



VŠB - Technická univerzita Ostrava
Institut environmentálních technologií
17. listopadu 15, 708 33 Ostrava - Poruba

IET
INSTITUT
ENVIRONMENTÁLNÍCH
TECHNOLOGIÍ

prof. Ing. Kamila Kočí, Ph.D.
tel.: +420 597 327 309;
e-mail: kamila.koci@vsb.cz

Oponentský posudek na disertační práci Ing. Jaroslava Kocíka

„Využití směsných oxidů pro transesterifikaci a aldolovou kondenzaci“

Obsahem předložené disertační práce je soubor výsledků experimentálního studia zaměřeného na studium vybraných druhů směsných oxidů připravených kalcinací hydrotalcitů, využitelných při aldolové kondenzaci furfuralu s acetonem a transesterifikaci řepkového oleje s metanolem. Byly studovány strukturní, texturní a acidobazické vlastnosti směsných oxidů a jejich korelace s katalytickou aktivitou.

Práce je napsána v českém jazyce, zpracována na 121 stranách a cituje 173 literárních odkazů. Obsahuje původní výsledky, zčásti již přijaté odbornou veřejností (6 článků v impaktovaných časopisech).

Experimentální část práce předchází pěkně zpracovaná a uspořádaná teoretická část, kde jsou výstižně vysvětleny pojmy, kterých se práce týká: obnovitelné zdroje paliv, bionafta a aldolová kondenzace. Pozornost je rovněž věnována heterogenním katalyzátorům, hydrotalcitům a analytickým metodám. Tato část je velmi pěkně zpracována na 35 stranách a cituje 123 literárních zdrojů. Použité chemikálie, příprava hydrotalcitů a směsných oxidů, charakterizace katalyzátorů a popisy katalytických experimentů jsou uvedeny v Experimentální části. Výsledková část práce je přehledně rozdělena do pěti kapitol, z nichž každá je věnována jedné skupině směsných oxidů, jejich charakterizaci a výsledkům katalytických experimentů. Závěr disertační práce pak stručně shrnuje dosažené výsledky.

Disertační práce obsahuje množství původních experimentálních dat. Úroveň jejich zpracování dokládá schopnost cílené samostatné tvůrčí práce disertanta. Po formální stránce je práce velmi pěkná. Práce nemá hluchá místa a „táhne se jí zřetelná linie“.

K práci mám následující poznámky a otázky:

- Mohl by disertant srovnat množství emisí při spalování nafty a bionafty?
- Na základě čeho bylo při transesterifikaci řepkového oleje s metanolem zvoleno množství katalyzátoru 1 g.
- Čím si vysvětlujete nárůst krystalinity po 10 hodinách stárnutí hydrocalumitu (str. 49).
- Proč nebyly testy stability provedeny i u aldolové kondenzace?
- Dílčí závěr na straně 56 je pravděpodobně chybný. Nejnižšího uvolnění vápníku do reakční směsi bylo dosaženo při kalcinaci hydrocalumitu při 650 °C ve vzduchu a ne v dusíku – jak je uvedeno.
- Specifický povrch Mg-Al směsných oxidů nevykazuje žádný trend se změnou poměru Mg/Al (Tabulka 9). Navíc specifický povrch nekoreluje ani s velikostí krystalitů. Můžete tento fakt objasnit?
- Mohl by disertant ukázat, jak by vypadaly konverze furfuralu a výtěžky v aldolové kondenzaci při přepočtu na množství Zn-Al směsného oxidu (Tabulka 19) a data okomentovat?

- U Mg-Fe směsných oxidů se specifický povrch pohyboval od 1 do 106 m²/g. Přestože nebyla nalezena žádná korelace specifického povrchu s molárním poměrem Mg/Fe (str. 96), můžete vysvětlit, proč byly specifické povrchy připravených mg-Fe směsných oxidů tak rozdílné?
- Ve shrnutí kapitoly 3.5.2 je napsáno, že konverze směsných oxidů Mg-Fe závisela na počtu bazických center. Nicméně nejvyšší konverze bylo dosaženo u katalyzátorů s poměrem Mg/Fe 5:1, které neměly nejvyšší množství bazických center. Můžete objasnit, čím byla aktivita způsobena?
- Práce obsahuje řadu výsledků získaných různými metodikami (příprava katalyzátorů, charakterizace, testování katalytické aktivity). Může autor sdělit, které on sám získával?
- Definujte svůj podíl v uvedených publikacích.

