



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

Wydział Energetyki i Paliw

Katedra Technologii Paliw

Kraków, 05.09.2019

Dr hab. inż. Marek LEWANDOWSKI
Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie
Katedra Technologii Paliw
Al. Mickiewicza 30
30-059 Kraków

RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Moniki Fedyny pt:

„Hydroizomeryzacja n-alkanów na katalizatorach o hierarchicznej strukturze porów”
„Hydroisomerization of n-alkanes over hierarchical-pore catalysts”

Promotor rozprawy: prof. dr hab. inż. Janusz Trawczyński
Promotor pomocniczy: dr inż. Karolina Jaroszewska

Podstawa opracowania recenzji

Podstawą opracowania niniejszej recenzji jest pismo Pana prof. dr hab. inż. Wojciecha Bartkowiaka Prodziekana ds. Nauki Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej z dnia 9.07.2019 roku informującego o powołaniu mnie przez Radę Naukową Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej na recenzenta przedmiotowej rozprawy doktorskiej mgr inż. Moniki Fedyny– pismo znak: W3/4020-22/2019.

Ogólna charakterystyka rozprawy doktorskiej

Przedłożona mi do recenzji rozprawa doktorska stanowi jednolity manuskrypt zawierający: spis treści, 10 rozdziałów, oraz informacje o dorobku naukowym Doktorantki. Rozprawa liczy łącznie 188 stron w tym 62 rysunki oraz 36 tabel. Cytowana literatura obejmuje 190 pozycji literaturowych stanowiących fachowe piśmiennictwo dotyczące zagadnienia badawczego będącego tematem niniejszej rozprawy doktorskiej. Większość cytowanej literatury stanowią pozycje z ostatnich 5-10ciu lat.

Pracę można umownie podzielić na trzy części: pierwszą (rozdziały I do III) w której Doktorantka omawia na podstawie cytowanej literatury proces hydrokonwersji węglowodorów w tym hydroizomeryzację n-alkanów, mechanizmy reakcji, hydrokraking, stosowane katalizatory procesu, ich właściwości metaliczne, kwasowe i strukturę nośnika, przedstawia rodzaje stosowanych nośników katalizatorów hydroizomeryzacji, cel i zakres pracy, preparatykę nośników i katalizatorów oraz stosowane metody i techniki badawcze.

Część drugą (bardzo obszerną obejmującą rozdziały IV do VI) stanowią wyniki badań zakończone podsumowaniem oraz wnioskami końcowymi.

Część trzecią stanowi spis rysunków, tabel, literatury oraz dorobek naukowy Doktorantki.

Jako całość recenzowana rozprawa doktorska jest logiczna, jasna w czytaniu i o dość starannej stronie edytorskiej.

Zagadnienia omawiane przez Doktorantkę w poszczególnych rozdziałach rozprawy:

Rozdział pierwszy rozprawy stanowi wstęp w którym Doktorantka w sposób zwięzły przedstawia czytelnikowi aktualną wiedzę dotyczącą hydrokonwersji (hydroizomeryzacji) węglowodorów krótko i długołańcuchowych. Zapoznaje czytelnika z rodzajami i mechanizmem zachodzących reakcji hydroizomeryzacji – poprzez przesunięcie grupy alkilowej w obrębie łańcucha, czy też mechanizm zachodzący poprzez stadium protonowanego cyklopropanu. Szczegółowo omawia mechanizm tworzenia się karbokationów na centrach kwasowych i ich przekształcenia. Ponadto opisuje mechanizm reakcji hydrokrakingu jako ubocznej reakcji zawsze towarzyszącej procesowi hydroizomeryzacji, oraz rodzaje mechanizmów β -rozszczipienia w zależności od stopnia rozgałęzienia karbokationu. Omawia przemysłowe procesy hydroizomeryzacji węglowodorów, uwzględniając rodzaje stosowanych katalizatorów i nośników. Doktorantka w sposób bardzo jasny przedstawia wpływ tekstury nośnika począwszy od omówienia i wyjaśnienia zjawiska kształtoselektywności typu *pore-mounth* i/lub *key-lock* układów z jednowymiarowym układem cylindrycznych porów. Wyjaśnia problem możliwości wykorzystania materiałów mikroporowatych jako nośników katalizatorów ze względu na występowanie ograniczeń dyfuzyjnych mających duże znaczenie w hydroizomeryzacji długołańcuchowych węglowodorów. Swoje rozważania kończy na wyjaśnieniu „idei” zastosowania kompozytów (otrzymanych

przez połączenie zeolitu i uporządkowanego materiału mezoporowatego) o bimodalnym układzie porów i/lub hierarchicznych zeolitów.

