

dr hab. inż. Piotr Michorczyk

Kraków 04.09.2014

Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki

Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej

Zespół Katalizy Heterogenicznej

pmichor@pk.edu.pl

RECENZJA

rozprawy doktorskiej **Pani mgr Kingi Mlekodaj**

pt. "Badania porowatości krystalicznych materiałów mikroporowatych z zastosowaniem termodesorpcji węglowodorów".

Praca doktorska Pani mgr Kingi Mlekodaj poświęcona jest badaniom porowatości krystalicznych materiałów mikroporowatych. W badaniach zastosowano nowatorską metodę quasi-równowagowej temperaturowo programowanej desorpcji i adsorpcji (QE-TPDA) węglowodorów, która została opracowana przez promotora pracy dr hab. Wacława Makowskiego. Doktorantka za cel postawiła sobie zbadanie przydatności metody QE-TPDA do określenia pojemności sorpcyjnej, rozkładu wielkości mezoporów oraz objętości mikro- i mezoporów materiałów krystalicznych. Obiektem zainteresowań Doktorantki były materiały zeolitowe o zróżnicowanej strukturze, kształcie i wielkości krystalitów oraz wybrane porowate sieci metaloorganiczne.

Ze względu na ogromne znaczenie zeolitów jako katalizatorów heterogenicznych w procesach prowadzonych na wielką skalę przemysłową oraz jako sorbentów stosowanych, np. w procesach rozdzielania i usuwania zanieczyszczeń, temat rozprawy uważam za bardzo aktualny. Zazwyczaj do badań porowatości mikro- i mezoporowatych materiałów stosuje się niskotemperaturową sorpcję gazów inertnych, takich jak: azot, argon lub gazów o małej reaktywności np. ditlenku węgla. Zastosowanie adsorbatów węglowodorowych w badaniach porowatości materiałów zeolitycznych wnosi ze sobą nową jakość. Podstawową zaletą jest to, że w badaniach mogą być stosowane węglowodory o zróżnicowanej wielkości kinetycznej, które w różny sposób będą zapełniać kanały materiału porowatego w zależności od wielkości jego porów. Ponadto, ze względu na fakt, że materiały zeolitowe są powszechnie stosowane jako katalizatory w procesach petrochemicznych bazujących na ropie naftowej, zastosowanie do badań porowatości metodą QE-TPDA, w której węglowodory, a nie gazy inertne są stosowane jako adsorbaty powinno dostarczyć cennej informacji na temat rzeczywistej dostępności "katalitycznej" kanałów.

Układ recenzowanej pracy jest przejrzysty. Po spisie treści pracę rozpoczyna streszczenie w języku polskim i angielskim, które obejmuje również cel i zakres pracy. Nieco szkoda, że ze streszczenia Doktorantka nie pokusiła się wyodrębnić celu i zakresu badań w osobnym punkcie. W