1) Práce obsahuje některé nepřesné formulace a formální nedostatky, např.:

- V práci chybí Cíle disertační práce.
- V Seznam zkratk doporučuji rozlišit zkratky a symboly.
- Obrázek 1 – chybí označení a popis jednotlivých typů reaktorů.
- Chemické rovnice nejsou číslovány.
- Za stranou 49 je chybně vložena strana 30.
- Velikost specifického povrchu doporučuji uvádět zaokrouhleně na celá čísla – např. Tabulka 14, 15, 20, 21.

Závěr

Předložená disertační práce Ing. Jaroslava Kocika ve všech směrech plně odpovídá nárokům kladeným na disertační práci. Na základě výsledku svého hodnocení **doporučuji** předloženou práci přijmout k obhajobě.

Ostrava, 10. 3. 2018

Kamila Kočí

prof. Ing. Kamila Kočí, Ph.D.
 Institut environmentálních technologií
 VŠB-TU Ostrava
 17. listopadu 15
 708 33 Ostrava - Poruba



Ústav chemických procesů AV ČR, v. v. i.

Rozvojová 135, 165 02 Praha 6-Suchbátol
Tel.: +420 220 390 279 Fax: +420 220 920 661

E-mail: solcova@icpf.cas.cz
Ing. Olga Šolcová, CSc., DSc.

Oponentský posudek disertační práce

Ing. Jaroslava Kocíka

VYUŽITÍ SMĚSNÝCH OXIDŮ PRO TRANSESTERIFIKACI A ALDOLOVOU KONDENZACI

Disertační práce je zaměřena na vybrané druhy heterogenních katalyzátorů na bázi směsných oxidů připravovaných kalcinací příslušných hydrotalcitů. V práci byly podrobně studovány hydrotalcity obsahující kationty Mg, Zn, Ca, Al a Fe a jejich kombinace. Připravené katalyzátory byly charakterizovány za využití celé řady technik zahrnující texturní analýzu (stanovení specifického povrchu), TPD (koncentrace kyselých a bazických center), XRD (struktura, velikost krystalitů), SEM, XRF (kvantitativní analýza dvoumocného a trojmocného prvku ve směsném oxidu) a TGA (stanovení teplot, které odpovídají uvolnění vody a aniontů z aniontové vrstvy hydrotalcitů). Většina těchto analýz byla provedena na externích pracovištích formou servisního měření.

Těžiště předložené práce spočívá v testování aktivity a selektivity připravených katalyzátorů v modelových reakcích zahrnujících aldolovou kondenzaci furfuralu s acetonem a transesterifikaci řepkového oleje metanolem. Všechny reakce probíhaly v kapalně fázi. Aldolizace byla studována na katalyzátorech na bázi směsných oxidů Mg-Al, Zn-Mg-Al, Zn-Al a Mg-Fe za atmosférického tlaku a teploty 50 °C. Transesterifikace na katalyzátorech na bázi směsných oxidů Ca-Al a Mg-Fe probíhala za atmosférického tlaku a teplotě odpovídající 65 °C. Hlavním cílem práce byla identifikace vztahů a nalezení korelací mezi mikrostrukturními a acido-bazickými vlastnostmi na jedné straně a katalytickými vlastnostmi na straně druhé.

Ing. Jaroslav Krocík dospěl na základě vyhodnocení všech experimentů k závěru, že zastoupení jednotlivých prvků v připravených katalyzátorech má významný vliv na jejich mikrostrukturní a acido-bazické vlastnosti a přímo tak ovlivňují aktivitu a selektivitu katalyzátorů ve studovaných modelových reakcích.

