

RECENZJA

pracy doktorskiej **mgr inż. Karoliny Grzeszczak** p.t.

„Mezoporowate katalizatory reakcji hydrodecyklizacji i izomeryzacji węglowodorów”

wykonanej w Zakładzie Chemii i Technologii Paliw Politechniki Wrocławskiej

promotor pracy: **prof. dr hab. inż. Jolanta Grzechowiak**

Sprostanie coraz bardziej restrykcyjnym normom, ograniczającym zawartość węglowodorów aromatycznych w olejach napędowych wymaga poszukiwań nowych, bardziej efektywnych katalizatorów procesu ich uwodorniania oraz selektywnej hydrodecyklizacji produktów reakcji, prowadzącej do zwiększenia liczby cetanowej. Z drugiej strony wzrastające zainteresowanie procesem Fischera-Tropscha, w aspekcie pozyskiwania paliw węglowodorowych ze źródeł innych niż ropopochodne, powoduje skupienie uwagi na udoskonalaniu katalizatorów hydrokrakingu wosków parafinowych, stanowiących ok. 50 % produktów niskotemperaturowej syntezy Fischera – Tropscha.

Praca doktorska mgr inż. Karoliny Grzeszczak wpisuje się w te ważne zagadnienia związane z technologią otrzymywania i poprawy jakości paliw, w szczególności olejów napędowych.

Rozprawa jest bardzo obszerna, liczy 237 stron i zawiera wszystkie rozdziały właściwe rozprawom doktorskim [spis treści (2 str.), wstęp (2 str.), cele i założenia pracy (2 str.), część teoretyczną (98 str.), część doświadczalną (100 str.), wnioski(3 str.), załączniki (8 str.) i bibliografię (301 pozycji - 22 str.)].

Cele, jakie postawiła przed sobą doktorantka obejmowały:

- preparatykę dużej liczby różnego rodzaju krzemowych i glinowkrzemowych materiałów mezoporowatych. Doktorantka stosowała zróżnicowane metody

preparatywne oraz określiła wpływ wybranych warunków preparatyki na właściwości tekstualne i morfologiczne uzyskanych materiałów.

- preparatykę materiałów wykorzystanych jako nośniki oraz naniesionych na nie katalizatorów platynowych o zróżnicowanej zawartości platyny,
- określenie wpływu nośnika na aktywność i selektywność otrzymanych katalizatorów w wybranych reakcjach konwersji węglowodorów, przede wszystkim w aspekcie uwodornienia 1-metylnaftalenu, hydrodecyklizacji dekaliny oraz hydrokrakingu i izomeryzacji n-heksadekanu

Część teoretyczna (choć raczej należało by ją nazwać literaturową) jest bardzo dobrym wprowadzeniem do badań doświadczalnych. Zawiera ona, m.in.:

- istotne informacje, dotyczące strategii wyboru metod preparatywnych różnych materiałów mezoporowatych oraz wpływu warunków syntezy na ich budowę na przykładzie materiałów z grupy SBA,
- przedstawienie technologicznych uwarunkowań podjętych badań,
- omówienie nośnikowych katalizatorów dwufunkcyjnych stosowanych w procesie uwodornienia węglowodorów aromatycznych i hydrodecyklizacji produktów uwodornienia oraz hydrokrakingu i hydroizomeryzacji węglowodorów parafinowych.

Dobrym zabiegiem doktorantki, zastosowanym także w części doświadczalnej, jest podsumowanie każdego podrozdziału wypunktowaniem najważniejszych wniosków, wynikających z przedstawionej wcześniej treści. Wartościowym dodatkiem do części literaturowej jest także załącznik, przedstawiający w postaci tabel omówione w literaturze katalizatory testowane w dyskutowanych procesach. Z drugiej jednak strony kolejność omówionych w części literaturowej zagadnień, potraktowanie niektórych z nich bardzo szczegółowo, innych zaś lakonicznie a także przemieszanie wniosków o charakterze bardziej ogólnym z bardzo szczegółowymi, sprawiają, że lektura pracy nie jest łatwa.