kolejnej części pracy zamieszczono opracowanie literaturowe składające się zasadniczo z dwóch części. W pierwszej przedstawiono ogólną charakterystykę, zastosowania praktyczne oraz budowę materiałów zeolitowych i porowatych sieci metaloorganicznych. Skupiono się głównie na krystalicznych materiałach porowatych, które były przedmiotem badań eksperymentalnych. Z kolei, w drugiej części opisano metody badawcze stosowane do charakterystyki fizykochemicznej materiałów porowatych. Duży podrozdział poświęcono sorpcyjnym metodom analizy porowatości. Doktorantka w sposób jasny i "nieprzegadany" opisała podstawy teorii adsorpcji oraz modele i równania zastosowane w pracy. Ponadto wyjaśniła istotę i nowatorstwo metody cyklicznych pomiarów profili desorpcji i adsorpcji węglowodorów w warunkach zbliżonych do stanu równowagowego. Ostatni niewielki podrozdział w tej części pracy jest poświęcony innym metodom fizykochemicznym zastosowanym w niniejszej pracy (podrozdział 1.6). W tym podrozdziale w sposób skrócony opisano metodę dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego, obrazowania SEM i TEM, analizę termogravimetryczną, spektroskopię IR oraz niskotemperaturową sorpcję azotu. W moim przekonaniu, że względu na fakt, że w opisie znajdują się również informacje szczegółowe dotyczące aparatów zastosowanych w badaniach (nazwy własne urządzeń, wyposażenie, ustawienia itd.) oraz sposobu wykonania eksperymentów, ten podrozdział byłoby lepiej przedstawić w eksperymentalnej części pracy zamieszczonej w rozdziale nr 2. We wspomnianym rozdziale nr 2 zamieszczono pozostałe informacje związane z preparatyką materiałów krystalicznych i sposobem przeprowadzania eksperymentów QE-TPDA. Z części eksperymentalnej wynika, że badania QE-TPDA przeprowadzono dla szerokiej gamy materiałów zeolitowych komercyjnie dostępnych oraz różnych innych materiałów zeolitowych otrzymanych lub zmodyfikowanych (np. desilikowanych zeolitów ZSM-5 i NH₄BEA) w zespołach badawczych współpracujących z grupą dr hab. Wacława Makowskiego. Ponadto, badania wykonano dla serii porowatych polimerów koordynacyjnych, które Doktorantka syntezowała będąc na stażu naukowym na Uniwersytecie Warwick w Coventry w Wielkiej Brytanii oraz dla dostępnych w sprzedaży materiałów. Dobór szerokiego wachlarza materiałów komercyjnych, które są bardzo dobrze zdefiniowane, o zróżnicowanej strukturze i mocy kwasowej, uważam za bardzo trafny, gdyż daje możliwość oceny zalet i wad nowej metody QE-TPDA na drodze porównań z wynikami, np. niskotemperaturowej sorpcji azotu lub argonu.

W kolejnym rozdziale nr 3 Doktorantka przedstawiła wyniki i dyskusję badań własnych. Badania QE-TPDA zostały przeprowadzone w sposób systematyczny i w niektórych przypadkach, jeśli istniała taka konieczność, poparte dodatkowo innymi badaniami fizykochemicznymi. W pierwszym etapie swoich badań Doktorantka skupiła się na komercyjnych zeolitach stosując heksan lub cykloheksan jako adsorbat. Uzyskane wyniki dowiodły, że profile desorpcji-adsorpcji heksanu i cykloheksanu były zbliżone dla materiałów posiadających 12-członowe kanały, podczas gdy dla materiałów o węższych kanałach (8- i 10-członowych) zaobserwowano duże różnice w kształcie

