



Politechnika Łódzka

Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej

Prof. dr hab. inż. Jacek Rynkowski
Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej
Politechniki Łódzkiej
90-924 Łódź, ul. Żeromskiego 116
jacek.rynkowski@p.lodz.pl

Łódź, 2019.09.20

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. **Moniki Fedyny**

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

wykonanej w Zakładzie Chemii i Technologii Paliw na Wydziale Chemicznym
Politechniki Wrocławskiej

promotor pracy: **prof. dr hab. inż. Janusz Trawczyński**

promotor pomocniczy: **dr inż. Karolina Jaroszewska**

Katalityczny proces hydroizomeryzacji długołańcuchowych n-alkanów ma istotne znaczenie w produkcji olejów napędowych nie tylko z ropopochodnych źródeł konwencjonalnych ale także źródeł alternatywnych, takich jak oleje roślinne, biomasa i in. Katalizatorami tego procesu są układy dwufunkcyjne, w najogólniejszym ujęciu typu metal/nośnik, w których na centrach metalicznych przebiegają reakcje u- oraz odwodornienia, natomiast na kwasowych centrach nośnika, reakcje izomeryzacji szkieletowej. Wysokie wymagania, stawiane katalizatorom hydroizomeryzacji, m.in. wysoka aktywność w relatywnie niskich temperaturach oraz duża wydajność do pożądaných i-alkanów przy jednoczesnej niskiej selektywności do produktów krakingu, powodują, że prace nad poszukiwaniem nowych i optymalizacją stosowanych układów katalitycznych są ciągle bardzo aktualne i stanowią przedmiot licznych badań oraz publikacji naukowych.

Praca doktorska mgr inż. Moniki Fedyny poświęcona jest badaniom właściwości fizykochemicznych i katalitycznych katalizatorów platynowych i platynowo-palladowych naniesionych na nośnikach, którymi były kompozyty, składające się z mezoporowatego materiału AISBA-15 oraz zeolitu (beta, mordenit, ZSM-5). Takie połączenie umożliwiło uzyskanie nośnika o bimodalnej, hierarchicznej strukturze mikro-makroporowatej, ułatwiającej dyfuzję reagentów hydroizomeryzacji przy jednoczesnym zachowaniu odpowiednich centrów kwasowych.

Rozprawa liczy 188 ponumerowanych stron i ma klasyczny układ. W części literaturowej (38 str.) doktorantka przedstawiła m.in. najważniejsze informacje na temat istoty i mechanizmu procesu hydroizomeryzacji n-alkanów oraz katalizatorów tego procesu. Dobór treści jest prawidłowy, autorka omówiła najważniejsze czynniki, warunkujące właściwości zarówno nośników jak i katalizatorów. Lektura tekstu wskazuje na umiejętność pisania opracowań naukowych oraz analizy i porównywania wyników badań zaczerpniętych z różnych źródeł. Cała praca zawiera 190 odnośników literaturowych, aktualnych i właściwie cytowanych w pracy. W sumie część literaturową oceniam wysoko.

Cel pracy przedstawiony został w jednym zdaniu, jako cyt.: „*Określenie wpływu wybranych parametrów preparatyki na właściwości katalizatora hydroizomeryzacji n-alkanów osadzonego na mikro-mezoporowatym nośniku*”. Tak lakonicznie sformułowanie celu pracy jest mało precyzyjne i niezbyt dobrze oddaje istotę przeprowadzonych przez doktorantkę badań, których zakres był niezwykle szeroki.