Disertační práce je sepsána přehledně, doktorand zvládl teoretický základ problematiky a osvojil si potřebné praktické dovednosti, které prokázal při přípravě heterogenních katalyzátorů a vedení katalytických pokusů. V úvodní části ovšem chybí explicitně definované cíle práce. Další připomínka se týká experimentální části – v kapitole věnované popisu transesterifikaci řepkového oleje je uvedeno, že testování připravených katalyzátorů probíhalo buď v nerezovém autoklávu za zvýšeného tlaku, nebo ve skleněném reaktoru za atmosférického tlaku. Nicméně v dalším textu nejsou uvedena ani diskutována žádná data z transesterifikace za zvýšeného tlaku.

Práce obsahuje pouze malý počet překlepů a formálních nedostatků, např.:

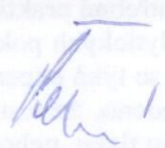
- oxidačně-redoxních reakcích (str. 32) – správně má být oxidačně-redukčních či redoxních reakcích
- Adsorpční izoterma vyjadřuje množství adsorbovaného plynu na rel. tlaku (str. 34) – ...závislost rovnovážně adsorbovaného množství plynu na rel. tlaku
- str. 52 normální bod varu metanolu je 65 °C, nikoliv 60 °C
- str. 55 voda hydrolyzuje CaO na Ca(OH)₂. Nejedná se o hydrolyzu, ale o reakci zásadotvorného oxidu s vodou.
- str. 78 Tabulka 15. Velikosti krystalitů určené ze Scherrerovy rovnice uváděné nesprávně s přesností na 0,1 nm stejně jako S_{BET} (0,1m²/g).

Následující poznámky a otázky jsou zde formulovány jako náměty do diskuze při vlastní obhajobě disertační práce:

1. Co je příčinou, že s rostoucí teplotou kalcinace roste velikost krystalitů Ca-Al směsných oxidů? A proč naopak v případě kalcinace v inertní atmosféře dusíku došlo u nejvyšší teploty (950 °C) k mírnému poklesu velikosti krystalitů? Jak je reprodukovatelná jejich příprava?
2. Namísto/vedle Obr. 11 by pro přehlednost bylo dobré uvést obrázek explicitně zachycující vliv velikosti krystalitů Ca-Al směsných oxidů na výtěžek esteru. Jak tato závislost vypadá?
3. Tabulka 9. Jak lze vysvětlit jev, kdy velikost krystalitů hydrotalcitů rostla se zvyšujícím se molárním poměrem Mg/Al až do hodnoty poměru 2,7 a s dalším zvyšováním tohoto poměru velikost krystalitů naopak klesala?
4. Připravené vzorky Mg-Al směsných oxidů se významně lišily v hodnotách specifického povrchu (zjištěné hodnoty v intervalu 113 až 335 m²/g), přičemž korelace mezi molárním poměrem Mg/Al ani velikostí krystalitů a specifickým povrchem nebyla prokázána (teplota kalcinace ve všech případech shodná – 450 °C). Čím je tento rozptyl hodnot specifického povrchu způsoben?
5. Mohl by autor explicitně uvést, jaké jsou hlavní přínosy (cíle) předložené disertační práce pro oblast výroby biopaliv?

Souhrnně lze konstatovat, že **předložená práce Ing. Jaroslava Kocíka splňuje všechny podmínky kladené na doktorandskou disertační práci. Doporučuji proto přijmout předloženou disertační práci k obhajobě.**

V Praze 19. 4. 2018


Ing. Olga Šolcová, CSc., DSc.

OPONENTSKÝ POSUDOK
na doktorandskú dizertačnú prácu

Autor: **Ing. Jaroslav Kocík**
Názov: **Využití směsných oxidů pro transesterifikaci a aldolovou kondenzaci**
Universita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, 2018
Oponent: **Doc. Ing. Pavol Hudec, PhD.**
FCHPT STU Bratislava

Predkladaná dizertačná práca sa zaoberá vysoko-aktuálnou tematikou – prípravou a charakterizáciou heterogénnych katalyzátorov na báze zmesných oxidov pre transesterifikáciu rastlinných olejov a aldolovú kondenzáciu.

Teoretická časť je spracovaná na základe 173 literárnych citácií, pričom nechýbajú aktuálne citácie z posledných rokov. Celkove je teoretická časť spracovaná systematicky a prehľadne, a vytvára dobré predpoklady pre zvládnutie experimentálnych techník pri syntéze, charakterizácii, a katalytických testoch hydrotalcitov a zmesných oxidov, ako aj pri interpretácii bohatých experimentálnych výsledkov.