Przedstawia czytelnikowi całościowy aspekt właściwości kwasowo-metalicznych (funkcja metaliczna i funkcja kwasowa) decydujących o aktywności i selektywności katalizatorów hydroizomeryzacji – wpływ mocy, ich stężenia, odległości pomiędzy centrami. Tak przedstawione studium literaturowe stanowiło gruntowną podstawę do przedstawienia celu i zakresu pracy.

Rozdział drugi stanowi cel pracy sformułowany na podstawie przedstawionego w rozdziale pierwszym studium literaturowego zagadnienia badawczego, jak również wstępnych badań własnych Doktorantki.

Dla osiągnięcia celu pracy Doktorantka określiła i zrealizowała szczegółowe zagadnienia badawcze obejmujące cztery aspekty związane z skomplikowaną procedurą preparatyki katalizatorów procesu, a mianowicie:

1. Określenie wpływu stosowanego rodzaju kwasu do syntezy AISBA-15.
2. Określenie wpływu metody preparatyki materiałów AISBA-15+zeolit – metoda jednostopniowa i dwustopniowa.
3. Określenie wpływu stosunku Si/Al w zeolicie Beta i ZSM-5 na kwasowość całkowitą nośników.
4. Określenie wpływu rodzaju prekursora platyny oraz jej zawartości na właściwości katalizatora.

Rozdział trzeci opisuje procedurę syntezy AISBA-15, nośników hierarchicznych AISBA-15+zeolit otrzymanych według dwóch metod. W rozdziale tym opisano również sposób formowania nośników jak i syntezę katalizatorów platynowych, platynowo palladowych. Doktorantka przedstawia techniki i metody badawcze jakie stosowała w celu określenia istotnych właściwości fizykochemicznych badanych preparatów a mianowicie: niskotemperaturowa sorpcja azotu – tekstura preparatów, rentgenowska dyfrakcja proszkowa (XRD) – określenie struktury zeolitów i materiałów mezoporowatych, spektroskopia w podczerwieni adsorpcji pirydyny (Py-FTIR) – określenie ilości centrów kwasowych Brønsteda i Lewisa, spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego $^{27}\text{Al.MAS-NMR}$ celem określenia koordynacji atomów glinu w próbkach nośników, chemisorpcja H_2 i CO – celem określenia dyspersji Pt i Pd, skaningowska mikroskopia elektronowa (SEM) oraz Transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM) – morfologia próbek. Otrzymane katalizatory Doktorantka badała w reakcjach hydrokonwersji n-heptanu i hydroizomeryzacji n-heksadekanu.

Rozdział czwarty najważniejszy recenzowanej rozprawy doktorskiej, który na 102 stronach zawiera wyniki badań wraz z ich interpretacją. W rozdziale tym Doktorantka w sposób szczegółowy tłumaczy aktywność, czy też różnice w aktywności katalitycznej hydrokonwersji n-heptanu i n-heksadekanu otrzymanych i przebadanych katalizatorów, posiłkując się wyznaczonymi właściwościami fizykochemicznymi uwzględniającymi istotne parametry wpływające na aktywność i selektywność reakcji hydroizomeryzacji. W swojej interpretacji uwzględnia takie czynniki jak: stężenie centrów kwasowych, ich

moc i dystrybucję, ilość centrów metalicznych, rodzaj centrów kwasowych, balans pomiędzy ilością centrów kwasowych i metalicznych jako istotny czynnik wpływający na efektywność procesu, czy też teksturę katalizatorów. W prezentowanej interpretacji wyników uwzględnia towarzyszący zawsze hydroizomeryzacji uboczny proces jakim jest hydrokraking. Chciałem zaznaczyć, że zawarte w manuskrypcie omówienie wyników i ich interpretacja została przedstawiona w sposób chronologiczny poczynając od przedstawienia rezultatów związanych z katalizatorem podstawowym jakim był układ Pt/AISBA-15.

Rozprawa zakończona jest obszernym podsumowaniem (*Rozdział piąty*) adekwatnym do zakresu wykonanych badań i wnioskami końcowymi sformułowanymi w postaci dziewięciu punktów, co pozwala na stwierdzenie, że cel pracy został osiągnięty. Podsumowanie Doktorantka kończy konkluzją wyboru jej zdaniem najlepszego katalizatora hydroizomeryzacji n-heksadekanu i n-heptanu. Rozdziały końcowe „statystyczne” VI do X stanowią spis tabel, rysunków, literatury i dotychczasowy dorobek naukowy Doktorantki.

