



UNIwersytet im. Adama Mickiewicza w POZNANIU

WYDZIAŁ CHEMII

---

Prof. dr hab. Krystyna Nowińska

Grunwaldzka 6

60-780 Poznań

tel. (48 61) 8291 470

fax: (48 61) 829 1555

e-mail: krysnow@amu.edu.pl

**OCENA PRACY DOKTORSKIEJ ZATYTUŁOWANEJ  
„MEZOPOROWATE KATALIZATORY REAKCJI HYDRODECYKLIZACJI  
I IZOMERYZACJI WĘGLOWODORÓW.”**

przedstawionej przez

**Mgr KAROLINĘ GRZESZCZAK**

Przedstawiona do recenzji praca podejmuje obszerne badania nad syntezą materiałów mezoporowatych z zamiarem zastosowania ich jako nośników metali wykorzystywanych w katalizowaniu reakcji hydrodecyklizacji i izomeryzacji węglowodorów. Wyznaczając sobie jako cel pracy doktorskiej opracowanie mezoporowatego katalizatora przetwarzania węglowodorów Autorka kierowała się aktualnymi potrzebami przemysłu przetwarzającego ropę naftową, który stoi przed koniecznością przetwarzania ciężkich frakcji ropy naftowej jak również wysokocząsteczkowych produktów syntezy Fischera-Tropscha. Przetwarzanie tych wielkocząsteczkowych reagentów wiąże się z koniecznością stosowania katalizatorów, których struktura porowata pozwoli na swobodną dyfuzję reagentów i produktów. Konieczność ta wyjaśnia zainteresowanie materiałami mezoporowatymi, które charakteryzują się obecnością porów o średnicy od 2 do 50 nm w przeciwieństwie do zeolitów, których średnice porów zwykle nie przekraczają 1 nm. Materiały mezoporowate należą do rodziny sit molekularnych, ale w przeciwieństwie do zeolitów nie znalazły jak dotąd znaczącego zastosowania w przemyśle ze względu, między innymi, na niższą niż w zeolitach kwasowość form wodorowych, jak również wysokie koszty wytwarzania. Sita molekularne stanowią bardzo liczną i niezwykle ważną grupę materiałów obejmującą zarówno układy czysto nieorganiczne, struktury, które powstają z udziałem organicznych środków porotwórczych, usuwanych w końcowej fazie syntezy, jak również mieszane układy nieorganiczno-organiczne. Obiektem badań była grupa nieorganicznych materiałów mezoporowatych, głównie glinowo-krzemowych, które stosowane były jako nośniki katalizatorów metalicznych

(głównie platyny), wykorzystywanych w tytułowych reakcjach hydrokonwersji węglowodorów.

Praca została przygotowana na Wydziale Chemii Politechniki Wrocławskiej pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Jolanty Grzechowiak-Milewskiej i nawiązuje do wieloletnich i owocnych tradycji tej grupy badawczej, której zainteresowania koncentrują się na poszukiwaniu, syntezie i badaniach katalizatorów o zastosowaniu przemysłowym, w tym również materiałów mezoporowatych o różnej strukturze.

Autorka przedstawiła bardzo obszerną pracę, a interpretację wyników oparła na obszernie cytowanej literaturze przedmiotu. Autorka cytuje 300 pozycji literaturowych, które wykorzystuje zarówno w celu przedstawienia aktualnego stanu wiedzy w badanej problematyce, jak i do dyskusji uzyskanych wyników.

Część literaturowa pracy jest obszerna. W pierwszej części Autorka prezentuje wybrane zagadnienia dotyczące syntezy materiałów mezoporowatych, przy czym najwięcej miejsca poświęcono materiałom typu SBA. Na przykładzie tych materiałów, Autorka przedstawia wpływ szeregu parametrów prowadzenia syntezy takich jak struktura oraz natura chemiczna użytych surfaktantów, wpływ temperatury i pH syntezy, a także metody usuwania czynnika porotwórczego na morfologię i teksturę otrzymanych materiałów. Zaprezentowana została również dyskusja nad mechanizmem powstawania mezoporowatych materiałów krzemionkowych w oparciu o liczne dane literaturowe.

