



Poznań, 30.01.2015

**RECENZJA
PRACY DOKTORSKIEJ**

Mgr inż. Dominiki Czycz

pt.

„Konwersja n-parafin na katalizatorach zawierających SBA-15 ”

Recenzowana praca doktorska mgr inż. Dominiki Czycz została wykonana pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Jolanty R. Grzechowiak-Milewskiej w Zakładzie Chemii i Technologii Paliw Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej. Zgodnie z tytułem pracy Autorka zajmowała się katalizatorami bazującymi na uporządkowanych mezopoorowatych materiałach typu SBA-15, które modyfikowała w kierunku uzyskania kontaktów efektywnych w procesach izomeryzacji wybranych n-parafin (n-C₁₆ i n-C₇). Modyfikacja miała na celu uzyskanie katalizatorów zawierających centra kwasowe o średniej mocy (AlSBA-15 jako nośnik) i centra metaliczne (Pt, Mo, Ni). Praca obejmuje otrzymanie katalizatorów, w tym szczegółowe badania wpływu warunków preparatyki nośników oraz ich modyfikacji metalami na właściwości otrzymanych materiałów oraz badania aktywności i selektywności otrzymanych katalizatorów w procesach izomeryzacji n-parafin.

Hydroizomeryzacja n-parafin jest bardzo ważnym procesem stosowanym w przemyśle naftowym, a katalizatory w niej używane powinny mieć takie centra aktywne, które zminimalizują proces krakingu wtórnego podnosząc selektywność do produktów hydroizomeryzacji. Wciąż prowadzi się na świecie prace w kierunku opracowywania nowych katalizatorów hydroizomeryzacji n-parafin bądź ulepszania katalizatorów już pracujących w przemyśle naftowym. W tym kontekście jasnym jest, że tematyka badawcza Pani mgr inż. Dominiki Czycz lokuje się w aktualnych światowych trendach badań katalitycznych.

Praca doktorska Pani Czycz jest zawarta na 217 stronach. Na podkreślenie zasługuje logiczny układ treści pracy zarówno w części literaturowej jak i badawczej. Niestety nie zostały zachowane właściwe proporcje pomiędzy tymi częściami (zwyczajowo 1/3 : 2/3). Część literaturowa jest zbyt obszerna. Obejmuje ona 100 stron (nie licząc załączników), podczas gdy część doświadczalna mieści się na 95 stronach. Przerost części literaturowej nad doświadczalną można też wyrazić liczbą tabel i rysunków: 38 tabel i 51 rysunków w części literaturowej oraz 30 tabel i 44 rysunków w części doświadczalnej. Oznacza to szersze omówienie wyników badań w cytowanych publikacjach niż badań własnych. Rozumiem trudność Autorki pracy w skróceniu części literaturowej, która jest znakomitym przeglądem



literaturowym w zakresie preparatyki materiałów SiSBA-15 i AISBA-15 oraz hydrokonwersji n-parafin na katalizatorach dwufunkcyjnych. Niemniej jednak zadaniem autora opracowań naukowych jest wybór stopnia szczegółowości opisów i materiałów wybranych do studium wskazanych tematów. Kontynuując opis zawartości recenzowanej pracy doktorskiej chcę podkreślić bardzo dużą liczbę publikacji cytowanych przez Autorkę (244 pozycje), oraz bardzo przydatny dla czytelnika wykaz skrótów i akronimów. Szkoda, że Autorka nie podaje swojego dorobku naukowego na końcu pracy, co jest częstym zwyczajem w pracach doktorskich, ale nie jest wymogiem.

TEZY, ZAŁOŻENIA I CEL PRACY

Po dobrze napisanym wstępie bardzo jasno wprowadzającym w tematykę pracy doktorskiej, Autorka definiuje tezy i założenia pracy oraz cel pracy. Przedstawia i uzasadnia podjęte problemy badawcze i na tym tle kreśli tezy pracy. Prezentacja tez jest czytelna i bardzo dobrze oparta na analizie danych literaturowych.