Analiza i ocena rozprawy doktorskiej

Analizę przedłożonej do recenzji pracy doktorskiej przeprowadzono biorąc pod uwagę następujące czynniki: zasadność podjętego do realizacji zagadnienia badawczego, staranność wykorzystania cytowanej literatury, sposób realizacji celu pracy i jej zakresu, zastosowaną metodykę badawczą i techniki charakterystyki próbek katalizatorów, klarowność interpretacji wyników i umiejętność formułowania wniosków końcowych – jako wyznacznik znajomości przez Doktorantkę zagadnień związanych z pracą.

Zasadność podjętego do realizacji zagadnienia badawczego.

Hydroizomeryzacja n-alkanów zarówno krótko, jak i długołańcuchowych na katalizatorach dwufunkcyjnych odgrywa coraz to większą rolę w nowoczesnym przemyśle petrochemicznym ponieważ ewidentnie wpływa na poprawę jakości paliw. Proces hydroizomeryzacji doskonale wkomponowuje się pod kątem polepszania jakości produktów takich procesów jak kraking katalityczny, reforming, synteza Fischer-Tropsch. A ostatnio nabiera coraz to większego znaczenia dla procesu hydroodtlenienia (HDO) olejów roślinnych. Głównie odnosi się to do polepszenia właściwości niskotemperaturowych produktów hydroodtlenienia, a dotyczy to głównie węglowodorów długołańcuchowych. Jednak przygotowanie dwufunkcyjnych katalizatorów o doskonałych właściwościach katalitycznych pozostaje nadal znaczącym wyzwaniem ze względu na skomplikowane efekty synergiczne występujące między centrami metalicznymi i centrami Brønsteda, jak również zjawiskiem ograniczonej dyfuzji alkenowych związków pośrednich w kwasowym nośniku. Ponadto innymi istotnymi czynnikami decydującymi o aktywności i selektywności preparowanego katalizatora jest odpowiedni balans centrów metalicznych i kwasowych oraz uzyskanie katalizatorów w których mamy również odpowiednią odległość pomiędzy centrami metalicznymi i kwasowymi. Z drugiej strony preparatyka nośnika o

odpowiedniej teksturze wpływającej na znaczne ograniczenie dyfuzji pośrednich produktów odgrywa również istotną rolę.

A zatem współczesne kierunki badań nad katalizatorami hydroizomeryzacji dotyczą ogólnie dwóch aspektów:

1. Wpływu równowagi centrów kwasowych i metalicznych.
2. Uzyskanie odpowiedniej tekstury nośnika która maksymalnie eliminuje zjawisko ograniczenia dyfuzyjnego produktów pośrednich procesu.

A więc jednym z kierunków poszukiwań lepszych katalizatorów izomeryzacji n-alkanów jest dobór zeolitu o odpowiednich właściwościach kwasowych i/lub strukturze porów i materiału mezoporowatego do utworzenia nośnika katalizatora na etapie syntezy katalizatorów.

A zatem podjęty przez Doktorantkę do realizacji temat rozprawy doktorskiej badania różnych układów katalitycznych opartych o hierarchiczne nośniki jest jak najbardziej zasadny. Pragnę podkreślić, że podjęcie się przez Doktorantkę wykonania badań w czterech przedstawionych powyżej szczegółowych zagadnieniach badawczych (akapit omawiający rozdział drugi manuskryptu) wiązało się z ogromnym wkładem pracy włożonej przez Doktorantkę w realizację tegoż zadania. Łącznie Doktorantka otrzymała na podstawie zawartej w pracy tabeli 4 (str. 48 manuskryptu) 24 katalizatory przeznaczone do badań. Przy czym pragnę zaznaczyć, że otrzymane katalizatory były badane w postaci uformowanej, a nie proszków – co jest istotną zaletą aplikacyjną.

Sposób realizacji celu pracy i jej zakresu.

Dla osiągnięcia celu pracy jakim było określenie wpływu wybranych parametrów preparatyki na właściwości katalizatora hydroizomeryzacji Doktorantka realizowała podejmując się wykonania badań w zakresie który obejmował cztery szczegółowe zagadnienia związane z preparatyką tego typu katalizatorów:

1. Określenie wpływu stosowanego rodzaju kwasu do syntezy AISBA-15,
2. Określenie wpływu metody preparatyki materiałów AISBA-15+zeolit – metoda jednostopniowa i dwustopniowa,
3. Określenie wpływu stosunku Si/Al w zeolicie Beta i ZSM-5 na kwasowość całkowitą nośników,
4. Określenie wpływu rodzaju prekursora platyny oraz jej zawartości na właściwości katalizatora.

