislostí. Dizertační práce je psána v anglickém jazyce, a to na velmi dobré úrovni.

Dizertační práce je kvalitní dílo založené na rozsáhlé experimentální práci jak v oblasti přípravy a charakterizace katalyzátorů, tak na jejich experimentálním studiu přímé amoxidace propanu. Získané poznatky prohlubují dosavadní znalosti a přispívají významným způsobem k pochopení aktivity železných katalyzátorů v amoxidační reakci, ať už jde např. o vliv nitridace katalyzátoru nebo o distribuci železa mezi mřížkové či mimo-mřížkové pozice. Autorka prokázala schopnost samostatné tvůrčí práce a interpretace získaných experimentálních dat.

Pokud jde o formální stránku předložené dizertační práce, domnívám se, že by z pohledu čtenáře bylo vhodnější držet se pro přehlednost klasického členění. Konkrétně bych uvítal zařazení samostatné experimentální sekce, která by poskytla přehled o provedených přípravách katalyzátorů, metodách jejich charakterizace a katalytických testech. Další samostatnou kapitolou by měly být „Cíle práce“ následované kapitolou „Výsledky a diskuze“. Označení kapitoly „Cíle a výsledky“ považuji za nešťastné, protože hlavním obsahem této kapitoly je diskuze výsledků. Výhodné by rovněž bylo členit kapitolu „Úvod“ tak, aby reflektovala hlavní části kapitoly „Výsledky a diskuze“. K tomu by se daly využít i úvodní odstavce jednotlivých podkapitol současné kapitoly „Cíle a výsledky“, které tam v podstatě věcně nepatří. Oceňuji zařazení seznamu zkratk, byť není úplný (chybí např. RT, S, TOS, Vp, atd.).

K předložené dizertační práci mám následující konkrétní věcné připomínky a / nebo dotazy:

1. V předmluvě postrádám zmínku o environmentální katalýze a jejím významu.
2. V kapitole 1 by bylo vhodné zařadit reakční schéma amoxidace propanu a pro srovnání i propenu.
3. Světová produkce akrylonitrilu by měla být uvedena v tunách a ne librách.