Rozdział przedstawiający cel pracy w dużym stopniu jest jej streszczeniem, w którym Autorka prezentuje etapy pracy i przy niektórych z nich prezentuje cele.

CZĘŚĆ LITERATUROWA

Część literaturowa zawiera przegląd imponującej liczby prac dotyczących wszystkich aspektów prowadzonych przez Doktorantkę badań i czasami ich krytyczną analizę. Przegląd ten obejmuje trzy grupy zagadnień: i) wpływ warunków syntezy na właściwości SiSBA-15; ii) wpływ warunków wprowadzania glinu na właściwości AISBA-15 oraz iii) hydrokonwersję węglowodorów n-parafinowych na katalizatorach dwufunkcyjnych. Opis tych zagadnień poprzedzony jest zawsze bardzo ładnie napisanym wprowadzeniem i kończy się podsumowaniem. Przykładowo w rozdziale dotyczącym syntez SiSBA-15 Autorka we wstępie przedstawia interesującą historię odkryć mezoporowatych krzemionkowych sit molekularnych z przejściem do wskazania potencjalnych zastosowań tych materiałów zebranych w obszernej tabeli. Jestem pełna uznania dla przeglądu syntez krzemionkowych materiałów SBA-15 i szczegółowej analizy wpływu poszczególnych parametrów na jakość i właściwości otrzymanego finalnego materiału. Podobnie szczegółowo omawiany jest wpływ warunków wprowadzania glinu na właściwości AISBA-15. W tym rozdziale zapewne bardzo cenna jest tabela 30 – zbiorcza, pokazująca przegląd warunków aluminacji posyntezy i właściwości uzyskanych materiałów. Umieszczenie takiej tabeli powinno skutkować ograniczeniem szczegółów w opisach poprzedzających tabelę. Takie podejście, nie tylko w tym rozdziale, pozwoliłoby na skrócenie części literaturowej.



W trzecim rozdziale Doktorantka dokonuje przeglądu literatury dotyczącej hydrokonwersji n-parafin na katalizatorach bimetalicznych. Literatura w tym zakresie jest bardzo obszerna a jej wybór wymaga sporej wiedzy i doświadczenia w zakresie badań katalitycznych. Pani Czyż poradziła sobie z tym zagadnieniem bardzo dobrze. Dokonała przeglądu literaturowego pod kątem prezentowanych mechanizmów reakcji i stosowanych katalizatorów mając na uwadze odniesienie do badań własnych.

W mojej opinii część literaturowa recenzowanej pracy świadczy o dojrzałości naukowej młodej badaczki, która nie przyjmuje bezkrytycznie wszystkich opisów literaturowych, potrafi je analizować i oceniać. Jest ona napisana bardzo ładnym językiem, poprawną polszczyzną i zawiera bardzo nieliczne usterki (tzw. literówki). Czytelne ilustracje zaczerpnięte z literatury ułatwiają czytelnikowi śledzenie i zrozumienie opisu.

Do tej części pracy mam kilka zastrzeżeń. Autorka nie uniknęła pewnych „potknięć”, błędów czy sformułowań polemicznych, które poniżej wymieniam.

- Kalcynacja musi odbywać się w obecności tlenu (to wynika z definicji kalcynacji; polimer musi być wypalony) a nie w obecności azotu (uwaga do zapisu na str. 39).
- Al-OH nie jest centrum kwasowym Lewisa (uwaga do zapisu na str. 45).
- W opisie dotyczącym usuwania kopolimeru (str. 39 – 41) przydałoby się odniesienie do skuteczności usunięcia polimeru przy zastosowaniu opisanych metod.
- Rys. 24 – podawanie stężenia centrów kwasowych w jednostkach umownych jest nieporozumieniem. Z przedstawionych wykresów wynika, że zeolit USY (znany jako silnie kwasowy) ma zbliżone stężenie BAS + LAS do krzemionki. To wymaga komentarza i krytycznego podejścia Autorki do wyników opisanych w cytowanej publikacji.
- Str. 66 – błędne odniesienie do rys. 6 zamiast do rys. 25.
- Strony 65 i 66 są zdublowane.
- Str. 71, tabela 31 – analiza konwersji kumenu na katalizatorach AISBA-15 i HZSM-5 przy zastosowaniu takich samych naważek katalizatora wymaga komentarza dotyczącego wpływu znacznego skrócenia czasu kontaktu w przypadku HZSM-5 (objętość katalizatora zeolitowego jest ok. 2/3 mniejsza niż materiału mezoporowatego).
- Promocja stosowania tańszego prekursora krzemu, krzemianu sodu, powinna być zaopatrzona komentarzem dotyczącym skutków jego użycia w postaci wprowadzenia jonów sodu do katalizatora (ma to oczywiście znaczenie dla właściwości katalitycznych materiału).



