

Oponentský posudek - disertační práce:

Ing. Pavel Topka

Molybdenum oxide supported on mesoporous molecular sieves – new catalysts for alkene metathesis and alkyne polymerization.

Ústav fyz. chemie J. Heyrovského, Akademie věd ČR

Předložená práce navazuje na dlouhodobý program výzkumu katalytických procesů včetně metateze na Ústavu fyzikální chemie. Autor si klade za cíl prověření a charakterizaci metatézního katalyzátoru na bázi oxidu molybdenu naneseného na mezoporézní silice.

Jde o oblast, která je velmi zajímavá z hlediska jak syntézy chemických specialit, tak i velkokapacitních výrob a splňuje představy o moderní chemické reakci. A to jako o rozsáhlé transformaci bez použití agresivních a životnímu prostředí nepříznivých činidel. Díky některým specifickým úskalím se metatéze ještě nedočkala odpovídajícího širšího průmyslového rozšíření. K hlubšímu poznání těchto procesů má přispět i tato práce.

K zpracování tématu přistupuje autor systematicky. V literárním přehledu shrnuje dosud získané poznatky jak z oblasti mechanismu reakce tak používaných katalyzátorů homogenních i heterogenních. Shrnuje informace o vhodných metodách charakterizace katalyzátoru a průmyslovém využití metateze. Autor shromáždil rozsáhlý informační přehled a diskutuje ho tvůrčím způsobem.

V hlavní části práce se zaměřuje na přípravu moderních nosičů s velkým povrchem a úzkou distribucí pórů, experimentální ověřování přípravy katalyzátoru, podmínek aktivace, metatetické aktivitě k různým substrátům a příčinám dezaktivace. Ukazuje, že o výsledné aktivitě a selektivitě rozhoduje komplexní interakce mezi nosičem a disperzí katalytické složky. Tu se snaží kvantifikovat pomocí charakterizačních fyzikálních metod. Zvolenou metodu nanesení katalytické složky „thermal spreading“ srovnává s tradičními metodami impregnace z roztoku. Připravené katalyzátory byly testovány na celé řadě substrátů a modelových reakcí. Prokazuje, že daný typ katalyzátoru je aktivní i pro nenasycené étery a estery a polymerizaci alkinů. Použití perspektivního mesoporézního nosiče umožnilo pracovat za nižších teplot a tedy i lepší selektivity. Velká část práce je věnována analýzám, katalyzátoru fyzikálními metodami s cílem odhalit faktory ovlivňující formu a disperzi katalytické složky a stálost struktury.

Z průmyslového hlediska je významná možnost pracovat bez rozpouštědla. Kritickým parametrem životnost a možnost regenerace. Autor prověřil opětovné použití katalyzátoru při vsádkových reakcích. Bohužel narazil na poměrně rychlý pokles aktivity a hledá její příčiny. Zabýval i reaktivací katalyzátoru ovšem ne pro více, než druhé použití. Životnost a obnova aktivity si z aplikačního hlediska si vyžádá ovšem ještě podrobnější zkoumání.

Předložená práce je zpracována velmi pečlivě, obsahuje řadu nových poznatků pro rozšíření poznání oboru. Při jejím zpracování autor prokázal schopnost řešit složité výzkumné problémy a o jeho erudici svědčí i další publikované práce, které jsou přílohami disertace. Doporučuji disertační práci Ing. Pavla Topky přijmout.

Následující otázky k diskusi nesnižují celkovou hodnotu práce:

1. Byla zkoušena také metateze v kontinuálním uspořádání? Pokud ne, proč? Nejlépe by postihla deaktivaci katalyzátoru.
2. Bylo by vhodné pro větší názornost zařadit do práce obrázky experimentálního uspořádání s přibližnými rozměry.
3. Na str. 72 uvádíte, že výrazně nižší selektivita u $4\text{MoO}_3/\text{MCM-41}$ a $164\text{MoO}_3/\text{MCM-41}$ může být způsobena převahou izomeračních reakcí na metatezi. Potvrdila tuto domněnku i analýza složení reakční směsi?
4. Jaké bylo znečištění vznikajícího ethenu propenem z vedlejších reakcí u metateze decenu-1 nebo oktenu-1? To byl jeden z faktorů, pro který přestala Spolana s metatezí decenu uvažovat.
5. Práce logicky vyznívá jako propagace metatezích reakcí. Bylo by však zajímavé, kromě jejich pozitiv v práci shrnout i negativa, která zatím omezují ještě širší průmyslové využití.
6. U katalyzátorů na bázi rhenia se používají poměrně často kokatalyzátory na bázi tetraalkylcínů, případně dalších kovů. Jak je tomu u Mo katalyzátorů? Zkoušel jste je i u jiných substrátů, než nenasycené estery a étery?
7. V práci jsou opravdu velice komplexním způsobem zkoumány a charakterizovány katalyzátory pomocí fyzikálních metod. Domníváte se, že bude možné zpětně využít těchto poznatků k modifikaci jejich přípravy metodou thermal spreading?

V Neratovicích dne 1.10. 2008
Ing. Vratislav Hlubuček, CSc.