profilów. Ponadto w przypadku mordenitu zauważono podniesienie linii bazowej w zakresie wyższych temperatur, co Doktorantka powiązała z reakcjami krakingu. Niewątpliwie, tę hipotezę wsparłyby badania składu mieszaniny gazowej desorbowanej z powierzchni badanego materiału, np. przekierowując mieszaninę gazową poprzez pętlę dozującą na chromatograf gazowy wyposażony w odpowiednią kolumnę do rozdziału węglowodorów. Z pierwszego etapu badań Doktorantki jasno wynika, że badania porównawcze metodą QE-TPDA przy użyciu różnych adsorbatów dają możliwość odróżnienia zeolitów o szerokich i wąskich kanałach. W kolejnym podrozdziale przedstawiono wyniki badań QE-TPDA dla zeolitów ZSM-5 o zróżnicowanej morfologii. W tych badaniach zastosowano n-heksan, n-nonan i 2,2-dimetylooktan. Za szczególnie ciekawe uważam wyniki badań, w których jako adsorbat użyto 2,2-dimetylooktan. W tym przypadku uzyskano złożony profil QE-TPDA, którego interpretacja doprowadziła Doktorantkę do wniosku, że opracowana metoda QE-TPDA w przypadku zeolitów może posłużyć do rozróżnienia mikroporów strukturalnych od podpowierzchniowych. Interesujące wyniki uzyskano również w badaniach desilikowanych zeolitów ZSM-5, które zamieszczono w podrozdziale 3.1.3. Wyniki badań porównawczych niskotemperaturowej adsorpcji azotu i QE-TPDA dowiodły, że stosowana przez Doktorantkę metoda badawcza daje dobrą zgodność z wynikami sorpcji azotu przy pomiarach objętości mikro i mezoporów. Potwierdzono, że desylikacja zeolitu pozwala wprowadzić mezopory do mikrostruktury zeolitu, co ma wpływ zarówno na dostępność do mikroporów, jak również na właściwości kwasowe. Desylikacji poddano również komercyjny zeolit Beta, w przypadku którego badania QE-TPDA również potwierdziły wyniki badań niskotemperaturowej adsorpcji azotu. Ostatnią grupą materiałów zeolitowych przebadanych przez Doktorantkę były syntezowane w zespole badawczym dr hab. Barbary Gil zeolity: MCM-22, MCM-56 oraz jego modyfikacje. Przedstawione wyniki w podrozdziałach 3.1.5 i 3.1.6 dowiodły użyteczności opracowanej metod do badania porowatości materiałów zeolitowych posiadających kanały 12-członowe. Ostatnią część pracy doświadczalnej Doktorantki stanowiły badania porowatości polimerowych materiałów krystalicznych. W szczególności zbadano przydatność metody QE-TPDA do badań właściwości sorpcyjnych i stabilności materiałów typu MOF z serii Basolit oraz z rodziny Me-CPO-27 (gdzie: Me= Zn, Mg, Ni, Co i Cu). Należy w tym miejscu nadmienić, że są to badania w dużym stopniu nowatorskie. Do chwili obecnej sorpcja lotnych węglowodorów na powierzchni porowatych polimerów krystalicznych była tematem nielicznych prac głównie przeprowadzonych w zespole, w którym Doktorantka wykonała swoje badania. Przeprowadzone badania dowiodły, że porowate polimery koordynacyjne, np. MOF-5, charakteryzują się unikatowymi właściwościami sorpcyjnymi. Uzyskane profile QE-TPDA sorpcji cykloheksanu i 2,2,4-trimetylopentanu posiadają wąskie i intensywne maksima, które przypisano do przemiany fazowej adsorbentu wymuszonej przez adsorpcję. Interesujące wyniki badań QE-TPDA uzyskano również w przypadku materiałów z serii Me-CPO-27 otrzymanych przez Doktorantkę na stażu naukowym na Uniwersytecie Warwick.

niewielkich różnic w wielkości porów (1.09-1.10 nm) w serii materiałów Me-CPO-27 zaobserwowano duże różnice w ilości zaadsorbowanego n-heksanu oraz w temperaturze jego desorpcji i adsorpcji. Ciekawy jest również efekt wzrostu pojemności sorpcyjnej w kolejnych cyklach zaobserwowany w przypadku materiału Zn-CPO-27. Wszystkie wyżej opisane efekty zaobserwowane w przypadku porowatych polimerów koordynacyjnych nie zostały wcześniej opisane i zinterpretowane w literaturze, co podkreśla pionierski charakter przeprowadzonych przez Doktorantkę badań.

Analiza merytorycznej zawartości części doświadczalnej pracy doprowadziła mnie do kilku pytań szczegółowych przedstawionych poniżej:

1m) Wydaje się, że podstawowym problemem przy ocenie porowatości na podstawie adsorpcji węglowodorów może być ich reaktywność. W przypadku materiałów zeolitowych, które katalizują reakcje izomeryzacji, odwodornienia, krakingu i oligomeryzacji (w przypadku węglowodorów nienasyconych) może to prowadzić do powstawania różnych produktów. Zakres stosowanych temperatur w badaniach QE-TPDA (do 500 °C) wskazuje, że większość w/w reakcji może zachodzić w trakcie desorpcji/adsorpcji węglowodorów. Mając na uwadze powyższe, oraz fakt, że zastosowano detektor niespecyficzny względem poszczególnych gazów przepływających można się spodziewać, że sygnał TCD będzie sygnałem sumarycznym produktów i substratów, którego przewodnictwo cieplne będzie się zmieniać w funkcji składu mieszaniny gazowej. W związku z powyższym, czy Doktorantka próbowała oszacować w jakim stopniu wspomniane reakcje mogą wpłynąć na wyniki badań QE-TPDA?