Nawiązując do głównego celu pracy, czyli przeróbki ciężkich frakcji węglowodorowych z udziałem wodoru, w kolejnym rozdziale Autorka wprowadza czytelnika w problemy technologii produkcji komponentów olejów napędowych, wskazując liczne zalety produktów uzyskiwanych w wyniku przetwarzania wysokocząsteczkowych wosków uzyskanych w reakcji Fishera-Tropscha w porównaniu do przetwarzania wysokowrzących frakcji ropy naftowej. W ciekawy sposób prezentuje także katalizatory stosowane w procesach przetwarzania węglowodorów, wskazując metody ich przygotowania, wpływ parametrów syntezy katalizatorów na ich właściwości, jak również możliwości modyfikowania tych właściwości. W procesie hydrokonwersji węglowodorów obecnych zarówno we frakcjach ropy naftowej jak i paliwie syntetycznym zachodzi szereg bardzo skomplikowanych reakcji. Aby w miarę jasno omówić zarówno mechanizmy zachodzących reakcji jak i wpływ różnych czynników na poszczególne grupy reakcji, Autorka podzieliła rozdział poświęcony tym problemom na dwie części omawiając oddzielnie procesy uwodornienia węglowodorów aromatycznych i hydrodecyklizacji naftenów oraz procesy hydroizomeryzacji i hydrokrakingu n-alkanów. Dyskutując mechanizmy reakcji uwodornienia i hydrodecyklizacji wskazuje, w jaki sposób centra kwasowe, metaliczne, a także obecność



obydwu tych funkcji wpływa na skomplikowane przemiany węglowodorów. Wpływ składu katalizatorów (rodzaj metalu, katalizatory monometaliczne i bimetaliczne zawierające różne metale i w różnej proporcji osadzone na nośnikach o różnej porowatości i kwasowości) na aktywność i selektywność do poszczególnych produktów w reakcji uwodornienia i hydrodecyklizacji omówione zostały szczegółowo w rozdziale 4.2. Autorka prezentuje szereg prac dotyczących tego problemu, podając wiele szczegółowych danych i bardzo pomocnym jest podsumowanie porządkujące rezultaty cytowanych publikacji.

Omawiając procesy hydroizomeryzacji i hydrokrakingu Autorka przedstawiła prezentowane w literaturze mechanizmy tych reakcji, wskazując warunki, które faworyzują przebieg każdego z tych procesów. W kolejnej części zaprezentowała wpływ stosowanych metali (Pt, Pd, Ni, W) w układach mono i bi-metalicznych, ich koncentracji i dyspersji, jak również wpływ natury nośnika, jego kwasowości oraz średnicy porów na aktywność w reakcji hydrokonwersji węglowodorów parafinowych, a także na selektywność w kierunku izomeryzacji, hydrokrakingu lub hydrogenolizy. Analiza doniesień literaturowych dostarczyła też Autorce argumentów ułatwiających wybór nośników dla układów metalicznych stosowanych w swojej pracy.

W części doświadczalnej Autorka omawia szczegółowo stosowane techniki uzasadniając ich zastosowanie przykładami literaturowymi. Cytowane wykresy mają jednak niekiedy opisy niekompletne (brak opisu osi na rysunku 59, prezentującym profile XRD), lub niewłaściwe. Rys. 60 nie prezentuje wpływu stosunku Si/Al na stopień koordynacji glinu lecz widma  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR, które pozwalają o takim wpływie wnioskować. Podobnie Rys. 61 prezentuje odbiciowe widma UV-vis, które wskazują na wpływ stosunku Si/Zr na stopień koordynacji Zr. Poza tym na Rys. 61 zaprezentowano tylko widma UV-vis, a nie dodatkowo jeszcze, jak to jest w opisie, widma NMR.

Autorka przeprowadziła syntezę ponad 30 materiałów stosowanych dalej jako nośniki metali. Syntezy te różniły się stosowanymi templatami, założonym stosunkiem Si/Al, jak również warunkami prowadzenia syntezy i usuwania templaty. Wiele metod syntezy oparto na doniesieniach literaturowych, szereg z nich było modyfikowanych przez Autorkę na podstawie zdobywanych podczas syntezy doświadczeń. Biorąc pod uwagę potencjalne zastosowanie praktyczne prowadzonych badań Autorka wykorzystwała w syntezie materiałów mezoporowatych, jako materiały porotwórcze stosunkowo tanie materiały produkowane na dużą skalę, znane pod nazwą Rokanol i Rokacet. Stosowane zazwyczaj templaty (jonowe i niejonowe surfaktanty np. bromki alkiloamonioowe, trójblokowe polimery typu Pluronic ) mają wysoką cenę i z tego między innymi powodu zastosowanie materiałów mezoporowatych w przemyśle jest wciąż ograniczone.