Część doświadczalną otwiera opis metod i procedur badawczych zastosowanych w pracy. W celu określenia właściwości otrzymanych materiałów doktorantka zastosowała szereg instrumentalnych technik i metod badawczych, takich jak:

niskotemperaturowa fizysorpcja azotu, XRD, TEM, SEM, UV-VIS, NMR, FTIR-Py, TPD_{NH_3} , chemisorpcja wodoru. Testy katalityczne wykonała w układzie przepływowym wyposażonym w reaktor ciśnieniowy. Znaczna część wyników została uzyskana we współpracy z innymi jednostkami badawczymi, m.in. IkiFP PAN w Krakowie, CBMM w Łodzi, UAM w Poznaniu, UMCS w Lublinie, Instytutem Elektrotechniki we Wrocławiu, Politechniką Łódzką oraz Politechniką Warszawską. W części metodycznej doktorantka przedstawiła przykładowe wyniki badań (str.107-109), pochodzących z literatury (XRD, UV-VIS) lub wykonanych w ramach rozprawy (NMR). Umieszczenie ich w tej części pracy należy uznać za niefortunne.

W kolejnych rozdziałach przedstawione są szczegółowe opisy preparatyki kilkudziesięciu materiałów mezoporowatych, głównie krzemowych i glinowo-krzemowych przy zastosowaniu metod syntezy, zróżnicowanych zarówno pod względem doboru surfaktantów (templatów), składu mieszanin reakcyjnych, jak również warunków syntezy (pH środowiska reakcji, warunki obróbki hydrotermalnej, sposób usuwania templatów i in.). Autorka określiła parametry teksturalne wszystkich spreparowanych materiałów na podstawie pomiarów niskotemperaturowej fizysorpcji azotu. Biorąc pod uwagę czasochłonność tego typu badań, wykonanie ich dla kilkudziesięciu próbek zasługuje na uwagę i uznanie. Wybrane materiały scharakteryzowano także pod kątem morfologii powierzchni, jej kwasowości, stopnia uporządkowania struktury, koordynacji glinu w materiałach glinowo-krzemowych i in.

Kolejne rozdziały (5 i 6) przedstawiają wyniki badań nad preparatyką oraz właściwościami fizykochemicznymi nośników oraz naniesionych na nie katalizatorów, testowanych następnie w reakcjach dearomatyzacji 1-metylnaftalenu, hydrodecyklizacji dekaliny (roz. 5) oraz izomeryzacji n – heksadekanu. Wydaje się, że części rozdziałów, dotyczące nośników, powinny znaleźć się w rozdziale 4 pracy, tym bardziej, że w większości przypadków dotyczą tych samych lub bardzo podobnych materiałów, charakteryzowanych przy pomocy tych samych metod. Można odnieść wrażenie, że nie tylko czytelnik, ale także sama autorka gubi się w gąszczu kilkudziesięciu próbek o dość skomplikowanych i nie zawsze jasnych oznaczeniach, których właściwości powtarzają się niekiedy w kilku miejscach. Np. parametry

tekstualne próbki Al-20S-1, powtórzone są, w różnym kontekście w tabelach 36, 37, 38, 44 i 50 na stronach odpowiednio 132, 134, 137, 159, 177, przy czym wartości podane w tabeli 50 różnią się zasadniczo od przedstawionych w pozostałych tabelach.

Do najistotniejszych osiągnięć pracy należy zaliczyć:

- udowodnienie, że poprzez odpowiednią modyfikację syntezy materiałów AISBA-15 w wyniku zmiany sposobu wprowadzania TEOS i siarczanu glinu można otrzymać materiały o zróżnicowanym stosunku Si/Al.,
- opracowanie syntezy materiałów glinowo-krzemowych o wąskim rozkładzie średnicy porów oraz rozwiniętej powierzchni właściwej $>1000 \text{ m}^2/\text{g}$ w oparciu o tanie oksyetylowane alkohole produkcji krajowej, których właściwości są zbliżone do układów syntetyzowanych z udziałem kosztownych surfaktantów zagranicznych (Plutronic -123, Brij 30),
- wykazanie, że katalizatory platynowe otrzymane z wykorzystaniem w/w materiałów jako nośników, stosowane w procesie konwersji n-parafin, wykazują obiecującą aktywność katalityczną, wyższą niż katalizator naniesiony na nośnik uzyskany z wykorzystaniem surfaktantu Plutronic-123,
- wykazanie, że katalizatory platynowe naniesione na materiały mezoporowate modyfikowane glinem (AISBA-15, AlMCM-41) charakteryzują się wyższą aktywnością uwodorniającą, niż analogiczne materiały modyfikowane cyrkonem (ZrSBA-15, ZrMCM-41),
- przeprowadzenie syntezy mikro-mezo porowatych (hierarchicznych) materiałów o multimodalnej, ściśle zdefiniowanej strukturze porów, przy pomocy nowej metody polegającej na wprowadzeniu materiału mikroporowatego (SAPO-11) na etapie obróbki hydrotermalnej AISBA-15 oraz wykazanie, że zastosowana metoda pozwala na zachowanie struktury krystalicznej SAPO-11.