V práci boli pripravené série hydrotalcitov na báze Ca-Al, Mg-Al, Zn-Mg-Al, a Mg-Fe oxidov, a kalcináciou prevedené na zmesné oxidy. Pripravené materiály boli charakterizované dostupnými metodikami (štruktúra, merný povrch, acido-bázické centrá), a testované v niektorej so zvolených testovacích reakcií. Výsledky sú zostavené do prehľadných grafov a tabuliek, a primerane interpretované a porovnané s literatúrnymi údajmi.

Práca autora súvisiaca so študovanou problematikou bola publikovaná v 6 impaktovaných publikáciách, z ktorých je 1. autorom na jednej z nich, a v ďalších odborných časopisoch, a prezentovaná na mnohých prednáškach a posteroch doma aj v zahraničí.

Experimentálne výsledky obzvlášť pre aplikáciu zmesných oxidov v transesterifikácii prehlbujú znalosti pre možnú náhradu homogénnych bázických katalyzátorov heterogénnymi.

K práci mám iba niekoľko pripomienok, resp. otázok:

1. Pri popise štúdia acido-bázických vlastností (str. 35) chýba zmienka o nevyhnutnosti rozlíšiť medzi fyzikálnou adsorpciou (ktorá neodpovedá acido-bázickým vlastnostiam) a chemisorpciou, ktorá kvantitatívne charakterizuje počet kyslých alebo bázických centier – pri experimentálnych podmienkach na rôznych pracoviskách sa tieto prístupy značne líšia.
2. Z čoho vychádzal výber rôznych postupov syntézy pri rôznych typoch (Ca-Al, Mg-Al, Zn(Mg)Al, Zn-Al) hydrotalcitov? Nebol vyskúšaný rovnaký postup syntézy pri rôznych typov hydrotalcitov, resp. rôzne postupy pri jednom type (okrem Zn-Al)?
3. Otázka k TPD CO₂ – je 30 minútové prefúkание vzorky héliom po adsorpcii CO₂ pri teplote 0°C dostatočné na odstránenie fyzikálne-adsorbovaného CO₂?
4. Pri TPD-NH₃ nie je spomenutá metóda detekcie amoniaku – TCD-detektor, alebo aj MS? Podobne ako pre CO₂ – je teplota 70 °C dostatočná na odstránenie fyzikálne-adsorbovaného amoniaku?
5. Pre Ca-Al zmesné oxidy neboli merané merné povrchy?
6. Ako bola stanovená kryštalinita HT a HTc pre rôzne pomery Mg/Al v Tabulke 8?
7. Stanovenie vzťahu bazicity vs. pomer Mg/Al na str.61 a porovnanie s publikovanými údajmi viedlo ku konštatovaniu, že nie je celkom jasné, ako celkový počet bázických centier koreluje s pomerom Mg/Al. Nemôže byť dôvodom aj mierne rozdielne postupy pri stanovení bazicity?

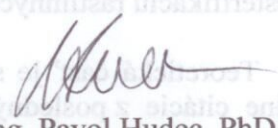
8. Ako sa dajú vysvetliť zásadne rozdielne priebehy TPD-CO₂ kriviek pre rehydratované Mg/Fe zmesných oxidov (Obr. 35A) od iných, napr. Zn-Al (Obr. 25A)

Záver:

Obsah predloženej dizertačnej práce spĺňa požiadavky kladené na udelenie titulu PhD. K pozitívam patrí aktuálne zvolená tematika, vhodne zvolené metodiky prípravy a syntézy, ako aj adekvátne metódy charakterizácie pripravených hydrotalcitov a zmesných oxidov **Dizertačnú prácu odporúčam k obhajobe a po jej úspešnom priebehu navrhujem udeliť Ing. Jaroslavovi Kocíkovi vedecko-akademickú hodnosť:**

„Philosophiae Doctor“ (skratka „PhD“).+

V Bratislave 22.4.2018


Doc. Ing. Pavol Hudec, PhD.