A zatem, sformułowany cel pracy jest jak najbardziej zasadny z punktu widzenia sposobu preparatyki coraz to lepszych katalizatorów hydroizomeryzacji, a wykonany zakres badań w pełni odzwierciedla osiągnięcie celu pracy.

Przyjęte metody badawcze.

Doktorantka przedstawiła w pracy jasną koncepcję badań wraz z wzajemną korelacją poszczególnych jej elementów to znaczy powiązania aktywności i selektywności katalitycznej z właściwościami fizykochemicznymi. A dobrane do charakterystyki narzędzia badawcze były jak najbardziej odpowiednie z punktu widzenia określenia tychże właściwości decydujących o aktywności katalitycznej preparatów, a były nimi:

- a. Aspekt kwasowości - spektroskopia w podczerwieni adsorpcji pirydyny (Py-FTIR) – określenie ilości centrów kwasowych Brønsteda i Lewisa, spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego ^{27}Al .MAS-NMR celem określenia koordynacji atomów glinu w próbkach nośników,
- b. Aspekt struktury i tekstury próbek - niskotemperaturowa sorpcja azotu – tekstura preparatów, rentgenowska dyfrakcja proszkowa (XRD) – określenie struktury zeolitów i materiałów mezoporowatych, skaningowska mikroskopia elektronowa (SEM) oraz Transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM).
- c. Aspekt właściwości metalicznych - chemisorpcja H_2 i CO – celem określenia dyspersji Pt i Pd.

Znajomość przez Doktorantkę zagadnień związanych z pracą

Po uważnym zapoznaniu się z manuskrytem rozprawy doktorskiej stwierdzam, że Doktorantka wykazała się dużą wiedzą teoretyczną i praktyczną z technologii chemicznej, w szczególności w zakresie skomplikowanej syntezy katalizatorów opartych o nośniki hierarchiczne oraz głębokiego rozumienia zagadnienia procesu hydroizomeryzacji.

Moje stwierdzenie opieram w szczególności na analizie opracowanego wstępu teoretycznego, jakości cytowanej literatury wśród której 102 pozycje stanowią publikacje z ostatnich 5-10ciu lat zawierające publikacje również z 2019 roku.

Ponadto potwierdza to dorobek naukowy Doktorantki zamieszczony na końcu rozprawy doktorskiej obejmujący dwa zgłoszenia patentowe cztery publikacje w czasopismach z listy Filadelfijskiej, w tym jedna w czasopiśmie Applied Catalysis B Environmental o bardzo dużym IF równym 14,299. Co więcej brała udział w 8 konferencjach naukowych, tak więc aktywność naukowa Doktorantki była duża.

Podsumowując, mogę stwierdzić, że Doktorantka w sposób przejrzysty i logiczny zinterpretowała bardzo obszerny materiał doświadczalny, wykorzystując przy tym bogatą charakterystykę badanych układów katalitycznych i wyciągając prawidłowe wnioski. Praca wnosi bardzo duży wkład aplikacyjny przede wszystkim związany z procedurą syntezy katalizatorów hydroizomeryzacji.

Uwagi krytyczne dotyczące rozprawy

Na wstępie należy podkreślić, że rozprawa pracy doktorskiej została przygotowana starannie pod kątem edytorskim i stanowi logiczną całość.

Recenzent nie dopatrył się istotnych błędów, poza jedynie relatywnie w małej ilości tak zwanych „literówek”, które pozwala sobie poniżej wyszczególnić:

Strona 36, 7 wiersz od góry – „baraku” powinno być braku

Strona 86, 8 wiersz od dołu - brakuje słowa „niższa”

Strona 94, 7 wiersz od góry - jest „w odróżnienia” powinno być w odróżnieniu

Strona 107, 3 wiersz od góry - jest „Na Rys. 29” powinno być Na Rys. 39

Strona 111, 10 wiersz od dołu - jest „stosowanego na jako odniesienie zestawiono w Tabeli 20” „na” jest niepotrzebne

Strona 113, 15 wiersz od dołu – „Wraz ze zmniejszenie” powinno być wraz ze zmniejszeniem

Strona 133, 9 wiersz od dołu – jest „do zmniejszenie” powinno być do zmniejszenia

Strona 136, 1 wiersz od dołu – jest „wzrostem zawartości jej zawartości zdublowano zawartości