Autorka opisała szczegółowo prowadzone syntezy, w których wykorzystwała zarówno templaty opisane w literaturze jak nowe materiały. Synteza materiałów czysto krzemowych z wykorzystaniem synteżowanych w Zakładzie Chemii Organicznej i Farmaceutycznej Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej materiałów DMPM-11, M2M9 oraz MEGA nie doprowadziła do uzyskania uporządkowanych materiałów mezoporowatych, mimo ich wysokiej powierzchni właściwej. Mezoporowate materiały glino-krzemowe synteżowane były z udziałem Pluroni-123 przy różnych założonych stosunkach Si/Al, a także stosowaniu odmiennych metod dodawania reagentów oraz różnego sposobu usuwania templat. W wyniku syntezy uzyskano uporządkowane materiały mezoporowate. Autorka wykazała, że zmieniając metodę wprowadzania reagentów można wpływać na ilość glinu wbudowanego do struktury. Ilość glinu wbudowanego do struktury nie wpłynęła, co prawda, na strukturę i teksturę materiałów glino-krzemowych, ale należy sądzić, że mogła wpłynąć na kwasowość otrzymanych materiałów. Autorka badała co prawda kwasowość, ale już katalizatorów z naniesionymi metalami. Stwierdziła, że katalizatory platynowe wykazywały wyraźnie zróżnicowaną kwasowość w zależności od metody stosowanej w syntezie nośników. Próby zastosowania metylocelulozy jako templat w syntezie materiałów glinowo-krzemowych o strukturze odpowiadającej SBA-15 nie pozwoliło na otrzymanie struktury uporządkowanej. Zastosowanie jako templat mieszaniny metylocelulozy z Pluroniem 123 obniżało uporządkowanie struktury i zmniejszało również objętość porów proporcjonalnie do ilości użytej metylocelulozy.

Kolejnym parametrem syntezy materiałów mezoporowatych, badanym w pracy było alternatywne zastosowanie NaOH i NH<sub>4</sub>OH do regulowania pH syntezy. Użycie wodorotlenku amonu prowadziło do otrzymania nieco lepszych parametrów materiału mezoporowatego i nieco wyższej kwasowości. Nie były to jednak różnice znaczące.

Opierając się na wcześniejszych doświadczeniach oraz na doniesienia literaturowych Autorka podjęła badania nad opracowaniem najkorzystniejszych warunków syntezy mezoporowatych materiałów glinokrzemowych z zastosowaniem alkoholi etoksyłowanych, różniących się ilością grup etoksyłowych, długością łańcucha oraz masą molową, produkowanych pod nazwą Rokanole oraz olejów rycynowych (Rokacety) w charakterze templatów. Na podstawie systematycznych badań Autorka wskazała optymalne warunki prowadzenia procesu takie wartości pH, stosunek TEOS/templat oraz czasu i temperatura syntezy hydrotermalnej, które pozwalają na otrzymanie uporządkowanych materiałów mezoporowatych o powierzchni przekraczającej 1000 m<sup>2</sup>/g, o dużej objętości porów (1,3 cm<sup>3</sup>/g) oraz średnicy porów rzędu 4 nm. Na podstawie charakterystyki synteżowanych materiałów Autorka wybrała nośniki, dla przygotowania katalizatorów, które zamierzała



