

Oponentský posudek disertační práce k obhájení titulu Ph.D.

Autor: **Ing. Martin Kout**

Název: **Analýza struktury aktivních center pevných katalyzátorů na bázi niklu v oxidativní dehydrogenaci ethanu a suchém reformování metanu**

Pracoviště: **Katedra fyzikální chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice**

Předložená doktorská disertační práce se zabývá problematikou průmyslových reakcí oxidativní dehydrogenace (ODH) a suchého reformování metanu (DRM) a heterogenních katalyzátorů pro tyto reakce. Zatímco ODH je předmětem výrazného badatelského úsilí již po řadu desítek let jako velmi významná pro technologie zpracování plynných uhlovodíků, DRM dlouho nebyla ve středu pozornosti. Nedávná změna paradigmatu v oblasti surovinové základny petrochemického průmyslu způsobená objevem břidličného plynu a vyvinutím metod pro jeho těžbu ale způsobila, že obě tyto reakce oprávněně přitahují značnou pozornost. Vzhledem k tomu, že se doposud nepodařilo uspokojit nároky na katalyzátory a technologie těchto reakcí z hlediska možné průmyslové aplikací, je studium obou reakcí neobyčejně aktuální.

Těžištěm předkládané disertace je studium Ni-Ce/Al₂O₃ katalyzátorů, jejich přípravy, struktury až po atomární úroveň a vztahu příprava-struktura-reaktivita v ODH a DRM reakcích. Za tímto účelem byla kromě katalytických testů použita skutečně velmi impresivní kombinace řady fyzikálně-chemických metod. Výsledkem je komplexní analýza, plně odpovídající současným trendům týmovosti vědecké práce. Velmi pozitivní je, že výsledky již byly prezentovány na mezinárodním poli a byly publikovány v mezinárodních časopisech a prošly tak náročnou mezinárodní oponenturou. To činí na druhé straně kritiku výsledků a závěrů disertační práce velmi problematickou a oponent s nimi může jen obtížně nesouhlasit, zvláště když by se tak dostal do konfliktu se svými závěry v roli recenzenta.

Celkově hodnotím práci velmi pozitivně, je sepsána přehledně, důkladně a srozumitelně a ukazuje schopnost kandidáta vědecky pracovat a výsledky své práce prezentovat. Schopnost autora prezentovat výsledky ale především nezpochybnitelně vyplývá z jeho publikační aktivity. Pět článků v mezinárodních časopisech (se sumárním impakt faktorem 16) představuje velmi dobrý výsledek (zde jen nechápu, proč článek *Precursors of active Ni species in Ni/Al₂O₃ catalysts for oxidative dehydrogenation of ethane* je uveden jako publikace bez vztahu k disertační práci). Stejně tak vcelku bohatá účast na konferencích, včetně mezinárodních. Jediné co poněkud postrádám, je výraznější přednášková aktivita na zahraničních konferencích. K celkovému hodnocení disertanta bych chtěl zdůraznit, že jsem měl možnost ověřit si jeho schopnosti v presentaci výsledků, a pozitivně je ohodnotit, přímo na konferencích.

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

Práci i disertantovi by rozhodně prospělo, kdyby prokázal více odvahy a práci sepsal v angličtině, a to bez ohledu na to, že by zákonitě vykazovala nižší jazykovou úroveň v porovnání s textem v rodném jazyce. A když již autor píše česky, měl by dodržovat pravidla českého pravopisu, alespoň na titulní straně! Metan, etan, etylen, etylenglykol se podle PČP píše bez h. Dále bych rád upozornil na to, že sepsat značně rozsáhlou práci v případě dostatku podkladových materiálů, který nastal, a je pro disertantovo pracoviště typický, rozhodně nepředstavuje výzvu. Zkrácení textu o 10 až 15 stran při zachování obsahu bych považoval za prospěšné, byť náročné. Optimální by ale z mého hlediska byla disertace ve formě anglicky psaného komentáře k publikacím vztahujícím se k práci, to by bylo rozhodně výhodnější jak pro disertanta, tak pro jeho pracoviště.

Dvě poznámky k popisu metody UV-vis spektroskopie (Kapitola 1.2.3): a) Schuster-Kubelka-Munkova funkce nevyjadřuje poměr mezi koeficienty absorpce a rozptylu, ale pomocí tohoto poměru a jeho závislosti na vlnové délce korigované DRS spektrum tak, aby byl vliv závislosti rozptylu na vlnové délce odstraněn. b) šířka pásů není nedostatkem DRS, je to obecná vlastnost spekter pevných látek.

