

Oponentský posudek doktorské disertační práce

Analysis of the crucial properties of Mg-Al mixed oxides and K-alumina catalysts and their potential in the transesterification of rapeseed oil

Ing. Petr Kutálek

Předložená práce se zabývá vysoce aktuální problematikou zpracování biomasy na hodnotnější produkty pomocí zásaditých katalyzátorů na bázi směsných oxidů Mg-Al a K-aluminy. Práce je odpovědně a detailně vypracovaná, jejím hlavním cílem bylo popsat bazická centra katalyzátoru a jejich stabilitu ve vztahu k transesterifikační reakci včetně objasnění role homogeně katalyzovaných procesů. Práce představuje kombinaci několika experimentálních technik s přípravou katalyzátorů a testováním jejich chování v reakci. Disertace je založena na pěti publikacích vyšlých a dvou zaslaných, vše do mezinárodních impaktovaných časopisů. Výsledky tak již ve své většině prošly náročnou mezinárodní oponenturou. Přestože práce kombinuje několik experimentálních metod (TPD, kalorimetrie, XRD, katalytické testy), odpovídá spíše požadavkům kladeným na aplikovaný výzkum a postrádám v ní bohužel pokus o osvětlení zkoumaných jevů na atomární úrovni, učiněný třeba jen v rámci disertační práce a nikoliv publikací včetně využití moderních spektroskopických metod.

Celkově hodnotím práci pozitivně, je sepsána přehledně, důkladně, dobrou angličtinou a potvrzuje schopnost kandidáta vědecky pracovat a výsledky své práce prezentovat. Schopnost autora vědecky pracovat a prezentovat své výsledky ale především nezpochybnitelně vyplývá z jeho publikační aktivity ve formě spoluautorství sedmi článků v mezinárodních časopisech a aktivní účasti na konferencích.

Přes kladné hodnocení mám následující otázku a poznámky, které však rozhodně nesnižují hodnotu práce autora:

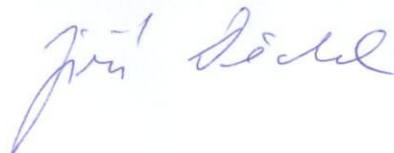
- i) Bylo by možné použít pro charakterizaci zkoumaných systémů a jejich chování UV-Vis a MAS NMR spektroskopie, pro které a jaké možné by bylo možné pomocí těchto metod získat?
- ii) Mechanismus vymývání draslíku ve Fig. 22 („schéma“ by bylo vhodnější) byl převzat z literatury nebo se jedná o vlastní model? A existují nějaké jeho experimentální evidence nebo se jedná jen o spekulaci?
- iii) Použití termínu „potassium leaching, %“ pro popis osy y ve Fig. 22 je zavádějící.
- iv) Ve Fig. 26 chybí popis osy y.

Závěrem konstatuji, že Ing. Petr Kutálek plně prokázal schopnost samostatné tvůrčí vědecké práce a stejně tak schopnost prezentovat dosažené výsledky.

Předložená Disertace vykazuje všechny parametry doktorské disertační práce a doporučuji ji k obhajobě.

Praha 12. září 2014

Mgr. Jiří Dědeček, CSc., DSc.



Oponentský posudok

dizertačnej práce Ing. Petra Kutálka vypracovanej na tému „Analýza kľúčových vlastností Mg-Al směsných oxidů a K-alumina katalyzátorů a jejich potenciál v transesterifikaci řepkového oleje“.

Posudzovaná dizertačná práca sa venuje nielen teoreticky, ale aj prakticky veľmi dôležitým problémom, transesterifikácii repkového oleja metanolom s použitím recyklovateľných heterogénnych katalyzátorov a uskutočnenie tejto reakcie v prietochom reaktore s pevným lôžkom katalyzátora. Takto definované ciele práce sú veľmi náročné z hľadiska vývoja samotných katalyzátorov, kde je ťažiskom vysoká katalytická aktivita, selektivita a životnosť ako aj ich aplikácie v najčastejšie používaných prietochých systémoch, kde sú požiadavky aj na ich mechanickú stabilitu a jednoduchú reaktiváciu. Z výsledkov, ktoré dizertant dosiahol a publikoval vo významných katalytických časopisoch (5 prác + 2 zaslané do tlače v impaktovaných časopisoch a 4 práce v neimpaktovaných časopisoch) resp. prezentoval na medzinárodných podujatiach formou prednášok (10, z toho 4 prednesené osobne) alebo formou posterov (27) možno konštatovať, že nemalou mierou prispel k riešeniu spomínaných problémov. Medzi významné možno zaradiť zistenia, že bez ohľadu na typ použitého katalyzátora z K-alumina typov heterogénnych katalyzátorov sa aktívne draselné častice uvoľňujú pôsobením transesterifikáciou vznikajúceho glycerolu. Prednostne sa uvoľňujú draselné častice vo forme K_2O , pričom K-O-Al častice sú stabilné. Na základe podrobnejšieho štúdia sa navrhol mechanizmus vymývania draslíka glycerolom z katalyzátora. Významné sú aj poznatky dosiahnuté pri štúdiu bázických a katalytických vlastností zmesných Mg-Al oxidov a reakciách uskutočnených v prietochých systémoch.

