



UNIVERSITAS JAGELLONICA
CRACOVIENSIS

Dr hab. Piotr Kuśtrowski, prof. UJ
Kierownik Zakładu Technologii Chemicznej
Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński
ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków

Kraków, dnia 6 lutego 2015 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Dominiki Czycz
pt. „Konwersja n-parafin na katalizatorach zawierających SBA-15”

Przedłożona do recenzji praca doktorska pt. *Konwersja n-parafin na katalizatorach zawierających SBA-15*, przygotowana w Zakładzie Chemii i Technologii Paliw na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej pod opieką Pani prof. dr hab. inż. Jolanty Grzechowiak-Milewskiej, dotyczy opracowania nowego typu katalizatorów kwasowych przeznaczonych do hydrokonwersji węglowodorów. Doktorantka podjęła się niełatwego zadania syntezy krzemionkowych struktur mezoporowatych podstawianych glinem, które posłużyły docelowo jako nośnik do osadzenia fazy metalicznej (Pt, Ni, Mo), dając dwufunkcyjne katalizatory hydroizomeryzacji i hydrokrakingu n-heptanu oraz n-heksadekanu.

Badania prowadzone w tak zdefiniowanym obszarze wpisują się w nurt poszukiwań będących jednym z podstawowych wyzwań współczesnej technologii chemicznej, związanych z zapewnieniem alternatywnych metod wytwarzania nośników energii. W dobie wyczerpujących się, łatwych do pozyskania zasobów ropy naftowej, produkcja paliw syntetycznych z gazu syntezowego wytwarzanego z innych surowców kopalnych (tj. węgla i gazu ziemnego), czy biomasy staje się szansą na dalszy rozwój cywilizacyjny. Największe światowe koncerny chemiczne, jak Shell, ExxonMobil, Sasol oraz Chevron, uruchomiły już wiele instalacji produkujących ekologicznie czyste paliwa syntetyczne na drodze syntezy Fischera-Tropscha. Choć inwestycje te skoncentrowane są obecnie głównie na obszarze południowej Afryki oraz Półwyspu Arabskiego, można mieć pewność, iż podobne rozwiązania będą intensywnie implementowane w większości państw rozwiniętych gospodarczo. Biorąc pod uwagę opisane trendy można uznać, że prace badawcze zmierzające do wsparcia technologii Fischera-Tropscha o rozwiązania ułatwiające wytwarzanie paliw o określonym składzie, są bardzo aktualne oraz konieczne.

Jednym z procesów, które towarzyszą przeróbce wyższych frakcji węglowodorowych jest hydrokonwersja, która w zależności od warunków reakcyjnych oraz rodzaju użytego katalizatora może prowadzić do wytworzenia większej ilości węglowodorów o łańcuchach rozgałęzionych i/lub krótszych. Standardowe katalizatory zeolitowe, które są stosowane w wielu procesach rafineryjnych, ze względu na ograniczone wielkości kanałów, wydają się nieodpowiednie do projektowania układów, wobec których ma przebiegać konwersja wyżej cząsteczkowych węglowodorów. Alternatywą w tym wypadku pozostaje wybór uporządkowanych, szeroko porowatych materiałów krzemionkowych, które, zgodnie z informacjami przekazanymi przez Autorkę w części wprowadzającej rozprawy, zostały po raz pierwszy opisane na początku lat 70-tych XX w. Prawdziwe zainteresowanie świata naukowego wzbudziły jednak dopiero po opracowaniu materiału MCM-41, zaraportowanym przez badaczy z firmy Mobil w czasopiśmie *Nature* w 1992 r. Czysto krzemionkowe materiały mezoporowate nie są jednak zbyt atrakcyjne z punktu widzenia procesów konwersji węglowodorów biorąc pod uwagę obecność na ich powierzchni jedynie słabo kwasowych ugrupowań silanolowych. Stąd poszukuje się możliwości wbudowywania do szkieletu tych sit atomów innych pierwiastków (np. glinu). Autorka recenzowanej rozprawy podążyła właśnie tą ścieżką, wybierając heksagonalnie uporządkowany materiał mezoporowaty typu SBA-15 jako strukturę bazową poddawaną modyfikacji. Zaletami sita SBA-15 w porównaniu do materiału MCM-41, o analogicznej architekturze porów, jest większa szerokość kanałów, jak również grubość ścian, co przekłada się na łatwiejszą dyfuzję węglowodorów o dłuższych łańcuchach oraz wzmocnioną stabilność termalną i hydrotermalną. Dodatkowo, obecność mikroporowatych łączników mezokanałów rozbudowuje powierzchnię właściwą i może przyczyniać się do lepszej ekspozycji powierzchniowych centrów aktywnych. Nie budzi zatem zaskoczenia fakt, iż sito SBA-15 jest bardzo intensywnie badane w wielu aspektach aplikacyjnych, które Doktorantka przedstawiła syntetycznie w Tabeli 1 na str. 12-14.