- Określenia: ilość moli (np. str. 89), ilość centrów (np. str. 90, 95), ilość atomów (np. str. 85, 86, 95) – powinny być zastąpione odpowiednio „liczbą”.

Podsumowując ocenę części literaturowej stwierdzam, iż pomimo wyżej wymienionych uchybień **jest ona wysokiej jakości opracowaniem naukowym, a Doktorantka wykazała w niej, że zdobyła kompetencje badacza naukowego, bowiem stara się wnikliwie analizować dane literaturowe, potrafi kojarzyć fakty, logicznie je wiązać i wyciągać wnioski.**

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Ta część obejmuje dwa podrozdziały, metodykę oraz wyniki i dyskusję. Wnioski są wyodrębnione osobnym rozdziałem, ale są oczywiście integralnie związane z częścią doświadczalną i dlatego omówię je w tej części mojej recenzji.

Metodyka zawiera opisy warunków prowadzonych eksperymentów, a także dane literaturowe przybliżające sposoby i możliwości interpretacji wyników badań uzyskanych przy zastosowaniu określonej metody. Te ostatnie są bardzo cenne bowiem pokazują z jakich źródeł literaturowych Doktorantka korzystała przy analizie wyników badań własnych. Rozdział dotyczący metodyki badań jest napisany z niejednorodnym stopniem uszczegółowienia. Warunki badań własnych należy opisywać szczegółowo na tyle, aby czytelnik mógł wyrobić sobie zdanie na temat jakości prowadzonych eksperymentów. W paru miejscach tej szczegółowości zabrakło. Mam na myśli podrozdział 1.2.5. (XRF), w którym należało podać sposób przygotowania krzywych wzorcowych dla analizy zawartości poszczególnych metali; podrozdział 1.2.8., w którym nie podano z jakich źródeł literaturowych zaczerpnięto współczynniki ekstynkcji (wiadomo, że wartości tych współczynników różnią się znacznie w zależności od publikacji); podrozdział 1.2.10., w którym zabrakło opisu metody oznaczania zużycia tlenu w procesie miareczkowania.

W tej części pracy można znaleźć pewne nieścisłości lub niedociągnięcia.

- Nie podano w jakich laboratoriach/pracowniach przeprowadzono pomiary, które były wykonywane na zlecenie.
- Nie rozumiem dlaczego w symbolice katalizatorów (tabela 1) w przypadku pierwszych sześciu próbek w nawiasach umieszczono liczby określające stosunek czasu reakcji do temperatury reakcji, a w symbolach pozostałych katalizatorów prezentowany jest stosunek odwrotny, czyli temperatury reakcji do czasu.
- Parametry syntezy nośnika 7IP(120/24) przedstawianego w tabeli 2 nie są opisane w tabeli 1.



- W podpisach pod rysunkami 1 i 6 brak objaśnień dla prezentowanych krzywych a), b).

