

Oponentský posudok na doktorandskú dizertačnú prácu

Názov práce: „**Studium struktury a možnosti použití směsných oxidů připravených z hydrotalcitů pro valorizaci alkoholů**“

Doktorand: **Ing. Jáchym Můcka, Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Katedra fyzikální chemie**

Oponent: **doc. Ing. Milan Králík, PhD., FCHPT STU v Bratislave**

A) Aktuálnosť zvolenej témy dizertačnej práce (DizP)

Príprava organických látok z obnoviteľných zdrojov surovín, s osobitným dôrazom na využitie ako motorové palivá, a komplexným využitím vedľajších produktov (glycerol) je veľmi aktuálna téma z teoretického ako i praktického hľadiska. Oceňujem systematickosť DizP Ing. Jáchyma Můcka. Prvá časť DizP je zameraná na prípravu butanolu z bioetanolu. Druhá časť je venovaná využitiu butanolu v procesoch transesterifikácie prírodných olejov. V tretej časti DizP sa autor zaoberá spracovaním glycerolu ako vedľajšieho produktu. K aktuálnosti témy výrazne prispieva aj moderná orientácia na heterogénne katalyzátory, ktoré sa získali kalcináciou hydrotalcitov (HT) ako jednoduchých, horečnato-hlinitých, alebo modifikovaných kationmi Co, Ni, Cu, Cr, Fe a Zn. Taktiež treba vyzdvihnúť detailnú charakterizáciu katalyzátorov a rozbor chemických a fyzikálnochemických aspektov študovaných procesov.

Predložená DizP je veľmi aktuálna a je v súlade s modernými trendmi výskumu.

B) Zvolené metódy spracovania DizP

DizP Ing. Jáchyma Můcka má výborné efektívne členenie: 40 strán súhrnného textu a 5 publikácií, z ktorých 4 sú typu CC. Súhrnný text má obsah s hlavnými kapitolami: „Hydrotalcity“, „Valorizácia etanolu“, „Možnosti použitia butanolu pripraveného z etanolu“ a „Valorizácia glycerolu“. V príprave katalyzátorov, ich charakterizácii a aplikáciách (katalytických testoch) dizertant použil prakticky všetky moderné štandardné postupy: (i) precíznu syntézu hydrotalcitových materiálov, (ii) riadenú kalcináciu s cieľom získať oxidy, respektíve ich zmesi, s definovanou štruktúrou, (iii) elementárnu analýzu – najmä ICP OES, (iv) skenovaciu elektrónovú mikroskopiu na hodnotenie morfológie častíc, (v) práškovú RTG difrakciu na identifikáciu kryštalografických fáz a odhad veľkosti kryštalitov, (vi) dusíkovú fyzikálnu adsorpciu a desorpciu na určenie objemu pórov, špecifického povrchu a rozdelenia veľkosti pórov, (vii) teplotne programovanú desorpciu s NH₃ – kyslé centrá, a CO₂ - bázické centrá, (viii) teplotne programovanú redukciu s H₂, (ix) termogravimetrickú analýzu, (x) prietokové reaktory (valorizácia etanolu), (xi) vsádzkové reaktory (transesterifikácia repkového oleja a hydrogenolýza glycerolu), (xii) potrebné analytické metódy na určenie zloženia reakčných zmesí (najmä GC). Získané dáta boli precízne vyhodnotené a väčšina výsledkov bola premietnutá do publikácií.

Zvolené metódy na prípravu katalyzátorov, ich charakterizáciu, katalytické testy a analýzu reakčných produktov zodpovedajú požiadavkám moderného chemického výskumu, rozsahom a kvalitou spracovania prevyšujú bežnú úroveň DizP.

C) Výsledky práce s uvedením prínosu nových poznatkov

Prínosy DizP práce Ing. Jáchyma Můcka sa dajú zhrnúť do nasledovných bodov:

- a) Nové poznatky o vplyve prechodných kovov (Ni, Cr, Fe) v oxidových katalyzátoroch na báze HT na konverziu etanolu, s osobitným dôrazom na reakčné cesty v tomto systéme a vplyve na výťažok butanolu (publikácie II a III).
- b) Vplyv štruktúry, fyzikálnochemických vlastností katalyzátorov a reakčných podmienok na rozsah reakcií v Guerberotovej reakčnej schéme (publ. II).
- c) Kvantifikovanie vplyvu butanolu ako pomocného rozpúšťadla a (čiastočne aj reaktanta) v transesterifikácii repkového oleja pomocou metanolu, prípadne etanolu (publikácia IV). Zníženie nákladov na transesterifikáciu pri optimálnych podmienkach.
- d) Analýza vplyvu zinku v Cu-Zn-Al zmesových oxidoch, pripravených z HT podobným materiálom, na hydrogenolýzu glycerolu s dôrazom na prípravu 1,2-propándiolu (publ. V).
- e) Vytvorenie súboru poznatkov na využitie v praxi a usmernenie ďalšieho výskumu v oblasti prípravy komponentov motorových palív z obnoviteľných zdrojov.
- f) Publikovanie získaných výsledkov (4 CC články, 1 x v zborníku Sci. Pap. Univerzita Pardubice, 7 príspevkov na konferenciách).

