

**Oponentský posudok doktorskej dizertačnej práce Ing. Zdeňka Tišlera
“Syntéza makro- a mezoporézných nosičů připravených alkalickou aktivací
aluminosilikátových složek a jejich následná modifikace”.**

Predmetom hodnotenej dizertačnej práce je experimentálny výskum využitia hlavnej zložky prírodného zeolitu, klinoptilolitu, na prípravu sofistikovanejších materiálov aplikovateľných v chemickom priemysle. V dôsledku malého merného povrchu a malého objemu pórov je súčasné využitie tohoto lacného materiálu s mezoporéznou štruktúrou hlavne v stavebnom priemysle. Ako ukazujú výsledky prezentované v tejto práci, alkalickou aktiváciou aluminosilikátovej zložky pomocou zmesného aktivátora na báze hydroxidu draselného a kremičitanu sodného, a následným napenením vzniknutej zmesi je možné získať materiály, s vlastnosťami anorganickej peny. Vlastnosti vzniknutých makroporéznych materiálov je možné aj modifikovať, čím sa otvára priestor pre oveľa širšie aplikačné využitie týchto lacných zeolitových surovín. Z týchto dôvodov je téma posudzovanej dizertačnej práce aktuálna.

Ťažisko práce je sústredené na optimalizáciu podmienok syntézy a detailnú charakterizáciu štruktúrnych, texturálnych a pevnostných vlastností pripravených materiálov, s významným akcentom aj na ich potenciálne využitie ako katalyzátorov, nosičov katalyzátorov a adsorbentov a filtračných materiálov, ktoré spĺňajú ekologické a ekonomické požiadavky.

Nakoľko syntetizované materiály majú práškovú formu, nemalé úsilie dizertant sústredil aj na prípravu materiálov, a to vo forme peletiek s rozmermi 2 až 8 mm. Syntéza takýchto foriem materiálov vo väčších množstvách si vyžiadala aj riešenie problémov mechanickej pevnosti materiálov, čo sa dosiahlo prídavkom vhodných aditív do aktivovaných zmesí.

Katalytická aplikácia pripravených materiálov obsahujúcich aktívnu kovovú zložku sa overovala v procese deoxygénácie odpadných tukov a pri katalytickom rozklade N_2O .

Práca má jasne definované ciele, ktoré boli splnené. V práci je vidieť logickú náväznosť experimentov a zhodnotenie dosiahnutých výsledkov. Pozitívne treba hodnotiť, že výsledkom spomínaných štúdií nje je len niekoľko už publikovaných vedeckých prác, ale aj snaha využiť výsledky v priemyselnej praxi, čo dokumentuje

viacero patentov alebo podaných patentových prihlášok, kde dizertant je autorom alebo spoluautorom. Dosiahnuté výsledky prezentoval aj formou prednášok alebo posterov na vedeckých podujatiach.

K dizertačnej práci mám nasledovné poznámky a dotazy k diskusii pri obhajobe:

- 1.) Odpadné oleje, ktoré sa použili na deoxygenáciu obsahujú aj viacmolekulové látky a látky s obsahom kyslíka okolo 11% (lit. PV8). Ich vplyv na dezaktiváciu katalyzátora v procese deoxygenácie sa bude prejavovať pravdepodobne negatívne. Aká je strata katalytickej aktivity po reakcii a mení sa aj mechanická pevnosť katalyzátora?
- 2.) Rozdielnu konverziu N₂O dosiahnutú na peletizovanom a práškovom katalyzátore (Obr.18) dizertant pripisuje texturálnym vlastnostiam katalyzátora a difúznym efektom. Pozorujú sa takéto veľké rozdiely aj pri použití katalyzátorov pripravených rovnakým spôsobom, ale s rozličnou veľkosťou zrna? .
- 3.) Na prípravu katalyzátorov sa ako surovina používa prírodný zeolit. Je známe, že zloženie a obsah zložiek sa mení v závislosti od ložiska ťažby, pričom rozdiely sa pozorujú aj v rámci toho istého ložiska. Aká je reprodukovateľnosť syntézy anorganických materiálov, a špeciálne katalyzátorov, ktoré sú modifikované kovmi.