4. S ohledem na to, že jsou v kapitole 2 uvedeny nejaktivnější či nejselektivnější alternativní katalytické systémy, např. směsné oxidy, byla by vhodná prezentace širšího spektra těchto katalyzátorů buď tabelární či grafickou formou (např. jako graf selektivity vs. konverze). To by poskytlo úplnější představu o vlivu jednotlivých aktivních komponent a dopantů.
5. V kapitole 2.2. nerozumím větu „*Absence of possibilities of bulk oxides and their mixtures has led to the search for new catalytic systems*“.
6. Dále je v kapitole 2.2. tvrzení: „*This fact reveals fair amount of trouble in manipulation and possible additional processing of this catalyst*“. V čem je konkrétní problém? Např. hydrorafinační katalyzátory jsou také aktivovány in-situ a patří k nejpoužívanějším průmyslovým katalyzátorům.
7. V kapitole 2.2 je také konstatování: „*Metal ions, metal oxo-complexes and nano-oxidic clusters embedded in the inner volume of pore system of micro- and mesoporous silicas appear to be the promising system for conversion of low alkanes to more valuable chemicals*“. Chybí mi však vysvětlení, proč tomu tak je.
8. V kapitole 2.2.1.1 je diskutována oxidace benzenu na fenol („...; *one-step oxidation of benzene to phenol over Fe containing zeolite MFI in the presence of N₂O was carried out in 1988 and might form an alternative to the existing three-step process*“). Zajímalo by mne, co je překážkou širšího komerčního uplatnění této technologie.
9. Mezoporozita je uvedena jako výhoda, protože umožňuje reakce větších molekul (kapitola 2.2.1.1). Proč byly tyto materiály navrženy pro využití v oxidaci malého uhlovodíku (propanu)? Jak moc je omezena difúze propanu ve struktuře MFI?
10. V kapitole 2.2.2.2 by bylo dobré vyjmenovat konkrétní reakce, v nichž jsou zmiňované Fe katalyzátory studovány či využívány.
11. Pro studium amoxidace byl vybrán zástupce středně porézních zeolitů a mesoporézní silika. Proč nebyla studována aktivita a selektivita i širokoporézních zeolitů?
12. Obsah Fe by měl být udáván jednotně – buď v ppm nebo v hm. %
13. V kapitole 3.1.1. je porovnávána aktivita aktivovaného Fe-Sil s neaktivovanými HMS obsahujícími železo. Proč není uvedeno celkové srovnání aktivovaných a neaktivovaných katalyzátorů? Jaká byla aktivita aktivovaných Fe-HMS?
14. V 3.1.1. je uvedeno: „*Conditions of catalytic tests were designed so that amount of the iron loaded into reactor would be the same (10 umol). This way the activity of the catalysts could be compared directly.*“ Rozumím sice pokusu o zjednodušení srovnání aktivit jednotlivých katalytických systémů. Nicméně předpokládám, že podíl povrchově přístupného Fe (a tedy aktivních center) se mezi jednotlivými systémy liší. V tomto případě pak ani při uvedeném nasypu reaktoru není přímé srovnání možné.
15. V sekci 3.1.1. je uvedeno: „*Heterogeneity is substantial and is comprised of framework (as-synthesized zeolite) and extraframework (activated sample) iron species.*“ Jaká je tedy struktura aktivovaných katalyzátorů? Fe je mimo mřížku. Znamená to, že vznikají defekty? Pokud ano, jaká jejich role?
16. Str. 26: vzhledem k tomu, že názvy zeolitů jsou uváděny 3-písmenným kódem, mělo by to platit i pro ferrierit.
17. Fe-Sil má objem mikropórů 0,117 cm³/g a celkový objem pórů 0,387 cm³/g, zatímco objem pórů aktivovaného materiálu je pouze 0,16 cm³/g. Co je příčinou tohoto významného rozdílu? Specifický povrch mají oba katalyzátory shodný (385 m²/g)
18. Při desilikaci Fe-Sil došlo ke zmenšení částic zeolitu (Fe-Sil) avšak obsah Fe se nezměnil. To znamená, že Fe by mělo být pro reaktanty dostupnější. Proč tedy nedošlo ke zvýšení aktivity?
19. Tabulka 3 – obsah Fe uvedený pro Fe-Sil-GRN5 (0,43%) je v rozporu s údaji v tabulce 1. Dále jednotka W/F by správně měla být g.h.mol⁻¹.

20. Na straně 34 je uváděna stabilní aktivita po dobu více než 29 hodin. Jaká byla (pro srovnání) stabilita katalyzátorů na bázi VAION?
21. Na straně 38 je popsána metoda FTIR, která byla použita pro stanovení mimomřížkového Fe. Nešlo by použít tato data pro výpočet TOF?
22. V závěru je uváděna vysoká produktivita ($7-11 \text{ mol}_{\text{ACN}}\text{kg}_{\text{cat}}^{-1}\text{h}^{-1}$). Jaká je produktivita stávajícího průmyslového procesu?
23. V závěru je rovněž uvedeno, že katalyzátor byl stabilní po dlouhou dobu. Jaká byla maximální délka TOS? Jaká je běžná délka TOS u průmyslového procesu?

Závěrem konstatuji, že předložená dizertační práce je kvalitní a doporučuji ji, i přes uvedené připomínky, k obhajobě.

David Kubička

31.10.2016





ÚSTAV CHEMICKÝCH
PROCESŮ AV ČR
INSTITUTE OF CHEMICAL
PROCESS FUNDAMENTALS
OF THE ASCR

Posudek dizertační práce ing. Evy Priecel Baďurové

Ústav fyzikální chemie, FCHT UPCE

Aoxidace propanu na strukturovaných silikátech železa

Oponent: Doc. Dr. Ing. Petr Klusoň, ÚCHP AV ČR, v.v.i.