D) Prínos pre ďalší rozvoj vednej disciplíny

1. Komplexný opis materiálov pripravených na báze HT, respektíve HT podobným materiálom.
2. Nájdenie súvislosti medzi štruktúrou katalyzátorov (habitus, kyslosť, zásaditosť) a reakčnými cestami v procesoch valorizácie etanolu, transesterifikácie repkového oleja a hydrogenolýze glycerolu.
3. Báza pre ďalší výskum s cieľom prenosu výsledkov do zariadení väčších rozmerov.
4. Veľká originálnosť a kvalita výsledkov je dokumentovaná publikáciami v renomovaných časopisoch s vysokým impakt faktorom (júl 2023; ApplCat A: 5,7; ACS Omega: 4,7; Fuel: 8; MolCatal: 4,6), jednej súhrnnej publikácii (publ. I) venovanej štúdiu fyzikálnochemických vlastností HT materiálov v závislosti od spôsobu syntézy, a 7 prezentácií na konferenciách.

Súhrnne sa dá konštatovať: **veľký prínos dizertanta pre rozvoj vednej disciplíny.**

E) Splnenie sledovaného cieľa DizP

Ciele práce sú na strane 8 hlavného textu DizP (pdf súbor) a sú definované v smere vyššie spomenutých úloh a výsledkov (príprava zmesových oxidov na báze HT materiálov, charakterizácia, katalytické aplikácie).

Všetky ciele práce Ing. J. Mück dosiahol. Opätovne konštatujem nadpriemerný objem kvalitných výsledkov, ich zhodnotenie do publikácií a posilnenie bázy na ďalší výskum v smere zhodnocovania produktov na báze obnoviteľných surovín.

F) Pripomienky a otázky

1. Pripomienka viac smerovaná na školiace pracovisko: podobne ako v slovenčine aj v češtine by mal byť správny mineralogický názov „hydrotalkit“ (<https://www.mineral.cz/mineraly.php?index=1969&mineral=hydrotalkit>), a nie hydrotalcit.
2. Oceňujem výborné vyhodnotenie veľkosti kryštálov a mriežkových parametrov z difrakčných RTG meraní, avšak pre hodnotenie v katalytických aplikáciách chýba priemerná veľkosť častíc katalyzátorov (aglomeráty kryštálov ?), napr. zo SEM.

Obzvlášť je to dôležité na hodnotenie vplyvu vonkajšieho transportu látok a difúzie vo vnútri katalytickej častice (všetky študované procesy). Bolo by potrebné tieto údaje doplniť a vyjadriť sa k vplyvu difúzie na rýchlosť reakcií.

3. Nenašiel som vplyv času na konverziu etanolu (EtOH) a selektivitu tvorby butanolu v experimente v kontinuálnom reaktore. V publikácii II sa píše o 130 h prevádzkovania a potom nastavení na teplotu 300 °C, s tým, že následne sa hodnotila dezaktivácia. Nie je jasné ako. Bol by vhodný graf: konverzia EtOH, selektivita na butanol vs. „time on stream“ s uvedením podmienok.
4. V publikácii V autor udáva odber vzoriek: „Liquid samples were withdrawn at reaction times of 15, 30, 60, 120, 180, 240 and 300 min“, avšak ani v publikácii, ani v hlavnom texte DizP som časovú závislosť konverzie glycerolu a selektivity na 1,2-propándiol nenašiel. Je uvedené len konštatovanie, že za smerodajné na hodnotenie prejavu katalyzátora sa považujú výsledky dosiahnuté po 60 min. Bolo by vhodné, aby autor v prezentácii ku obhajobe DizP grafickú závislosť konverzie glycerolu a selektivity tvorby 1,2-propándiolu od času doplnil.
5. Vzhľadom na zložité reakčné systémy s množstvom reaktívnych medziproduktov predpokladám významnú dezaktiváciu katalyzátorov v procesoch transesterifikácie a hydrogenolýze glycerolu. Nenašiel som však porovnanie z opakovaného použitia katalyzátorov, prípadne, či sa tieto katalyzátory dajú re-aktivovať a ako.
6. V úvodoch k publikáciám II až V je rozsiahla rešerš aj s kvantitatívnymi údajmi o konverzii a selektivite. Je zrejmé, že dizertant dosiahol vynikajúce výsledky, podčiarknuté aj publikovaním výsledkov v kvalitných CC časopisoch. Kvôli prehľadnosti a súhrnnému porovnaniu by však bolo vhodné uviesť: najlepší výsledok z článku alebo patentu, podmienky; a najlepší výsledok dosiahnutý dizertantom. To sa týka všetkých troch študovaných procesov (valorizácia etanolu, transesterifikácia na heterogénnom katalyzátore, hydrogenolýza glycerolu.)

G) Záver:

Veľké množstvo systematickej teoretickej a experimentálnej práce Ing. J. Mücka a finalizovanie výsledkov do kvalitných publikácií vysoko presahuje požiadavky na štandardnú DizP. Vyššie uvedené pripomienky a otázky neznižujú úroveň DizP, sú inšpiráciou na ďalšie pokračovanie výskumu v tejto oblasti.

DizP spĺňa požiadavky kladené na udelenie PhD.

DizP odporúčam k obhajobe a po jej úspešnom priebehu navrhujem udeliť Ing. Jáchymovi Mückovi vedecko-akademickú hodnosť:

„Philosophiae Doctor“ (skratka „PhD“).

V Bratislave 14.07.2023

doc. Ing. Milan Králik, PhD.