Rozprawę doktorską Pani mgr inż. Dominiki Czyż otwiera bardzo obszerny wstęp literaturowy, w którym Autorka, opierając się na 223 materiałach źródłowych zademonstrowanych w Bibliografii, wprowadza czytelnika w zagadnienia stanowiące fundament merytoryczny pracy. Studiując część literaturową przemierzamy zatem starannie przemyślany i ciekawie nakreślony szlak, wychodząc od analizy stanu wiedzy na temat syntezy materiału SBA-15 w jego czysto krzemionkowej formie. Doktorantka dyskutuje uznane w literaturze przedmiotu mechanizmy formowania mezostruktur, jak również wpływ parametrów preparatyki (rodzaju i stężenia surfaktantu oraz źródła krzemu, pH i czynnika odpowiedzialnego za stabilizację odczynu środowiska, temperatury i czasu syntezy, warunków operacji hydrotermalnych oraz dodatku kosurfaktantów) na strukturę tworzonego

sita. Na duże uznanie zasługuje uzupełnienie przez Autorkę tekstu rozprawy o Załącznik 1, w którym zebrano warunki syntezy materiałów SBA-15 opisywanych w literaturze. Ułatwia to poruszanie się po obszernym zbiorze danych literaturowych, które są z natury rzeczy nieuporządkowane i niełatwe do przeanalizowania. Podobny zabieg, Doktorantka zastosowała w odniesieniu do warunków syntezy materiałów Al-SBA-15 oraz warunków reakcji hydrokonwersji n-parafin, czyli zagadnień dyskutowanych w dalszej części wprowadzenia literaturowego, umieszczając na końcu pracy Załączniki 2-4. Na str. 32-39 rozprawy Autorka opisuje możliwość zwiększenia wielkości porów materiału SBA-15 poprzez użycie związków prowadzących do ekspansji miceli formowanych przez surfaktant (np. mezytylenu lub węglowodorów alifatycznych). W tym kontekście pojawia się opis materiału MCF, który Autorka charakteryzuje jako „materiał o strukturze nieuporządkowanej” (p. str. 32, linie 6-7 od dołu i dalsze części pracy, np. str. 130, linia 8 od dołu). Biorąc pod uwagę właściwości sita MCF opisane przez Schmidta-Winkela i in. [*J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 254], oparte na analizie mikrografii TEM oraz izoterm adsorpcji N₂, należy raczej przyjąć, iż jest to materiał o ściśle uporządkowanym systemie kanałów z bimodalnym rozkładem średnic. Zakładając z drugiej strony, iż mezoporowate materiały krzemionkowe posiadają amorficzną budowę ścian, a ich uporządkowanie pochodzi jedynie od systematycznego rozkładu porów, przywołana konkluzja Doktorantki jawi się jako zbyt daleko idący skrót myślowy.

W dalszej części wprowadzenia Autorka przechodzi do omówienia dokonań w zakresie modyfikacji struktury SBA-15 na drodze wprowadzenia glinu, opisując dwie używane w tym celu ścieżki – syntezy bezpośredniej (ang. *direct synthesis*) oraz wtórnej (ang. *post-synthesis modification*). Odnaleźć można tutaj prezentację wpływu odczynu roztworu macierzystego, rodzaju i ilości źródła glinu, dodatku katalizatora hydrolizy prekursora krzemu (anionów F⁻) oraz warunków traktowania hydrotermalnego na strukturę i właściwości tworzonych materiałów Al-SBA-15. Pewien niedosyt pozostawia opis możliwości modyfikacji na drodze syntezy wtórnej. Autorka ograniczyła się w tym wymiarze do prezentacji metod z użyciem AlCl₃, izopropanolanu glinu czy glinianu sodu, pomijając całkowicie aspekt graftingu (np. z użyciem techniki *molecular mesigned dispersion - MDD*), który może z powodzeniem służyć do generowania centrów kwasowych na powierzchni sita SBA-15. Krótki przegląd możliwości wykorzystania materiałów Al-SBA-15 w roli katalizatorów, nośników fazy aktywnej, adsorbentów oraz szablonów strukturotwórczych (omówiony w podrozdziale 2.5, wsparty Tabelą 32) ukazuje w pełni potencjał tego typu materiałów, jak również niszę, którą Autorka starała się wypełnić w ramach zrealizowanego programu badawczego.