Záverom konštatujem, že oponovaná dizertačná práca Ing. Zdeňka Tišlera, predstavuje svojim obsahom aj rozsahom cenný prínos pri štúdiu efektívnejšieho a ekologickejšieho využitia lacnej zeolitovej suroviny na prípravu nových anorganických materiálov, potenciálne aplikovateľných v konkrétnych chemických procesoch. Autor výsledkami preukázal schopnosť samostatnej vedeckej práce a doporučujem dizertačnú prácu k obhajobe.

V Bratislave 24.2.2020

Prof. Ing Milan Hronec, DrSc

STU Bratislava

Oponentský posudek na disertační práci Ing. Zdeňka Tišlera

„Syntéza makro- a mezoporézních nosičů připravených alkalickou aktivací aluminosilikátových složek a jejich následná modifikace“

Disertační práce Ing. Zdeňka Tišlera se zabývá syntézou, charakterizací a testováním materiálů na bázi zeolitových pěn, připravených alkalickou aktivací přírodních zeolitů, a možností využití těchto materiálů jako katalyzátorů, katalyzátorových nosičů a adsorbentů.

Ing. Zdeněk Tišler předložil doktorskou disertační práci zpracovanou formou odborného komentáře v rozsahu cca 50 stran k 6 článkům v impaktovaných žurnálech, 3 patentům a 1 patentové přihlášce. Prvním autorem je ve 4 člancích a ve všech uvedených patentech.

Předložená disertační práce je logicky členěna na část motivační a teoretickou, ve které je čtenář zasvěcen do problematiky alkalicky aktivovaných materiálů, a dále na část komentující dosažené výsledky. V závěru práce jsou shrnuty nejdůležitější dosažené výsledky.

Cílem vědecké práce Ing. Zdeňka Tišlera je ukázat nové možnosti a směry ve využitelnosti alkalicky aktivovaných materiálů. V práci je zřetelně uvedeno, s jakým cílem byly materiály připraveny. Materiály byly vhodně charakterizovány a na základě získaných informací byla optimalizována metoda přípravy a složení směsi a vyvinut optimální tvarovací postup. Dalším z cílů byla post-syntézní modifikace materiálů a ověření jejich vlastností a použitelnosti v reálných aplikacích.

V teoretické části je pojednáno o alkalické aktivaci a struktuře materiálů a také o použití přírodních a alkalicky aktivovaných materiálů. Pozornost je rovněž věnována charakterizačním technikám. Komentář k dosaženým výsledkům stručně popisuje přípravu pěnových materiálů, post-syntézní modifikaci a charakterizaci. Poslední část se věnuje dvěma aplikacím připravených materiálů a to adsorpční aplikaci zeolitových pěn a katalytické aplikaci – deoxygenaci odpadních tuků a katalytickému rozkladu N_2O .

Disertační práce obsahuje velké množství původních experimentálních dat. Úroveň jejich zpracování a zejména dosažených výsledků ať již ve formě impaktovaných článků či patentů dokládá schopnost samostatné cílené tvůrčí práce disertanta. Po formální stránce je práce velmi pěkná s minimem chyb či překlepů.

K práci mám několik poznámek a otázek:

- Mohl by disertant uvést příklady reakčního mechanismu alkalické aktivace pro různé suroviny (jiný druh nebo jiné struktury)?
- Jaké je průměrné zvětšení poměrně malého měrného povrchu (20 m²/g) dealuminací, desilikací a iontovou výměnou?
- Víte, na jaké aplikace budou připravené materiály ve spolupráci se Zemědělskou univerzitou Praha, VŠCHT Praha a Dekontou použity?
- Mohl by disertant udělat cenovou kalkulaci připraveného materiálu pro katalytický rozklad N₂O a srovnat jej s komerčními katalyzátory?
- Mohl by disertant uvést, které práce sám vykonával?