2m) Nie do końca jest dla mnie jasne dlaczego Doktorantka w pierwszej części swoich badań (podrozdział 3.1.1) zdecydowała się zastosować różne formy zeolitów, np. formy protonowe zeolitu Y i ZSM-5, sodowe 13X i mordenitu oraz wapniową w przypadku sit molekularnych 5A. Czy było to podyktowane mocą kwasową zeolitów? W tym miejscu pojawia się również pytanie dlaczego tylko w przypadku mordenitu podniesienie linii bazowej przypisano reakcjom krakingu? Zgodnie z opisem Doktorantki w badaniach zastosowano formę sodową, a nie protonową mordenitu, co niewątpliwie powinno zahamować reakcje krakingu.

3m) Jak wykazała Doktorantka w swojej pracy, w przypadku zeolitowych materiałów, zastosowanie w badaniach QE-TPDA molekuł o dużych masach cząsteczkowych, np. 2,2-dimetylooktanu jako adsorbentu może ujawnić różnice w morfologii kryształów, co można uznać za ważną zaletę tej metody badawczej. Jednak wiadomym jest, że ze wzrostem masy cząsteczkowej węglowodoru rośnie również jego reaktywność. W przypadku protonowych form zeolitów prowadzi to między innymi do powstawania depozytu węglowego. Dobrym przykładem jest wspomniany w części literaturowej zeolit USY, który w warunkach procesu FCC (prowadzonego zwykle w 450 °C) ulega dezaktywacji przez zakokowanie w czasie kilku sekund. Podsumowując, chciałbym zapytać Doktorantkę czy badała materiały zeolitowe po pomiarach QE-TPDA pod kątem zawartości w nich "koku"? Czy

przeprowadziła pomiary cyklicznej desorpcji-adsorpcji na tej samej próbce? Jeśli zachodziłaby dezaktywacja poprzez zakoksowanie to w takim cyklicznym eksperymencie w kolejnych cyklach intensywność pików desorpcji i adsorpcji powinna maleć w miarę blokowania porów materiału. Być może takie cykliczne eksperymenty dostarczą cennych informacji o sposobie dezaktywacji materiałów zeolitowych, co niewątpliwie będzie przydatne przy opracowywaniu, np. nowych katalizatorów dla procesu krakingu katalitycznego.

Uważna lektura pracy wykazała również uchybienia natury edytorskiej. Zauważone usterki w trakcie czytania recenzowanej pracy zamieszczam poniżej w kolejności chronologicznej ich występowania:

1e) Literówki, np. na str. 7 w piątej linii od dołu.

2e) Na stronie 67 w tabeli 2.1.1 zestawiono nazwy handlowe i producentów komercyjnych zeolitów. Dane w tabeli zawierają również tzw. moduły krzemowe (tutaj wyrażone jako stosunek atomowy Si/Al). Czy podane wartości w nawiasach dla form amonowych zeolitów ZSM-5 i beta są wartościami zmierzonymi przez Doktorantkę? Zgodnie z najnowszym katalogiem producenta wartości Si/Al są nieco inne, np. dla ZSM-5 (CBV5524G) wartość podawana przez producenta wynosi Si/Al=25 (w katalogu $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=50$), a nie jak jest w tabeli 2.1.1, gdzie wartość Si/Al wynosi 32.

3e) Na stronie 68 w wytłuszczonym nagłówku zeolit beta jest opisany jako "Beta(Si/Al=22)", natomiast w tabeli 2.1.1 ten sam zeolit jest nazwany $\text{NH}_4\text{BEA}(\text{Si}/\text{Al}=22)$, a na stronie 68 w tekście NH_4BEA .

4e) Na stronie 92 napisano, że w tabeli 3.1.2 zestawione są wartości powierzchni właściwej oraz objętości mikroporów i mezoporów zmierzone na podstawie niskotemperaturowej sorpcji azotu, które są zgodne z pomiarami QE-TPDA. Jednakże w tabeli zestawione są wyłącznie pomiary powierzchni właściwej wyznaczone metodą BET, na podstawie izoterm adsorpcji azotu.

5e) Na stronie 97 w opisie do rysunku 3.1.11 brak jest wyjaśnienia numeracji rysunków "a, b, c i d".

6e) Na stronie 101 opis rysunku 3.1.14 jest w języku angielskim. Podobnie opis rysunku 3.1.15 na stronie 105.