Ocenę opisu i dyskusji wyników badań zacznę od pochwały metodologii badań naukowych przeprowadzonych w ramach recenzowanej pracy doktorskiej. Celem tych badań było opracowanie formuły katalizatorów bazujących na nośniku AISBA-15 odznaczających się wysoką aktywnością w hydrokonwersji wybranych n-parafin ($n\text{-C}_{16}$ i $n\text{-C}_7$) i dużą selektywnością do produktów izomeryzacji. Autorka najpierw skupiła się na doborze warunków syntezy materiału AISBA-15 przy użyciu izopropanolanu glinu jako prekursora Al. Zastosowane przez nią parametry syntezy wynikały z głębokiej analizy danych literaturowych w tym zakresie i własnej modyfikacji warunków (mam na myśli zastosowanie regulacji $\text{pH}=1,8$ syntezy nie prowadzone w syntezach opisanych w literaturze). Doktorantka następnie wytypowała najlepsze warunki obróbki hydrotermalnej, które zastosowała przy syntezie AISBA-15 z wykorzystaniem innego prekursora glinu, siarczanu glinu. Otrzymane nośniki, zarówno te przygotowane z izopropanolanu jak i siarczanu glinu, różniły się zawartością glinu ($\text{Si}/\text{Al} = 7$ i 20). Zostały one poddane modyfikacji platyną w dwojaki sposób, poprzez impregnację nanocząstkami Pt i impregnację wodnym roztworem H_2PtCl_6 . Po szczegółowej charakterystyce struktury i właściwości powierzchniowych, w tym katalitycznych, Autorka pracy wytypowała do dalszych badań nośnik 7IP (tj. AISBA-15 otrzymany z izopropanolanu glinu i o stosunku $\text{Si}/\text{Al}=7$). Dalsze badania dotyczyły modyfikacji tego nośnika solą niklu oraz modyfikacji dwustopniowej, najpierw solą molibdenu i potem prekursorem platyny. Tak otrzymane materiały poddała szczegółowej charakterystyce i zastosowała w reakcjach hydrokonwersji n-parafin porównując uzyskane wyniki z wynikami otrzymanymi na katalizatorach odniesienia bazujących na glinokrzemianie modyfikowanym w identyczny sposób jak nośnik 7IP. W przedstawionym powyżej podejściu do rozwiązania postawionego problemu widać ciąg logicznych działań, który zasługuje na uznanie.

W dyskusji wpływu warunków/parametrów preparatyki na właściwości otrzymanych nośników AISBA-15 bardzo cenne jest ciągle odnoszenie się do danych literaturowych i wykazywanie stosowania podobnych lub odmiennych warunków syntezy oraz ich wpływu na parametry strukturalne materiałów uzyskanych przez Doktorantkę. Pani Czycz dążyła do otrzymania materiałów uporządkowanych heksagonalnie o stosunkowo dużej średnicy porów i małej zawartości mikroporów. Dlatego charakteryzując otrzymane materiały skupiała się głównie na tych parametrach strukturalnych. Niektóre rezultaty badań nie są zaskoczeniem, jak np. otrzymanie struktury pianek komórkowych MCF po zastosowaniu TMB podczas syntezy materiału. Ciekawe rezultaty uzyskano w zakresie wysokiego stopnia uporządkowania materiału przy zastosowaniu siarczanu glinu w czasie syntezy AISBA-15. Autorka przeprowadziła bardzo dobrą dyskusję (str. 133) przyczyn różnic w stopniu uporządkowania materiału przez nią otrzymanego i tego opisanego w literaturze (praca Vinu,



cytat 125). Interesująca jest również sugestia negatywnego wpływu jonów SO_4^{2-} i HSO_4^{2-} na efektywność wprowadzenia glinu do struktury SBA-15 (str. 135).

Począwszy od omawiania katalizatorów platynowych poprzez niklowe do platynowo-molibdenowych oprócz charakterystyki struktury materiałów Doktorantka przeprowadziła wnikliwą analizę kwasowości powierzchni dwoma metodami (TPD amoniaku i adsorpcja/desorpcja pirydyny połączona z badaniami FTIR) oraz dyspersji metali w celu oznaczenia stosunku funkcji metalicznej do kwasowej istotnego dla aktywności i selektywności w procesie hydrokonwersji n-parafin. Autorka oznaczyła zarówno liczbę jak i moc centrów kwasowych i dyskutuje ich wpływ na rezultaty testów katalitycznych. Do tej części badań mam pewne uwagi krytyczne i polemiczne, które wymienię w części dotyczącej polemiki z przedstawionymi wynikami lub dyskusją wyników badań, którą zamieszczam poniżej. W kontekście stężenia i mocy centrów kwasowych Lewisa Autorka przeprowadziła ciekawą analizę zawartości stechiometrycznego i niestechiometrycznego tlenku niklu w wycieczkach katalizatorów. Również wysoko oceniam dyskusję różnic w dyspersji metali na dwóch różnych nośnikach, AISBA-15 i glinokrzemianie (str. 155/156).