Część doświadczalną otwiera krótkie przedstawienie metodyki oraz zwięzły opis preparatyki nośników i katalizatorów. W tabeli 1, w której wymienione są odczynniki stosowane w pracy brak informacji o stopniu ich czystości. W kolejnym podrozdziale doktorantka opisała stosowane techniki badawcze, słusznie skupiając uwagę na tych aspektach poszczególnych metod, które miały najistotniejsze znaczenie w opracowaniu i interpretacji uzyskanych wyników. Wybrane nośniki i katalizatory zostały scharakteryzowane z wykorzystaniem licznych, zaawansowanych technik badawczych: metod opartych na niskotemperaturowej sorpcji azotu, XRD, FTIR, ^{27}Al MAS NMR, chemisorpcji H_2 i CO na metalach, SEM oraz TEM. Większość pomiarów, charakteryzujących fizykochemiczne właściwości badanych układów wykonano w innych jednostkach naukowych: Uniwersytecie Adama Mickiewicza w

Poznaniu, Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu, Uniwersytecie Jagiellońskim, Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN w Łodzi, Politechnice Łódzkiej, oraz Instytucie Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN w Krakowie. Współpraca z wybitnymi jednostkami naukowymi zasługuje na uznanie, chociaż istotna byłaby informacja, czy autorka brała czynny udział w choćby niektórych z wymienionych badań w ramach np. krótkich staży naukowych, czy też jedynie wykorzystywała wyniki zleconych badań.

Wyniki, ilustrowane licznymi rysunkami i tabelami wraz z ich dyskusją zostały przedstawione na 97 stronach tekstu. Zakres przeprowadzonych badań był niezwykle szeroki i obejmował określenie wpływu bardzo wielu czynników na właściwości fizykochemiczne (przede wszystkim tekstualne) i katalityczne otrzymanych nośników oraz katalizatorów. M.in. autorka syntezowała AISBA-15 w środowisku trzech różnych kwasów (HCl, HNO₃, H₂SO₄), otrzymywała bimodalne układy (AISBA-1) dwiema metodami, z wykorzystaniem trzech różnych zeolitów o zróżnicowanej ilości (beta, mordenit, ZSM-5), stosowała trzy różne prekursory [H₂PtCl₆, Pt(NH₃)₄(NO₃)₂, Pt(NH₃)₄Cl₂] do otrzymania katalizatorów platynowych o zawartości platyny (0,15 – 0,7 %mas.) etc. Zastosowanie tak wielu zmiennych prowadziło niekiedy do otrzymania fragmentarycznych wyników, na podstawie których trudno było wyciągnąć uogólniające wnioski. Moim zdaniem zakres pracy był zbyt szeroki, tym bardziej, że nie wszystkie zaplanowane i wykonane badania znajdują racjonalne uzasadnienie, np.: nie bardzo rozumiem sens preparowania AISBA-15 w środowisku kwasu siarkowego, szczególnie przy zastosowaniu takiego samego stosunku molowego reagentów, jak przy użyciu HCl i HNO₃. Przecież w takim wypadku środowisko syntezy było znacznie bardziej kwaśne (wartości pH w tabeli 2) i najprawdopodobniej ten fakt determinował właściwości uzyskanego materiału, a nie rodzaj użytego kwasu.

Pomimo tych zastrzeżeń trzeba z uznaniem stwierdzić, że doktorantka dołożyła wielu starań aby ogromny materiał doświadczalny i uzyskane wyniki właściwie przedstawić i przekonująco zinterpretować. Udało jej się to w dużym stopniu. Niektóre z wniosków, wynikające z przeprowadzonych badań mają istotne znaczenie i poszerzają wiedzę o właściwościach katalitycznych układów, składających się z metali szlachetnych naniesionych na nośniki mikro-mezoporowate, w reakcjach hydroizomeryzacji n-parafin. Do najistotniejszych,

stanowiących jednocześnie najważniejsze osiągnięcia recenzowanej rozprawy należy zaliczyć następujące ustalenia autorki:

- wprowadzenie zeolitu do AISBA-15 na etapie jego syntezy pozwala na uzyskanie nośnika AISBA-15 + zeolit o korzystniejszych właściwościach w porównaniu z mechaniczną mieszaniną AISBA-15 z zeolitem,
- wprowadzenie zeolitu do żelu (prekursora) AISBA-15 w trakcie jego syntezy prowadzi do tworzenia nowych mezoporów w „zeolitowej” części otrzymanego bimodalnego materiału AISBA-15 + zeolit,
- ilość wprowadzanego zeolitu wpływa w istotny sposób na stężenie i moc centrów kwasowych na powierzchni nośnika,
- katalizatory platynowe naniesione na bimodalnych nośnikach AISBA-15 + zeolit wykazują wyższą efektywność w reakcji hydroizomeryzacji n-heptanu i n-heksadekanu niż katalizatory naniesione na AISBA-15,
- stosunek Si/Al zeolitu wprowadzanego podczas syntezy AISBA-15 istotnie wpływa na stopień jego dealuminacji,
- układ AISBA-15 + zeolit uzyskany w oparciu o wysokokrzemowy zeolit beta, pomimo mniejszej aktywności, wykazuje wyższą selektywność reakcji izomeryzacji,
- katalizatory platynowe otrzymane z kwasu chloroplatynowego wykazują wyższą dyspersję metalu, niż otrzymane z prekursorów, w których platyna występuje w formie kationów $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$,
- katalizator bimetaliczny PtPd/AISBA-15 + zeolit wykazuje wyższą selektywność do produktów izomeryzacji w porównaniu do odpowiednika monometalicznego,
- doświadczenia, wynikające z przeprowadzonych badań, mogą być efektywnie wykorzystane w opracowaniu katalizatorów metalicznych izomeryzacji n-alkanów naniesionych na bimodalny nośnik AISBA-15 + zeolit beta, posiadających bardzo korzystne właściwości katalityczne, w szczególności wysoką selektywność do i-alkanów, dzięki umiarkowanej kwasowości, bliskości i właściwej proporcji aktywnych centrów kwasowych i metalicznych oraz występowaniu wtórnych mezoporów w strukturze nośnika.

Należy również podkreślić, że wartość naukowa części najważniejszych wyników i wniosków, wynikających z pracy, została zweryfikowana faktem

opublikowania ich w bardzo dobrym artykule w jednym z najlepszych czasopism katalitycznych na świecie – Applied Catalysis B: Environmental. Sposoby preparatyki materiałów nośnikowych badanych w pracy mają ponadto zdolność patentową, czego dowodem są dwa zgłoszenia patentowe.

Pod względem formalnym praca nie wzbudza większych zastrzeżeń. Napisana jest poprawnym językiem, różnego rodzaju usterki (poza dość obficie występującymi błędami literowymi) są nieliczne. Z obowiązku recenzenta podaję kilka niefortunnych sformułowań oraz dostrzeżonych błędów:

str. 64 – zastosowanie HNO_3 zwiększa ilość Al włączoną do struktury.....

str. 69 – stopień dyspersji

str. 86 – Dyspersję platyny i wielkość jej cząstek w badanych katalizatorach określono metodą rentgenowskiej dyfraktometrii proszkowej.....

str.111 – w zdaniu, zaczynającym się od: *Mniejsza wartość.....*brak jest orzeczenia.

Przedstawione w recenzji uwagi nie mają wpływu na ogólnie wysoką ocenę rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Moniki Fedyny. Autorka wykazała umiejętność przeprowadzenia badań naukowych na dobrym poziomie z wykorzystaniem nowoczesnych metod badawczych. Uzyskane wyniki wnoszą niewątpliwie nowe elementy do wiedzy o sposobach preparatyki unikatowych materiałów o bimodalnej strukturze porów, mogących znaleźć zastosowanie jako nośniki dwufunkcyjnych katalizatorów hydroizomeryzacji n-alkanów. O wartości pracy świadczą także fakt opublikowania jej znacznej części w bardzo dobrych czasopismach oraz dwa zgłoszenia patentowe.

Stwierdzam więc, że rozprawa spełnia bez zastrzeżeń wszelkie wymagania, stawiane pracom doktorskim przez ustawę z dnia 14 marca 2003 r. (Dz.U. nr 65 poz. 595 z późniejszymi zmianami) o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki i z przekonaniem wnoszę do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej o jej przyjęcie i dopuszczenie Pani mgr inż. Moniki Fedyny do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie, biorąc pod uwagę przedstawione w recenzji walory pracy, wyrażam opinię, że zasługuje ona na wyróżnienie.

Oguzowski