7e) Na stronie 107, przypis dolny do tabeli 3.1.6 przesunięty nad tabelę.

8e) Na stronie 119, w tabeli 3.1.8, niewłaściwa jednostka powierzchni właściwej " m^3/g ".

9e) Niespójny sposób opisu osi, np.:

- na rys. 3.1.24b, jest " V_{ads} ", na rysunku 3.2.7 (str. 132) jest V_a , natomiast na 3.1.15 jest opis angielski "Quantity Adsorbed".

- na rysunku 3.1.4 ilustrującym wyniki XRD brak jest opisu osi Y, natomiast na rysunku 3.1.24a przedstawiono skrócony zapis angielski " I [a.u.]".

10e) Na stronach 129 i 130 oraz 132 i 133 powtórzono numerację rysunków 3.2.7 i 3.2.8. Podobnie numerację rysunku 3.2.15 ze strony 142 powtórzono na stronie 143.

11e) Na stronie 133 brak jest pełnego opisu osi Y do rysunku 3.2.8a.

12e) Literatura cytowana:

- Numer, tom i strony powinny być zapisane w języku polskim.
- Brak pełnych danych bibliograficznych w odnośniku nr 88.
- Drugi człon nazwy czasopisma z małej litery w odnośniku literaturowym nr 172.

Kończąc chciałbym nadmienić, że w pracy nie znalazłem istotnych błędów merytorycznych. Moje uwagi dotyczą głównie dużej aktywności zeolitów i reaktywności węglowodorów zastosowanych w badaniach QE-TPDA w wyższych temperaturach, co może mieć (niekoniecznie ma) wpływ, np. na powtarzalność metody. Dostrzeżone uchybienia są głównie natury edytorskiej, co zwykle związane jest z pośpiechem przy redagowaniu pracy. Oczywiście nie umniejsza to naukowości recenzowanej pracy doktorskiej, którą oceniam bardzo wysoko. Należy w tym miejscu nadmienić, że podjęta przez Doktorantkę tematyka jest nowatorska. Dlatego też w swojej interpretacji wyników Doktorantka nie mogła się oprzeć na wynikach badań innych zespołów naukowych.

Analizując dorobek naukowy Doktorantki można zauważyć jej dużą aktywność zlokalizowaną w obszarze badań sorpcyjnych materiałów zeolitowych i polimerów metaloorganicznych. W dorobku Doktorantki znajduje się sześć publikacji w renomowanych czasopismach, takich jak: J. Catal., Miroporous Mesoporous Mater., Dalton Transactions, Adsorption czy Termochimic. Acta, co świadczy niewątpliwie o wysokim poziomie naukowym przeprowadzonych badań. Łączny współczynnik wpływu sześciu publikacji wynosi 20,43 (IF za 2014/2013 rok), co uważam za wynik bardzo dobry na tym etapie kariery naukowej. Ponadto, Doktorantka jest również współautorką 12 prezentacji na konferencjach krajowych i międzynarodowych. Duża aktywność naukowa Doktorantki przejawia się również tzw. mobilnością naukową. Doktorantka w okresie studiów doktoranckich była na stażu naukowym na Uniwersytecie Warwick w Coventry w Wielkiej Brytanii.

Podsumowując, recenzowana praca doktorska Pani mgr Kingi Mlekođaj przedstawia badania stanowiące oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Pomimo drobnych uchybień głównie natury edytorskiej uważam, że przedstawione wyniki są interesujące i wskazują na nowy kierunek zastosowań metody QE-TPDA do badań porowatości mikro i mezoporowatych materiałów. Stwierdzam, że recenzowana praca spełnia ustawowe wymagania stawiane pracom doktorskim (*rozporządzenie MNiS z dnia 15 stycznia 2004; Dz. U z 2004., nr. 15 poz. 128 z późniejszymi zmianami* oraz art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki; *Dz.U. z 2003 r., nr. 65 pozycja 595 z późniejszymi zmianami*) w związku z tym wnoszę do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego wniosek o przyjęcie pracy i dopuszczenie Pani mgr Kingi Mlekođaj do dalszych etapów przewodu doktorskiego.