Dla katalizatorów zawierających nikiel oraz molibden z platyną Doktorantka przeprowadziła dodatkową charakterystykę za pomocą XPS. Dyskusję wyników badań XPS oceniam bardzo wysoko. Wyniki tych badań pozwoliły Autorce na określenie otoczenia chemicznego atomów Pt, Ni i Mo oraz oddziaływań metali z powierzchnią nośnika i między atomami metali. Wnioski z tych badań okazały się bardzo pomocne przy analizie wyników testów katalitycznych.

W analizie testów katalitycznych reakcji hydrokonwersji n-parafin Autorka rozważa nie tylko pożądany kierunek reakcji, hydroizomeryzację, ale też hydrokraking i hydrogenolizę, a w przypadku reakcji n-C₇ też dehydrocyklizację. W oparciu o dane literaturowe i wyniki charakterystyki stosowanych przez nią katalizatorów kompetentnie dyskutuje wpływ rozmiaru cząstek platyny na szybkość reakcji dehydrocyklizacji i hydrogenolizy. Wysoko cenię również dyskusję wpływu zawartości Mo na właściwości katalityczne bimetalicznych katalizatorów PtMo osadzonych na dwóch różnych nośnikach, AISBA-15 i glinokrzemianie.

Wnioski końcowe są napisane przejrzysto, zgodnie z logiczną sekwencją prowadzonych badań i w pewnej części podsumowują najważniejsze osiągnięcia pracy.

Dla mnie **niewątpliwie najważniejszym osiągnięciem recenzowanej pracy doktorskiej jest wytypowanie katalizatora platynowo (0.5% wag.) – molibdenowego (8% wag.) osadzonego na AISBA-15 (7IP) aktywnego w hydrokonwersji n-C₁₆ i selektywnego do produktów izomeryzacji oraz katalizatora platynowego (1% wag.) osadzonego na tym samym nośniku aktywnego w hydrokonwersji n-C₇ i selektywnego do produktów**



izomeryzacji. Wagą tego osiągnięcia jest dokładne wyjaśnienie przyczyn, dla których wytypowane katalizatory odznaczają się pożądanymi właściwościami katalitycznymi.

Z pełnym uznaniem oceniam przeprowadzoną dyskusję wyników badań, która świadczy o dojrzałości badawczej Doktorantki, chociaż z niektórymi jej elementami chcę polemizować. Poniżej prezentuję moje uwagi polemiczne i pytania do Doktorantki.