Dále bych si dovolil několik obecnějších otázek:

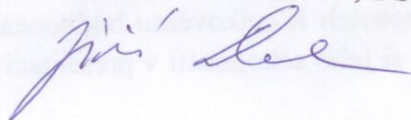
- 1) Je pro stanovení koncentrace látek pomocí DRS obecně nutné ředění vzorku (Kap. 1.2.3, s. 19 druhý odstavec zdola)?
- 2) Jak přesněji souvisí objev a těžba břidličného plynu s výrazným oživením zájmu o zpracování etanu? I v klasickém zemním plynu je přítomen etan (Kap. 1.3, 3. odstavec shora).
- 3) Uvažovali jste o přípravě katalyzátorů metodou suspenzní impregnace pomocí prekurzorů málo rozpustných ve vodě? Mohl by disertant okomentovat možnosti, výhody a nevýhody této metody?

Závěrem konstatuji, že výsledky práce jsou významným příspěvkem v oblasti přípravy a poznání katalyzátorů pro ODH a DRM, identifikace a popisu aktivních center a v pochopení procesů při těchto reakcích. Kandidát plně prokázal schopnost samostatné tvůrčí vědecké práce a stejně tak schopnost prezentovat dosažené výsledky.

Předložená disertace tedy vykazuje všechny parametry vědecké práce a doporučuji ji k obhájení a udělení titulu Ph.D.

Praha 12. září 2019

Mgr. Jiří Dědeček, CSc., DSc.



Posudek dizertační práce

Dizertační práce Ing. Martina Kouta nazvaná „*Analýza struktury aktivních center pevných katalyzátorů na bázi niklu v oxidativní dehydrogenaci ethanu a suchém reformování methanu*“ se zabývá dvěma významnými petrochemickými tématy, tedy oxidativní dehydrogenací ethanu a tzv. suchým reformováním methanu, a přináší v těchto oblastech zajímavé výsledky. Práce má standardní členění a rozsah. Výsledky dizertační práce byly uveřejněny ve čtyřech publikacích v časopisech s impact faktorem, ve kterých však není autor dizertace ani jednou první autorem. Proto by bylo vhodné uvést, jak se autor podílel na těchto publikacích.

Celkově je dizertační práce sepsána na dobré úrovni s menším množstvím překlepů či formálních chyb. Po formální stránce musím práci bohužel vytknout nízkou jazykovou úroveň anglické anotace a chybějící anotaci v češtině. Vzhledem k tomu, že se jedná o dizertační práci bych však očekával hlubší diskuzi výsledků a zejména jednoznačnou formulaci výzkumných hypotéz a jejich následnou analýzu. Konkrétní případy jsou uvedeny níže ve specifických dotazech.

K práci mám následující připomínky a dotazy:

1. V práci se o α -alumině uvádí: „*Z pohledu heterogenní katalýzy však nemá vysoký význam ani jako katalyticky aktivní látka ani jako nosič jiných sloučenin*“, α -alumina se uplatňuje jako nosič ve velmi významném procesu – parním reformování metanu.
2. Uvedení aplikací γ -aluminy není zcela přesné / dostatečné. Chybí např. uvedení nejvýznamnější aplikace, tedy hydrogenační rafinace.
3. V práci je uvedeno, že „*Struktura γ -aluminy a pravděpodobně i δ -aluminy je podobná struktuře minerálu zvaného spinel – $MgAl_2O_4$* “ – jak se tedy liší tyto dva typy aluminy?
4. Jaký je tedy teplotní limit pro průmyslové použití γ -aluminy jako nosiče? Je možné ji s ohledem na tento limit používat jako nosič v oxidativní dehydrogenaci či suchém reformování?
5. V kapitole 1.1.2. zcela chybí reference! Dále mi zde chybí i srovnání jednotlivých metod z pohledu výsledných vlastností katalyzátorů a vzniku možných fází.
6. V části 1.2 se uvádí použití XRF k analýze povrchových vrstev katalyzátoru – jaké povrchové informace se touto metodou získají?
7. Jaké informace se získají z TPR o velikosti částic?
8. V práci se uvádí: „*V připravených katalyzátorech, které nejsou podrobeny předúpravě, se častěji vyskytuje NiO*“. Pokud není provedena předúprava (tedy ani kalcinace), jakým způsobem vzniká NiO?