Znaczną część wprowadzenia literaturowego Doktorantka poświęciła zagadnieniom związanym z procesem hydrokonwersji n-parafin. Autorka zwróciła szczególną uwagę na

reakcje hydroizomeryzacji i hydrokrakingu jako dogodną metodę uzyskiwania paliw bezsiarkowych na bazie mieszanin wysokocząsteczkowych węglowodorów otrzymywanych metodą Fischera-Tropscha. W pracy omówiono mechanizm wymienionych reakcji, jak również warunki pracy różnych typów katalizatorów dwufunkcyjnych z centrami metalicznymi uformowanymi na podłożu w postaci układu tlenkowego o charakterze kwasowym (np. zeolitach, amorficznych glinokrzemianach, czy glinokrzemofosforanach). W tym kontekście pojawia się również informacja o użyciu materiału zawierającego 0.5% mas. Pt osadzonej na MCM-41 jako katalizatora hydrokonwersji n-heksadekanu. Uzyskane wyniki wskazują na mniejszą aktywność Pt-MCM-41 w porównaniu do analogicznych układów opartych na nośnikach zeolitowych, co wytłumaczono mniejszą kwasowością badanego katalizatora mezoporowatego. Z obserwacji tych wyrasta ważna konkluzja o istotnym wpływie kontroli kwasowości katalizatorów na osnowie Al-SBA-15 na ich aktywność i selektywność w hydrokonwersji n-parafin, co w znacznej mierze ukierunkowało działania podjęte w ramach pracy. Chciałbym zauważyć, że brak posumowania części literaturowej odnoszącej się do stanu wiedzy na temat reakcji hydrokonwersji węglowodorów wprowadza element asymetrii do wstępu (podobne podsumowania umieszczono zarówno po tekście opisującym materiały Si-SBA-15, jak i Al-SBA-15), a z drugiej strony Autorka straciła w ten sposób szansę na sformułowanie, w kluczowym punkcie rozprawy, głównych założeń przyświecających poszukiwaniu właściwej formuły katalizatora.

W ramach prac doświadczalnych Doktorantka zsyntetyzowała szereg materiałów zawierających Al wprowadzony w różnej formie do struktury sita SBA-15. Preparatyka opierała się na wykorzystaniu metody bezpośredniej syntezy. Określono wpływ rodzaju prekursora glinu (izopropanolan glinu lub siarczan glinu), stosunku molowego Si/Al (7 lub 20), temperatury (100 lub 120°C) i czasu (24, 48, 72 lub 96 h) obróbki hydrotermalnej oraz dodatku mezytylenu na właściwości otrzymywanego materiału. Zsyntetyzowane sita posłużyły jako nośnik do osadzenia fazy metalicznej. Na drodze impregnacji wprowadzono Pt, Pt + Mo lub Ni stosując jako prekursory fazy aktywnej H_2PtCl_6 , nanocząstki Pt, $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ oraz $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. W tym miejscu nasuwa się pytanie: jaka musiała być wydajność pojedynczej syntezy nośnika, skoro był on dalej używany na etapie nanoszenia prekursora fazy aktywnej w ilości 25 g? Jeżeli nośnik używany do modyfikacji pochodził ze zmieszania produktów kilku syntez, jakie kryterium użyto przy uznaniu ich za materiały o porównywalnych właściwościach? Należy w tym miejscu zaznaczyć, iż synteza sit SBA-15 o identycznych właściwościach strukturalnych i teksturalnych bywa niekiedy bardzo kłopotliwa.

Doktorantka poddała przygotowane materiały szerokiej charakterystyce fizykochemicznej z użyciem poprawnie dobranych technik pomiarowych. Ten element pracy należy uznać za jeden z jej największych walorów. Autorka określiła zatem: strukturę zsyntetyzowanych materiałów (przy użyciu metod XRD i TEM), ich teksturę (niskotemperaturowa sorpcja azotu), skład chemiczny (AAS) i powierzchniowy (XPS), dyspersję fazy metalicznej (miareczkowanie H_2-O_2), dystrybucję form glinowych (^{27}Al NMR), kwasowość (FTIR dla próbek z preadsorbowaną pirydyną oraz NH_3 -TPD), jak również ich aktywność katalityczną w hydrokonwersji n-heptanu i n-heksadekanu. Za materiały referencyjne posłużyły Doktorantce preparaty uzyskane na bazie komercyjnego nośnika glinokrzemianowego Siral 30 (Sasol, Niemcy). Dyskusję wyników oceniam jako merytorycznie poprawną i konsekwentnie poprowadzoną. Wyraźnie widać dużą dojrzałość Autorki w poruszaniu się po zawitych obszarach badań katalitycznych. Pewien niedosyt daje się odczuć w zakresie omówienia danych wynikających z charakterystyki strukturalnej i teksturalnej nośników Al-SBA-15. Dyskusja ta mogła zostać mocniej osadzona w relacji do zawartości i dystrybucji form glinowych, które są jednymi z najistotniejszych czynników determinujących strukturę i porowatość otrzymywanych układów. Do podobnej refleksji skłania część pracy odnosząca się do prezentacji wyników badań kwasowości. Wyraźnie brakuje w tekście odniesienia liczby i mocy centrów kwasowych obecnych w badanych materiałach do zawartości i dystrybucji form glinowych. Czy Autorka obserwowała jakieś korelacje w tym zakresie?