zastosować w reakcji uwodorniającej konwersji 1-metylnaftalenu i dekaliny. Należały do nich materiały glinowo-krzemowe oraz cykonowo-krzemowe o strukturze SBA-15 i MCM-41, a także tlenek glinu stosowany zwykle jako lepsze katalizatorów przemysłowych. Właściwości nośników stosowanych do przygotowania katalizatorów platynowych przedstawiono w tabeli 44. Jednakże porównując wartości powierzchni właściwych prezentowanych dla materiału Al-20S-I w tabeli 36, a następnie dla nośnika oznaczonego tym samym symbolem w tabeli 44 widoczne są znaczące różnice wielkości powierzchni właściwej, zatem pojawia się pytanie, co jest przyczyną tej różnicy. Czy mimo tego samego symbolu wprowadzono jakieś modyfikacje w syntezie, czy też różnica wartości jest wynikiem pomyłki w konstruowaniu tabeli, zwłaszcza, że parametry sieci (odległość między płaszczyznami i parametr komórki elementarnej) dla tego nośnika są praktycznie w obydwu tabelach takie same. Na podstawie zdjęć TEM oceniono wielkość krystalitów platyny osadzonej na materiałach mezoporowatych i Autorka stwierdza, że dyspersja platyny na tych materiałach jest gorsza niż na tlenku glinu. Nie znalazłam jednak w pracy danych o dyspersji platyny na  $Al_2O_3$ .

Testy katalityczne Autorka prowadziła dla trzech reakcji: uwodorniającej konwersji 1-metylnaftalenu, dekaliny i heksadekanu. Trzeba podkreślić, że wszystkie prowadzone przez Autorkę procesy katalityczne są bardzo skomplikowane, prowadzą do licznych produktów, które mogą powstawać zarówno w reakcjach równoległych jak i następczych, stąd analiza wyników nie jest prosta. Zarówno funkcja metaliczna jak i kwasowa jak i wzajemne oddziaływanie metal nośnik mogą wpływać na wynik reakcji.

Do testów katalitycznych w reakcji uwodorniającej konwersji 1-metylnaftalenu wybrane zostały katalizatory platynowe o zawartości platyny w zakresie 0,3 i 2,6 % mas. osadzone na mezoporowatych nośnikach glinowo-krzemowych i cyrkonowo-krzemowych o strukturze SBA-15 i MCM-41. Otrzymane wyniki wskazywały, że materiały o strukturze SBA-15 stanowią korzystniejszy nośnik dla platyny niż MCM-41. Ponadto materiał glinowo-krzemowy jest lepszym nośnikiem niż cyrkonowo-krzemowy. Interesujące jest, że wzrost zawartości platyny nieznacznie wpływa na aktywność katalizatora, zatem nie ma potrzeby stosowania wysokich koncentracji platyny, co jest korzystne biorąc pod uwagę cenę tego metalu. Pojawia się jednak pytanie, jak wyjaśnić ten brak różnic i czy może mieć to związek z rozmiarem porów i większą dostępnością centrów metalicznych w katalizatorach zawierających 0,3 % mas. platyny?

Na podstawie analizy wyników aktywności w reakcji konwersji 1-metylnaftalenu w kolejnej reakcji uwodorniającej przemiany dekaliny zastosowano katalizatory zawierające 0,3 % mas.

platyny na nośniku glinowo-krzemowym i cyrkonowo-krzemowym o strukturze SBA-15. Również w tym procesie nośnik glinowo-krzemowy okazał się korzystniejszy niż MCM-41.

W przygotowaniu katalizatorów zawierających 1 % mas. platyny przeznaczonych do hydrokonwersji n-heksadekanu (wybranego jako modelowy związek n-parafin otrzymywanych w wyniku reakcji Fishera-Tropscha) wykorzystano zarówno nośniki katalizatorów stosowanych w przemianach 1-metylnaftalenu i dekaliny jak i materiały syntezowane w obecności rokanoli, a także mieszane układy zawierające mikroporowate materiały SAPO-11 i ZSM-22.

Wstępne badania przeprowadzone na katalizatorach przygotowanych na nośnikach o strukturze SBA-15 potwierdziły wcześniejsze założenia, że zarówno metoda syntezy nośnika jak i stosunek Si/Al w znaczący sposób wpływają na aktywność katalizatorów platynowych. Stwierdzono, że korzystniej jest stosować materiały glinowo-krzemowe niż cyrkonowo-krzemowe jako nośniki katalizatorów platynowych oraz, że metoda syntezy, w tym natura użytego prekursora wpływa na końcowy efekt katalityczny poprzez modyfikowanie kwasowości nośnika. Czy można zaproponować wyjaśnienie, choćby hipotetyczne, wyjątkowo korzystnej roli materiałów glinowo-krzemowych jako nośników katalizatorów platynowych.