Práce obsahuje některé formální nedostatky, např.:

- Str. 8 a 9: U Seznamu obrázků a Seznamu tabulek nejsou uvedeny stránky.
- Str. 13: Obrázek 2 by měl mít české popisky.
- Str. 14: Nestejná velikost písma.
- Str. 17: a dále: Rovnice nejsou číslovány.
- Str. 18: První uvedená rovnice není vyčíslená.
- Str. 19: Tabulka 1 má chybný popisek.

Závěr

Na základě uvedených skutečností mohu zodpovědně prohlásit, že předložená disertační práce Ing. Zdeňka Tišlera vypracovaná na téma „Syntéza makro- a mezoporézních nosičů připravených alkalickou aktivací aluminosilikátových složek a jejich následná modifikace“ splňuje všechny podmínky kladené na doktorské disertační práce podle § 47 odst. 4 zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a **doporučuji** ji přijmout k obhajobě.

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

Posudek

Na disertační práci Ing. Zdeňka Tišlera

Syntéza makro a mesoporézních nosičů připravených alkalickou aktivací aluminosilikátových složek a jejich následná modifikace

Předložená disertační práce se zabývá modifikací klinoptilolitu, jeho charakterizací a následným testováním. Výsledky získané v rámci řešení této disertace byly zveřejněny v několika časopisech a ve formě patentů. Bohužel až na výjimky tyto publikace vyšly v nepříliš kvalitních časopisech.

Předložená disertační práce je dosti stručná, je rozdělena na úvodní část věnovanou **Alkalicky aktivovaným materiálům** a na část **diskutující Pěny na bázi alkalicky aktivovaných materiálů**. Popisu studovaných materiálů a cílům práce je věnována jen půl stránky. Práce je doplněna několika publikacemi a patenty, ale pro lepší orientaci čtenáře chybějí odkazy na tyto práce.

Cíle disertační práce představují spíše obecný popis toho, co se udělalo než jasně definované cíle.

K disertační práci mám následující poznámky a dotazy k diskusi při obhajobě:

- 1) Není zřejmé, proč je klinoptilolit považován autorem za mesoporézní zeolit. To nedává smysl jednak proto, že ve struktuře klinoptilolitu žádné mesopory nejsou a z definice vyplývá, že zeolity jsou mikroporézní materiály.
- 2) Jaká je výhoda použít takto připravených hlinitokřemičitanových pěn jako nosičů pro aktivní fáze katalyzátorů? Standardně se jako nosiče používají materiály vykazující vysoké hodnoty BET povrchu, což v případě aktivovaných pěn rozhodně není pravda.
- 3) Strana 34-35 – jak je z profilů a fotografií patrné (Obr. 15) pro každý kationt je hranice a její ostrost stejná. Jak to jde dohromady s tvrzením, že postup je univerzální pro veškeré kationty?
- 4) Strana 35 nerozumím tvrzení – dosažené výsledky adsorpce Zn^{2+} pro přírodní zeolit D1 a pro z něj připravenou pěnu jsou stejné – tudíž tyto materiály jsou téměř identické. Znamená to, že alkalickou aktivací se přírodní zeolit vůbec nezměnil?
- 5) Autor hovoří o adsorpci iontů Zn^{2+} , jak tato adsorpce probíhá? co je kompenzujícím aniontem? Nebo jde spíše o iontovou výměnu, tak jak je velmi dobře známá u zeolitů?
- 6) Strana 37 – 48 % připadá na produkty s teplotou varu 220-340 °C odpovídající složení frakcí C5-C19 – má tam být C15.

Toto jsou jen některé připomínky, které k této disertační práci mám. Práce je velmi krátká, pouze popisná bez jakékoliv snahy o vysvětlení popisovaných jevů. Je v ní řada chyb.

Na základě prostudování disertační práce mohu prohlásit, že tato disertační práce je velmi hraniční, nicméně splňuje požadavky kladené na disertační práci a doporučuji ji k obhajobě.

V Praze, 29. 2. 2020

Prof. Ing. Jiří Čejka, DrSc.