W opinii recenzenta najważniejsze, a zarazem oryginalne wnioski, które można sformułować na podstawie analizy przedstawionych wyników, są następujące:

- wzrost temperatury i czasu traktowania hydrotermalnego prowadzi w materiałach Al-SBA-15 do zwiększenia średnic mezoporów przy równoczesnym zaniku mikroporowatości;
- zmniejszanie stosunku molowego Si/Al w katalizatorach Al-SBA-15 zawierających 1% mas. Pt uzyskanych z izopropanolanu glinu skutkuje wzrostem stężenia i mocy centrów kwasowych Broensteda;
- aktywność katalizatorów Pt(1% mas.)-Al-SBA-15 w reakcji hydrogenolizy zależy od metody preparatyki, w przypadku hydroizomeryzacji nie obserwuje się tak mocnej korelacji;
- rodzaj prekursora Pt ma wpływ na selektywność hydrokonwersji n-heptanu do izoheptanu, użycie nanocząstek Pt podnosi znacząco tę selektywność wskutek zahamowania reakcji dehydrocyklizacji;

- o katalizatory Pt i Ni na osnowie Al-SBA-15 odznaczają się większą aktywnością w hydrokonwersji n-heksadekanu w porównaniu do materiałów referencyjnych na bazie Siralu 30 przy mniejszym udziale produktów hydrogenolizy;
- o wprowadzenie Mo do katalizatorów Al-SBA-15 zawierających Pt prowadzi do wzrostu wydajności produktów hydroizomeryzacji n-parafin.

Praca jest napisana dojrzałym językiem naukowym z wykorzystaniem starannie dobranej szaty graficznej. W tekście można napotkać jedynie nieliczne błędy edytorskie. Doszukałem się ponadto kilku wyrażen, które pojawiły się zapewne przez nieuwagę przy składaniu tak obszernego dzieła. Na str. 5 układ „SO₄/ZrO₂” został nazwany mieszaniną tlenków, podczas gdy bardziej poprawna forma to „sulfonowany tlenek cyrkonu”. Na str. 24 Autorka pisze o „mikroporowatych korkach blokujących kanał mezoporu”. W moim najgłębszym przekonaniu słowo „kanał” jest synonimem słowa „por” w odniesieniu do materiałów porowatych, stąd wyrażenie „kanał mezoporu” jest całkowicie niezrozumiałe. Wydaje się, że ujęcie powyższej frazy jako „mikroporowatych cząstek SiO₂ blokujących całkowicie bądź częściowo mezopory” byłoby bardziej poprawne. W przypisie [143] błędnie podano rok wydania pracy. Poprawna, polska nazwa związku, o którym mowa na str. 73 to „nitrozoamina”. W przypadku wyników badań NH₃-TPD używane jest raczej pojęcie „profilu” niż „termogramu” (np. podpis pod Rys. 49 na str. 107). Na str. 139 użyto sformułowania „cząsteczki platyny” (powinno być „cząstki platyny”).

Te nieliczne uwagi zgłoszone przez niżej podpisanego czytelnika rozprawy w żaden sposób nie deprecjonują jej wartości naukowej. Pracę przygotowaną przez Panią mgr inż. Dominikę Czycz oceniam bardzo wysoko. Zebrane przez Autorkę wyniki wnoszą znaczący wkład w poznanie możliwości użycia katalizatorów na osnowie modyfikowanych, mezoporowatych sit krzemionkowych w procesach hydrokonwersji n-parafin. Na uznanie zasługuje również dorobek naukowy Autorki, nierozdzielnie związany z tematyką przedłożonej pracy. Pani mgr inż. Dominika Czycz jest współautorką 4 opublikowanych prac, z których 3 ukazały się w periodykach z tzw. listy filadelfijskiej, 1 manuskryptu wysłanego do recenzji oraz 8 wystąpień konferencyjnych.

Biorąc pod uwagę wszystkie opisane powyżej przyczynki stwierdzam, że przedstawiona przez Panią mgr inż. Dominikę Czycz praca doktorska pt. *Konwersja n-parafin na katalizatorach zawierających SBA-15* spełnia wymagania stawiane przez Ustawę o stopniach naukowych i tytule naukowym. Stawiam zatem wniosek o dopuszczenie Autorki do dalszych etapów przewodu doktorskiego oraz uznanie przygotowanej rozprawy za wyróżniającą.


Piotr Kuśtrowski