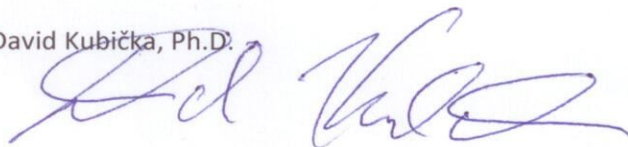
9. Nejsou novější data o výrobě ethyleny, než z roku 2012? A o růstu poptávky?
10. Opravdu se vyrábí ethyleny technologií FCC? Kde?
11. Název 1.3.1.1 by správně měl být „Pyrolýza“.
12. Opravdu se pyrolyzuje ropa? Jak se zastaví reakce po 0,1s? Kde se používají topné hady? Jak časté jsou odstávky?
13. Dehydratace ethanolu – opravdu se využívá samotná silika či alumina? Jaké jsou reakční podmínky?
14. ODH – co se myslí pojmem „převod tepla“?
15. Není zřejmé (resp. vysvětleno), co znamená index „p“ v jednotce produktivity ($1 \text{ kg}_p \cdot \text{kg}_{\text{kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$).
16. V tabulce 1.1 je jiná jednotka produktivity než v seznamu zkratk. Bylo by vhodné v této tabulce uvést pro srovnání i produktivitu klasické (ethylenové) pyrolýzy. Nejlepší výsledky, jichž bylo dosaženo s Sr obsahujícími katalyzátory se podobají podmínkami a výtěžky ethyleny pyrolýze.
17. Na straně 61 chybí uvedení jednotek koncentrace.
18. V kapitole 3.1 postrádám vysvětlení či hypotézu, proč má přídavek Ce vyšší dopad na Ni-NO₃ katalyzátory než na Ni-acac katalyzátory. Produktivita Ni-acac je 4 vyšší než produktivita Ni-NO₃. Proč?
19. Na straně 74 je uvedeno: „Ni/Al₂O₃-NO₃ katalyzátor obsahoval vyšší relativní zastoupení tetraedrálně koordinovaných Ni(Td) částic oproti Ni/Al₂O₃-ac katalyzátoru. Tyto Ni(Td) částice jsou méně aktivní (nižší hodnota produktivity na ethylen) ale více selektivní na ethylen než oktaedrálně koordinované Ni(Oh) částice [22].“ To je v rozporu s tvrzeními na str. 66 a 68, kde je uvedeno: „kde ve spektru Ni/Al₂O₃-ac byly pozorovány pásy odrážející přítomnost tetraedrálně koordinovaných Ni(Td) částic v mřížce Al₂O₃, avšak nebyly pozorovány (případně jejich intenzita byla nízká) pásy charakterické pro přítomnost oktaedrálně koordinovaných Ni(Oh) částicím v mřížce Al₂O₃.“ Prosím o vysvětlení.
20. Pokud je v Ni-NO₃ více Ni(Td) než v Ni-acac, jaké další částice Ni jsou v Ni-acac, pokud tam nejsou Ni(Oh)? A naopak jsou Ni(Oh) pozorovány v Ni-NO₃ – „Ve spektru Ni/Al₂O₃-NO₃ katalyzátoru je možno pozorovat pásy ~ 14 080, 15 860, 16 830 cm⁻¹ a široký pás v oblasti 21 500 – 27 500 cm⁻¹. Tento široký pás je dle literárních zdrojů možno přisoudit oktaedrálně koordinovaným Ni(Oh) částicím v mřížce Al₂O₃ [57,77]. (str. 66)
21. Tabulka 3.4 – s rostoucí kalcinační teplotou roste spotřeba H₂ – proč?
22. Redukční pík při 369°C: v práci je uvedeno, že „Tento objemový NiO nebylo možné pozorovat v difraktogramu, a to z důvodu, že se jednalo o amorfní NiO anebo NiO pod mezí detekce XRD.“ Na základě TPR dat je možné spočítat odpovídající množství NiO (za předpokladu kompletní redukce) a tedy i stanovit, zda je pod mezí detekce XRD nebo ne. Prosím tedy o upřesnění.
23. Co je příčinou maxima na křivce selektivity na obr. 3-11B?