Do szczególnie ciekawych wyników recenzowanej pracy należą badania nad zastosowaniem Rokanoli (alkoholi etoksyloowanych) jako szablonów w syntezie materiałów mezoporowatych oraz wykorzystanie tych ostatnich jako nośników dla katalizatorów platynowych stosowanych w procesie hydrokonwersji wyższych n-parafin. Wydaje się, że dalsze badania nad tymi materiałami poprzez modyfikację metody syntezy, choćby w oparciu o wyniki recenzowanej pracy może doprowadzić do przygotowania aktywnych katalizatorów hydrokonwersji węglowodorów. Biorąc pod uwagę stosunkowo niski koszt syntezy mezoporowatych nośników z wykorzystaniem Rokanoli, materiały te mogą stać się interesującą propozycją dla przemysłu.

Podsumowując, chciałabym podkreślić, że praca zawiera bardzo duży materiał doświadczalny. Autorka przygotowała blisko 40 nośników platyny, które posłużyły do przygotowania katalizatorów zawierających zazwyczaj dwa różne stężenia platyny i testowała je następnie w reakcjach hydrokonwersji węglowodorów. Otrzymane układy scharakteryzowała wieloma technikami, co pozwoliło jej dokonać wstępnego wyboru materiału do dalszego stosowania i kolejnych modyfikacji. Znaczna ilość pomiarów oraz szczegółowa ich analiza pozwoliła wskazać kierunek dalszych badań w celu uzyskania atrakcyjnego dla przemysłu katalizatora hydrokonwersji węglowodorów wielkocząsteczkowych.



W tak obszernej pracy trudno uniknąć błędów. Autorka nagminnie stosuje skrót myślowy zakładając, że czytelnik jest tak samo wprowadzony w temat jak Autorka. Komentarz str. 130 Nie wystarczy napisać: "na zdjęciach", trzeba jednak dodać „na zdjęciach SEM”. Szczególnie w ostatniej części pracy widać duży pośpiech i większą ilość skrótów myślowych. Str. 132. „Ubytek masy w zakresie...” powinien być uzupełniony wyjaśnieniem „Ubytek masy rejestrowany na wykresach z pomiarów termoprogramowanej desorpcji...”. I jeszcze uwaga dotyczące opisu warunków prowadzenia procesów katalitycznych. W opisie stosunku wodoru do węglowodoru (str. 112) jest błędny zapis:  $\text{nm}^2/\text{m}^2$ , zamiast  $\text{Nm}^3/\text{m}^3$

Ponadto, chciałabym też znać opinię i odpowiedź Autorki na pytania, które pojawiały się podczas czytania pracy:

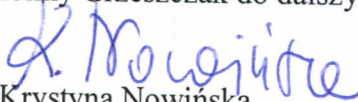
- Czym kierowała się Autorka wybierając jako templaty materiały DMPM-11, M2M9 oraz MEGA syntezowane w Zakładzie Chemii Organicznej i Farmaceutycznej Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej i jaki był cel syntezowania mazoporowatych materiałów czysto krzemowych, które nie były dalej stosowane jako nośniki katalizatorów metalicznych?

- Czy na podstawie przeprowadzonych badań można wskazać parametry zdecydowanie korzystne dla przygotowania katalizatorów platynowych na nośnikach mezoporowatych stosowanych w badanych procesach (lub w którymś z nich).

- Jakie sugestie modyfikacji syntezy stosującej Rokpole można wskazać na podstawie badań prowadzonych w pracy, które pozwoliłyby, prawdopodobnie, uzyskać optymalny nośnik dla katalizatorów platynowych stosowanych w hydrokonwersji węglowodorów.

Korzystne byłoby także zamieścić spis publikacji własnych, jako, że biorąc pod uwagę, że Autorka zmieniła nazwisko, wymagało to od recenzenta umiejętności detektywistycznych, aby dojść do opublikowanych prac. Natomiast biorąc pod uwagę opublikowanie ciekawych prac również w dobrych czasopiśmie warto się tym pochwalić.

Podsumowując, stwierdzam że, praca mgr Karoliny Grzeszczak spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim przez ustawę o stopniach i tytułach naukowych, zatem wnoszę do Rady Wydziału Chemii, Politechniki Wrocławskiej we Wrocławiu o dopuszczenie mgr Karoliny Grzeszczak do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

  
Krystyna Nowińska

Poznań, dnia 05. 05. 2015.