Strona 147, 6 wiersz od dołu – jest „rozpuszczenie” powinno być rozpuszczeniem

Strona 150, 6 wiersz od dołu – jest „rozgałęzienie” powinno być rozgałęzienia, 22

wiersz od dołu – jest „metaliczna” powinno być metaliczną

Strona 159, 8 wiersz od dołu – jest „dyspersja Pt” powinno być dyspersji Pt

Strona 160, 1 wiersz od góry – jest „tan” powinno być ten

Strona 183 pozycja literaturowa [148] - brak numerów stron

Strona 184 pozycja literaturowa [157] – brak tytułu artykułu i autorów, pozycja literaturowa [166] – brak nazwy i woluminu czasopisma

Strona 186 pozycja literaturowa [184] brak woluminu i numerów stron artykułu

Ponadto, zdaniem recenzenta brakuje w pracy z punktu widzenia edytorskiego zamieszczenia półtorastronicowego streszczenia, które już na wstępie zapoznało by czytelnika z jej treścią. I ostatnia uwaga edytorska: Doktorantka używa w treści manuskryptu dużej ilości sformułowania „w przypadku”

Lektura recenzowanej pracy doktorskiej prowadzi jednak do kilku spostrzeżeń i uwag merytorycznych do których Doktorantka powinna się ustosunkować:

1. W części teoretycznej przy omawianiu mechanizmu hydroizomeryzacji brakuje wzmianki o bimolekularnym mechanizmie izomeryzacji, który np. tłumaczy powstawanie 2-metyloheksanu i n-pentanu podczas reakcji izomeryzacji n-heksanu. I druga kwestia to przedstawienie tworzenia się karbokationu z udziałem centrów Lewisa poprzez odszczepienie jonu wodorkowego H^- z alkanu, stanowiłoby to całkowite uzupełnienie mechanizmu tworzenia się karbokationów.
2. W opisie procedury przeprowadzania testów katalitycznych Doktorantka podaje długość reaktora, uziarnienie katalizatora itd. A jaka jest średnica reaktora?
3. Omawiając wyniki testów katalitycznych, brakuje mi informacji o jakże ważnym czynnikiem jakim jest szybkość dezaktywacji katalizatorów, która jest nieunikniona gdy mamy do czynienia z centrami kwasowymi? – proszę o komentarz.

4. A zatem jak wygląda zdaniem Doktorantki możliwość regeneracji katalizatorów? – proszę o komentarz.
5. Czy zdaniem Doktorantki testy przeprowadzone w warunkach bezciśnieniowych hydrokonwersji n-heptanu korelowały z testami wysokociśnieniowymi w hydroizomeryzacji n-heksadekanu? – proszę o komentarz
6. Na stronie 87 Doktorantka pisze: „Porównując katalizatory osadzone na materiałach o bimodalnym układzie porów i niemodyfikowanym ALSBA-15 należy zauważyć, że przy takiej samej zawartości platyny i jej podobnej dyspersji, wydajność do produktów izomeryzacji jest zróżnicowana i **zależy bezpośrednio od całkowitej kwasowości a także od struktury i geometrii kanałów zeolitu**” – w związku z tym nasuwa się pytanie o wpływ (bądź też jego brak) centrów Lewisa w procesie izomeryzacji ?? – proszę o komentarz

Przedstawione krytyczne uwagi, sugestie i spostrzeżenia absolutnie nie obniżają wartości recenzowanej pracy zawierającej tak duży ładunek eksperymentalny. Domniemam, że tak bogaty materiał doświadczalny zawarty w pracy w niedalekiej przyszłości doczeka się szerszej prezentacji w postaci kilku następnych publikacji naukowych w dobrych czasopismach.

Wniosek końcowy

Podsumowując podjęty w rozprawie doktorskiej temat oraz uzyskane wyniki aplikacyjne zdaniem recenzenta są istotne i stanowią oryginalny wkład w rozwój zagadnień technologii chemicznej, ze szczególnym uwzględnieniem preparatyki coraz to lepszych katalizatorów procesu hydroizomeryzacji szczególnie długołańcuchowych n-alkanów. Praca została wykonana w uzasadnionym zakresie dostępnej w literaturze wiedzy i w pełnym zakresie badań praktycznych.

Biorąc pod uwagę przedłożone wcześniej uwagi i spostrzeżenia stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska przedstawiona przez Panią mgr inż. Monikę Fedynę pt.:

„Hydroizomeryzacja n-alkanów na katalizatorach o hierarchicznej strukturze porów”

spełnia wymagania określone w Art. 13.1. Ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2003, Nr 65, poz. 595) z późniejszymi zmianami i wnioskuję o dopuszczenie Doktorantki do publicznej obrony pracy.

Po wnikliwym zapoznaniu się z pracą ze względu na poziom merytoryczny, oraz ogromny ładunek eksperymentalny wnioskuję o rozważenie przez Radę Naukową Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej możliwości wyróżnienia recenzowanej pracy.