- Autorka pisze (str. 129), że do kolejnych badań wytypowano syntezę prowadzoną przez 24 h i w temperaturze 120 °C. Tymczasem badania wpływu czasu syntezy prowadzono w 100 °C (Tabela 3) i wykazano, że większe uporządkowanie struktury uzyskano po czasie 48 h. Czym kierowała się Doktorantka wybierając wskazane warunki syntezy? Dlaczego nie wybrano np. 71IP(100/72), który ma dobre uporządkowanie i do tego brak mikroporów?
- Ocena mocy centrów kwasowych jest dokonana na podstawie stosunku absorbancji pasma IR pochodzącego od drgań w pirydynie koordynacyjnie związanej z centrum Lewisa (LAS) lub jonie pirydyniowym utworzonym na centrum Brønsteda (BAS) po odpompowaniu zaadsorbowanej pirydyny w temperaturze 200 i 300 °C (A_{300} / A_{200}). Jest to oczywiście tylko przybliżone określenie mocy kwasowej na podstawie szybkości desorpcji w określonych warunkach. Nie wolno pisać wartości liczbowych wynikających z tego stosunku jako wartości mocy kwasowej, co w wielu miejscach pracy Doktorantka czyni (np. str. 140, 146, 160). Wartością liczbową mocy centrów kwasowych jest wartość pK_a . Moje zastrzeżenia budzi także dokładność wyznaczenia wspomnianego stosunku absorbancji w przypadku widm, na których nie widać wyraźnie zaznaczonego pasma od jonu pirydyniowego po odpompowaniu w 300 °C.
- Chciałabym także dowiedzieć się czy był rozważany wpływ dodatku lepszca na właściwości kwasowe wyciątek. Czy wiadomo jaką kwasowość prezentowało lepszcze?
- Na str. 146 Autorka rozważa wpływ natury metalu (Pt vs Ni) na stężenie BAS. A może istotne znaczenie ma rodzaj prekursora metalu? W przypadku platyny jest nim kwas chloroplatynowy i jak każdy kwas sprzyja generowaniu BAS.
- Mam wątpliwości odnośnie sugestii, że zmniejszenie aktywności katalizatora może wynikać z mniejszej stabilności nośnika 7S w warunkach reakcji. Nie ma w pracy wyników badań katalizatorów po reakcji. Wobec tego na jakiej podstawie sugeruje się mniejszą stabilność tego nośnika w warunkach reakcji?
- Autorka prowadzi bardzo interesującą dyskusję wpływu dyspersji platyny na selektywność prowadzonych reakcji katalitycznych. Ogromnie ważne w tej dyskusji byłoby odniesienie do rozkładu rozmiaru cząstek platyny (PSD), a nie tylko odniesienie do rozrzutu wielkości tych cząstek.



Recenzowana praca jest napisana bardzo starannie a Autorka bardzo skrupulatnie opisuje obserwowane zjawiska, wyciąga trafne konkluzje i kompetentnie je dyskutuje. Jednakże nie uniknęła pewnych potknięć/niedociągnięć od strony formalnej, które z obowiązku recenzentki muszę wymienić.

- Str. 133 – „...zwiększenie objętości mikroporów (z 0,09 do 0,06 cm³g⁻¹)”. Wartości w nawiasie wskazują na zmniejszenie objętości.
- Na rys. 20, 24, 25 i 35 brak objaśnienia co oznaczają temperatury przy widmach FTIR.
- Str. 156 – źle wpisano wartości w szeregu stężenia centrów kwasowych.
- Str. 157 – na dole urwane zdanie.
- Str. 158 i 159 – wklejono dwa identyczne rysunki (rys. 34).

PODSUMOWANIE RECENZJI

Jest oczywiste, że praca doktorska często nie wyjaśnia wszystkich aspektów i nie odpowiada na wszystkie pytania. Moje uwagi polemiczne mają wskazać na dodatkowe elementy, które warto rozważyć. Jestem jednak przekonana co do słuszności większości wniosków wyciągniętych przez Doktorantkę. Należy podkreślić, że praca doktorska mgr inż. Dominiki Czycz w dużym stopniu porządkuje wiedzę na temat syntezy i modyfikacji mezoporowatych sit molekularnych typu SBA-15, a jej największym walorem jest wskazanie na ważne czynniki wpływające na efektywność katalizatorów w procesie hydrokonwersji n-parafin w kierunku produktów izomeryzacji. Może ona także stanowić rodzaj przewodnika dla tych, którzy konstruują katalizatory metaliczne i bimetaliczne dla celów zastosowania w reakcjach wymagających obecności zarówno centrów kwasowych jak i metalicznych.

Podsumowując ocenę pracy doktorskiej mgr inż. Dominiki Czycz stwierdzam, że spełnia ona warunki określone w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki. Recenzowana rozprawa reprezentuje wysoki poziom naukowy, zawiera elementy nowości naukowej, jest napisana poprawnym językiem i świadczy o tym, że Doktorantka posiada wiedzę i umiejętności, którymi powinien charakteryzować się doktor. Wobec powyższego wnioskuję o dopuszczenie jej do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Ponadto, biorąc pod uwagę wysoką wartość merytoryczną recenzowanej rozprawy doktorskiej wnoszę o jej wyróżnienie.


Prof. dr hab. Maria Ziólek