24. S rostoucí teplotou kalcinace klesá konverze ethanu, ale zároveň klesá i selektivita na ethylen – proč? Které produkty tedy vykazují rostoucí selektivitu?
25. Závěry kapitoly 3.2 jsou neurčité (a navíc psané v podmiňovacím způsobu). Zde je nezbytné, aby se autor jasně vyjádřil k pravděpodobnosti jednotlivých hypotéz a k tomu, jaké podnikl kroky (charakterizace, experimenty), aby diskriminoval jednotlivé hypotézy.
26. V části 3.3.2.2. je uvedeno: „*Stupeň redukce byl vypočítán jako poměr spotřeby H₂ při redukcí do 750 °C včetně isothermální redukce a celkové spotřeby H₂ při redukcí v rozsahu 30 – 1050 °C*“. Jak autor ví, že při redukcí do 1050°C došlo k úplné redukci? Byl stupeň redukce spočítán také na základě složení katalyzátoru, tedy za předpokladu že Ni je v oxidační stavu 2+ a je zcela zredukován na Ni⁰?
27. Proč byly studovány v reakci (DRM) i neredukované katalyzátory?
28. Jaký má smysl vypočtená „stabilita“ pro neredukované katalyzátory? Zjevně se na počátku experimentu vyskytují v katalyticky neaktivní formě.
29. V práci se používá pojem Ni-částice ve spojení např. 12% redukovaných Ni částic. To považuji za nešťastné. Redukováno je 12% Ni (atomů Ni). Jak autor ví, že je to 12% částic?
30. Diskuze str. 98 – „Al-Fatih a kol. [209] studovali nanosené katalyzátory s 1 hm. % Ni na α- a γ-alumině a tyto katalyzátory dosáhly cca 80% konverze CH₄.“ Takto není diskuze korektní. Kolik % Ni je v kovové formě? Navíc je alumina stále ve formě γ-aluminy i po kalcinaci při 1000°C?
31. V práci jsem nezaznamenal nikde jaké je složení reakčních produktů DRM v závislosti na studovaných reakčních podmínkách pro jednotlivé katalyzátory. Prosím doplnit.
32. TGA data – byla korigována na přírůstek hmotnosti v důsledku oxidace Ni?

I přes celou řadu připomínek a dotazů k předložené dizertační práci ji považuji za dostatečně kvalitní a doporučuji ji k obhajobě.

V Praze, 17.9. 2019

Ing. David Kubička, Ph.D.



Oponentský posudek na disertační práci Ing. Martina Kouta

„Analýza struktury aktivních center pevných katalyzátorů na bázi niklu v oxidativní dehydrogenaci ethanu a suchém reformování methanu“

Předložená disertační práce je zaměřena na výzkum katalyzátorů s obsahem niklu a ceru nanesených na alumině pro 2 reakce: (i) oxidativní dehydrogenaci ethanu a (ii) suché reformování methanu. Téma je aktuální, obě reakce představují perspektivní alternativy současných průmyslově využívaných postupů. Práce navazuje na dlouholetý výzkum prováděný na Katedře fyzikální chemie Univerzity Pardubice, který jsem měla možnost jako oponent několika předcházejících prací sledovat. Podobně jako tyto předchozí práce je i disertace Ing. Martina Kouta ucelenou prací na vysoké vědecké úrovni.

Disertační práce je zpracována v českém jazyce na 139 stranách. Obsahuje původní výsledky, zčásti již přijaté odbornou veřejností (4 články v odborných časopisech uvedených na WoS, 7 přednášek a 10 posterových sdělení na mezinárodních a národních konferencích a seminářích).