Posuzovaná dizertační práce se zabývá přímou amoxidací propanu na strukturovaných silikátech železa. Jde bezesporu o významnou chemickou reakci se značným průmyslovým potenciálem. Proces představuje alternativu k technologii, při které se vychází z propenu. Právě volba vhodného katalytického systému představuje klíčový segment celkého procesu. Této problematice se doktorandka v průběhu svého studia intenzivně věnovala. Zvláštní pozornost byla směřována k různým typům silikátů obohacených o železo. Byly navrženy, testovány a optimalizovány různé typy z této skupiny katalyzátorů, pozornost byla věnována optimalizaci jejich složení. Posluchačka se pokusila, domnívám se, že úspěšně, s pomocí řady spektroskopických metod prozkoumat strukturu jednotlivých katalyzátorů a tu poté diskutovat v souvislosti s jejich projevy ve studované reakci. Přestože nebyly zcela vyčerpávajícím způsobem doloženy všechny vlastnosti Fe aktivních center, lze i tuto část dizertační práce považovat za úspěšnou, ba iniciační pro další studium těchto systémů.

Dizertační práce je sepsána anglicky, srozumitelně a jasně, s poměrně nízkým počtem formálních nedostatků. Vzhledem k tomu, že posluchačka je spoluautorkou pěti již publikovaných odborných sdělení, byla zvolena forma rozsáhlejšího komentáře k těmto textům. Považuji tento přístup v tomto případě za vhodný.

Předloženou dizertační práci lze považovat za kvalitní a vyzrálé vědecké dílo splňující všechny odborné i formální náležitosti. **Práci DOPORUČUJI k obhajobě.**

Následující poznámky mají charakter iniciačních bodů pro diskuzi v průběhu obhajoby.

1. Je jasné, že náhrada propenu za propan přináší výhody. Je jich řada a jsou v práci dobře diskutovány. Ovšem, jak je to v současnosti se surovinovou základnou? Důvody použití propylenu v minulosti byly zřejmé. Došlo v tomto ohledu v poslední době ke změně?
2. Jaký je rozdíl v technologiích s propenem a s propanem vzhledem k tvorbě nežádoucích vedlejších rozkladných produktů (HCN atd.)?
3. Je stále pravda, že propenu je na trhu spíše nedostatek? Domnívám se, že v posledních letech došlo k proměně trhu a roste spíše poptávka pro alkanických nižších frakcích.
4. Prosím pěkně o doplnění, jaké jsou hlavní oblasti použití akrylonitrilu, včetně světových současných kapacit výroby. Otázka směřuje k jakési přibližné bilanci, je-li možné stávající technologii nahradit vzhledem k množství a dostupnosti vstupních látek, tedy především propen vs. propan.
5. Katalyzátory s obsahem Sb nebo Mo jsou bezesporu ve srovnání s Fe značně problematické vzhledem k životnímu prostředí atd. Jak je to s jejich tendencí podléhat deaktivacím ve srovnání s Fe katalyzátory? Je vstupní surovina v průmyslovém měřítku čistá, pokud nikoliv, jaké obsahuje příměsné látky?
6. V petrochemii i jinde se hojně používá směsný Co-Mo katalyzátor. V práci není zmíněn. Není pro amoxidaci propanu/propenu vhodný?
7. Je možné se domnívat, že navržený katalytický systém bude použitelný i v jiných amoxidačních reakcích? Například v amoxidaci ethanu na acetonitril?
8. Zdá se, že Fe MFI představuje velmi univerzální katalyzátor pro řadu odlišných reakcí. Co je důvodem pro toto chování? Není tato univerzalita na úkor například selektivity procesu?
9. „Post-synthetic“ modifikace MFI zeolitu Fe má řadu výhod od přímé isomorfní substituce. Ovšem některých vlastností, které přináší přímá syntéza, takto docílit nelze. Které to například jsou?
10. Fe zeolity jsou známy svou interakcí s vodou, především v parní fázi. Pozorovali jste tyto jevy?
11. V případě práce se směsí plynů N_2O a O_2 je třeba jejich předúprava (sušení, čištění atd.)? Je tomu tak?
12. Fe zeolity jsou mimořádně citlivé na kontakt s kyslíkem. Kalcinační kroky mohou poskytnout různé typy aktivních center právě v závislosti na množství kyslíku, teplotě, přítomnosti vodní páry atd. Jak přistupovat v tak složitém systému k optimalizaci?

13. Proč jsou často místo MFI voleny pro tuto reakci MTW?

V Praze – Suchdole, 23.10. 2016

Doc. Dr. Ing. Petr Klusoň

A handwritten signature in purple ink, appearing to read "Petr Klusoň". The signature is written in a cursive style with a long horizontal stroke at the end.