Przeprowadzone w pracy badania pozwoliły na wyciągnięcie szeregu interesujących i istotnych wniosków, dotyczących wpływu metody i warunków preparatyki na strukturę zarówno uzyskanych materiałów mezoporowatych, jak i

naniesionych na nie katalizatorów platynowych. Wnioski mają w większości szczegółowy charakter, co jest związane ze zróżnicowanym charakterem badanych materiałów oraz mnogością parametrów, wpływających na ich właściwości. Pomimo tego, uzyskane wyniki mogą stanowić podstawę do dalszej optymalizacji warunków syntezy uporządkowanych materiałów mezoporowatych oraz aktywności i selektywności w wybranych reakcjach, przygotowanych z ich wykorzystaniem katalizatorów.

Przedstawienie oraz interpretacja wyników nie wzbudzą większych wątpliwości. Dyskusyjne jest różnicowanie kwasowości badanych próbek w oparciu o ilościową interpretację profili TPD_{NH_3} , szczególnie w zakresie desorpcji amoniaku w wyższych temperaturach (rys. 95, 96). Występujące maksima w temperaturach > 500 °C są prawdopodobnie związane z przejściem na warunki izotermiczne, wobec czego ich ilościowa interpretacja jest bardzo ryzykowna.

Praca zawiera ogromny materiał badawczy. Doktorantka dołożyła wielu starań aby wyniki pracy zaprezentować w możliwie jasny i komunikatywny sposób (podsumowania w formie punktów po każdym podrozdziale, przedstawienie metod syntezy w formie schematów, zestawienia tabelaryczne wyników). Wydaje się jednak, że można było znacznie ograniczyć liczbę badanych obiektów, a z uzyskanych wyników wyselekcjonować najistotniejsze, poddając je bardziej wnikliwej dyskusji w zestawieniu z obszerną literaturą przedmiotu. Przy takim podejściu praca zyskałaby na przejrzystości i możliwe byłoby wyciągnięcie bardziej uogólniających wniosków.

Pod względem formalnym, praca nie wzbudza większych zastrzeżeń, choć nie jest wolna od pewnych uchybień w szczególności licznych błędów literowych. Niektóre z nich nie powinny się zdarzyć, jak np. podwójny błąd (*sh* zamiast *sch*) w pochodzącej od nazwy wynalazców metodzie Fischera-Tropscha, błąd w nazwisku prof. Jerzego Habera (str. 106). Niestaranny jest także spis bibliograficzny. Niektóre pozycje powtarzają się (np. 267 i 270, 242 i 260, 216 i 226), zdarzają się błędy w opisie pozycji (wielokrotnie *tom* zamiast *strona*) lub różne numery pozycji w tekście (64) i spisie literatury (65).

Przedstawione w rozprawie wyniki badań w istotny sposób poszerzają naszą wiedzę o metodach syntezy mezoporowatych materiałów glinowo-krzemowych, wpływie preparatyki na ich właściwości, przede wszystkim tekstualne oraz właściwościach katalitycznych katalizatorów platynowych naniesionych na tego rodzaju materiały w wybranych reakcjach konwersji węglowodorów. Przedstawione w recenzji uwagi dyskusyjne lub krytyczne nie podważają w istotny sposób wartości poznawczej rozprawy.

Uważam więc, że przedstawiona do recenzji praca doktorska spełnia wymagania 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 (Dz. U. z 2003 r., nr 65, poz. 595 z późniejszymi zmianami) i wnoszę do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej o jej przyjęcie i dopuszczenie mgr inż. Karoliny Grzeszczak do publicznej obrony.