Práce má standardní členění. Úvod zahrnuje i rozsáhlou a podrobně zpracovanou rešerši a má tedy trochu netradičně 48 stran. Rešerše je však kvalitní, napsaná s porozuměním tématu a oceňuji velké množství prostudovaných literárních zdrojů, až na výjimky zahraničních. V Úvodu mi však chybělo nastínění, proč je důležité se zabývat uvedeným výzkumem a vydefinování cílů celé disertační práce v návaznosti na předchozí disertační práce realizované na pracovišti. Další kapitolou je Experimentální část, která popisuje všechny použité experimentální metody zahrnující postupy přípravy katalyzátorů, metody použité k jejich charakterizaci a popis katalytických experimentů a aparatur, včetně použitých analytických metod. Kapitola Výsledky a diskuze je rozdělena do 4 samostatných podkapitol, z nichž tři jsou zaměřeny na výzkum katalyzátorů Ni-Ce/Al₂O₃ pro ODH ethanu. Pozornost je zaměřena na objasnění vlivu ceru jako promotoru a dále na vliv způsobu přípravy (různé metody, různé teploty kalcinace) na katalytické vlastnosti. Čtvrtá podkapitola se zabývá využitím již popsanych katalyzátorů pro suché reformování methanu. Všechny získané klíčové poznatky jsou přehledně shrnuty v samostatné kapitole Závěr.

Disertační práci bych celkově charakterizovala jako zdařilou, je zpracována přehledně, s logickou návazností kapitol. Úroveň zpracování disertační práce dokládá schopnost cílené samostatné tvůrčí práce. Po formální stránce je práce pěkná, v textu je minimum překlepů, u některých vět je ale patrné, že byly překládány z anglického jazyka.

K práci mám následující dotazy a připomínky:

1. Str. 15: Uvádí se, že pro poskytnutí informací o koordinačních stavech částic Ni a Ce v Ni-Ce/Al₂O₃ lze použít mimo jiné techniku XRF, která je vhodná spíše pro určení chemického složení.
2. Str. 17: Uvádí se, že teplotně programovaná redukce katalyzátorů vodíkem je technika schopná určit sílu interakce mezi Ni²⁺ a Ce³⁺/Ce⁴⁺ částicemi s alumina matricí. Přesnější by bylo uvést, že TPR umožňuje porovnat sílu vazby uvedených částic s kyslíkem, která je samozřejmě ovlivněna mírou interakce s nosičem.
3. Vhodným doplněním kapitol 1.3.1 a 1.3.2 by byly stechiometrické rovnice probíhajících reakcí.

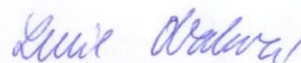
4. Zápis chemických rovnic se znaménkem „=" neumožňuje čtenáři udělat si představu o nevratnosti/vratnosti uvedených reakcí. Prosím uvést v rámci diskuze.
5. Jaké složení měl kalibrační plyn (str. 50)? Byly kalibrační závislosti v použitých rozsazích lineární?
6. V popisu katalytických testů chybí některé podrobnosti: průměr reaktoru, výška lože, velikost částic SiC. Částice katalyzátoru měly průměr 0,25 – 0,5 mm, nemohla být aktivita a selektivita dosažená na takto velkých zrnech již ovlivněna vnitřní difúzí?
7. U rovnice (2-6) na str. 61 nevychází rozměrová analýza.
8. Pro porovnání katalyzátorů by bylo vhodné znát chybu stanovení konverze a selektivity, aby se eliminovalo např. porovnání typu „nepatrně vyšší selektivita“ (str. 73).
9. Jaké je vysvětlení vzniku uhlíku v katalyzátorech během reakce suchého reformování (str. 99 – 101)?
10. Kde byla měřena teplota vynesena na ose x a označena jako „reakční teplota“ (např. obr. 3-4 a další)? Bylo možné považovat lože katalyzátoru za izotermní?
11. Pro reakci ODH byla použita 2 složení reakčních směsí. Jaký byl důvod použití dávkování podstechiometrického množství kyslíku? U prezentovaných grafů by bylo vhodné uvést složení do popisku grafu.

Formální připomínky:

- Abstrakt je spíše souhrnem, chybí uvedení dosažených výsledků.
- Popisek tabulky má začínat velkým písmenem. V práci začíná u některých tabulek malým písmenem.
- Proměnné v textu se píší kurzívou, někde jsou takto uvedeny, někde ne.
- Zkratku v textu stačí vysvětlit při jejím prvním použití.
- Str. 116: Jedná se o produktivitu ethylenu nikoliv ethanu.

Závěr

Předložená disertační práce Ing. Martina Kouta plně odpovídá nárokům kladeným na disertační práci. Na základě výsledku svého hodnocení **doporučuji** předloženou práci přijmout k obhajobě.



prof. Ing. Lucie Obalová, Ph.D.

Institut environmentálních technologií, VŠB-TU Ostrava

Ostrava, 15. 9. 2019