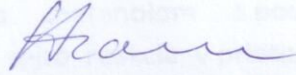
Napriek množstvu experimentov dizertantom spracovaných do zverejnených publikácií, do diskusie počas obhajoby mám nasledovné dotazy:

1. Tab. 19 a Fig. 15. Vplyv pomeru Mg/Al na konverziu esteru ukazuje, že pri najmenšom celkovom množstve bázických centier sa dosahuje najvyššia konverzia esteru. Na str. 78 sa píše, že dôležitá je aj distribúcia bázických centier a zároveň, že transesterifikácia je ovplyvnená aj inými parametrami ako distribúciou bázických centier. Aké to sú? V práci som nenašiel údaje o transesterifikácii použitím podobných katalyzátorov, ale líšiaci sa silou bázických centier. Takéto údaje by poskytli lepší pohľad na vplyv sily bázických centier.
2. V mnohých experimentoch výťažky esterov sa pohybovali okolo 80 %. Z praktického hľadiska je dôležité získať metylestery pomerne „čisté“, neobsahujúce pôvodný olej. Je to možné dosiahnuť aj pri neúplnej konverzii ?

Záver

Dizertačná práca Ing. Petra Kutálka je veľmi dobrým súborom veľkého množstva experimentálnych údajov, vhodne spracovaných do vedeckých publikácií. Získané výsledky sú originálne a prinášajú nové pohľady o procese transesterifikácie repkového oleja použitím heterogénnych katalyzátorov. Práca spĺňa všetky požiadavky kladené na doktorandskú dizertačnú prácu. Dizertačnú prácu odporúčam k obhajobe.

V Bratislave 28.8.2014


Prof. Ing. Milan Hronec, DrSc
STU Bratislava

Oponentský posudek na disertační práci Ing. P. Kutálka

„Analysis of the crucial properties of Mg-Al mixed oxides and K-alumina catalysts and their potential in the transesterification of rapeseed oil“

Předložená disertační práce je zaměřena na detailní studium dvou typů bázičských katalyzátorů, hořečnato-hlinitých směsných oxidů s různým poměrem Mg/Al připravených kalcinací hydrotalcitových prekurzorů při různých teplotách a aluminy modifikované draslíkem. Jako testovací reakce byla použita transesterifikace rostlinných olejů. Zvolené téma je aktuální, heterogenně katalyzovaná transesterifikace rostlinných olejů a živočišných tuků představuje výhodný způsob výroby biopaliv s ohledem na snadnou separaci a znovu využitelnost katalyzátoru.

Práce je napsána v anglickém jazyce a je zpracována na 115 stranách. Obsahuje původní výsledky, zčásti již zveřejněné v 5 článcích v impaktovaných časopisech, 4 článcích v neimpaktovaných periodikách a 4 přednáškách a 7 posterech na odborných konferencích a seminářích.

Práce je standardně členěna na Úvod obsahující velmi pěkně zpracovanou literární rešerši k metodám přípravy zkoumaných katalytických materiálů, vlastní katalytické reakci a metodám použitým pro charakterizaci bázičských katalyzátorů. Úroveň zpracování dokládá přehled autora o studované problematice. Cíle disertace jsou jasně vytyčeny v samostatné kapitole. Následná Experimentální část pečlivě popisuje všechny použité metody, chemikálie a plyny. Výsledková část práce je jasná a přehledná, líbilo se mi shrnutí cílů a dosažených výsledků na začátku a konci každé kapitoly. Zdařilá a přitom experimentálně relativně jednoduchá je série experimentů vedoucí k „odhalení“ komponenty reakční směsi, která způsobuje uvolňování draslíku z nosičových katalyzátorů a následná identifikace aktivních draslíkových částic. Tato část je napsána velmi čtivě a popisuje postupné logicky navazující kroky experimentálních prací, jejichž výsledkem je návrh mechanismu uvolňování draslíku do glycerolu. Klíčové získané poznatky jsou shrnuty v Závěru.

Z celé práce vyzařuje pečlivost autora a schopnost systematickou tvůrčí práci dosáhnout vytyčené cíle. Práce má promyšlenou logickou strukturu a zřetelnou „linii“, je velmi pěkná i po formální stránce.

K práci mám následující poznámky a otázky:

- Která experimentální měření a jejich interpretace jste prováděl konkrétně Vy?
- V obrázku 23 není označena čára A, na kterou je odkaz na začátku str. 102 a v tabulce 26. Test popsany na str. 26 (katalytický experiment ve vsádkovém reaktoru

s katalyzátorem, který byl před tím opakovaně promýván glycerolem) se prováděl již s rozpadajícím se katalyzátorem (obr. 24C)? Jaký to mělo význam?

- Neuvažoval jste použití ve vsádkovém reaktoru spíš katalyzátor ve formě suspenze?
- Proč byly pro katalytické testy použity částice s relativně velkým rozmezí velikosti (3-5 mm)? Aktivita jednotlivých částic se mohla lišit z důvodu různého vlivu vnitřní difúze.
- Zajímalo by mne porovnání výtěžků esteru na Mg-Al směsných oxidech a K/alumina katalyzátorech.
- V seznamu zkratk jsem nenašla vysvětlení zkratky FFA.

Závěr

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

Lucie Obalová

prof. Ing. Lucie Obalová, Ph.D.
Institut environmentálních technologií
VŠB-Technická univerzita Ostrava
17. listopadu 15
708 33 Ostrava - Poruba

Ostrava, 14. 9. 2014