



Prof dr hab. inż. Włodzimierz Mozgawa

Recenzja rozprawy doktorskiej Mgr Karoliny Tarach pt.
„Zeolity hierarchiczne otrzymane na drodze desilikacji - charakterystyka
teksturalna i spektroskopowa. Natura i dostępność centrów kwasowych”
wykonanej pod kierunkiem prof. dr hab. Jerzego Datki
na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego

Przedstawiona do recenzji rozprawa Pani Mgr Karoliny Tarach dotyczy badań nad zeolitami o hierarchicznym systemie porów otrzymywanych w wyniku procesu desilikacji. Badania ukierunkowane były na określenie natury, stężenia i dostępności centrów kwasowych mających decydujący wpływ na właściwości katalityczne zeolitów wykorzystywanych np. w procesach fluidalnego krakingu katalitycznego (FCC). Właściwości te sprawdzano dla wybranych modelowych cząsteczek (*n*-dekanu oraz silnie rozgałęziony 1,3,5-triizopropylbenzenu (TIPB)) oraz oleju gazowego próżniowego. Badania te wpisują się w niezwykle nośną i ciągle rozwijaną tematykę związaną z zastosowaniem zeolitów w katalitycznych procesach stosowanych w wielu technologiach chemicznych.

Rozprawa zredagowana jest w układzie tradycyjnym tzn. można wydzielić część literaturową (pierwsze 3 rozdziały), cel pracy, część związaną z badaniami własnymi (4 rozdziały, z których każdy zawiera liczne podrozdziały) podsumowanie i wnioski końcowe, obszerny aneks (z opisem stosowanych procedur i metod) oraz bibliografia (130 pozycji). Wszystko to na 146 stronach. Dodatkowo w pracy zamieszczono dorobek naukowy Autorki, który należy uznać za bardzo dobry jak na ten etap rozwoju. Składa się na niego m.in. 8 publikacji, które ukazały się w czasopismach z bazy JCR i - co warte podkreślenia - aż w czterech z nich Doktorantka jest pierwszym autorem. Wyniki badań prezentowane były 29 razy na konferencjach naukowych. Ponieważ zarówno publikacje jak i wystąpienia konferencyjne związane są z tematyką pracy, ocena dysertacji stawia

recenzenta w dość wygodnej sytuacji braku konieczności weryfikowania wszystkich aspektów strony merytorycznej pracy, gdyż większość z nich została już kompetentnie zweryfikowana przez wielu innych naukowców.

Część literaturowa pracy to zwięzły opis zeolitów i ich podstawowych właściwości ze szczególnym naciskiem na wykorzystane w pracy zeolity MFI i BEA. Przedstawione zostały również poglądy innych autorów na procesy desilikacji i krakingu katalitycznego realizowanego na zeolitach. Mimo, iż ta część pracy nie jest zbytnio rozbudowana (21 stron), to Doktorantce udało się w syntetyczny i bardzo elegancki sposób przedstawić dostępne w literaturze, ważniejsze zagadnienia związane z tematyką pracy. Bazując na 97 pozycjach literaturowych pokazała spore rozeznanie w piśmiennictwie, a opisane zagadnienia zostały przedstawione w sposób jasny i kompetentny, co świadczy o dobrym zrozumieniu opisywanych problemów. Cenne jest, że przedstawiono różne podejścia w opisie zagadnień (jak np. opis procesów katalitycznych). Podana argumentacja, które z tych podejść jest najbardziej prawidłowe świadczy o sporej dojrzałości naukowej Autorki. Drobnym zarzutem do tej części pracy jest stosunkowo mała liczba cytowań prac najnowszych. W całym przeglądzie można znaleźć tylko 3 pozycje z 2013 roku, a przecież aktualność tej tematyki na pewno nie maleje w ostatnich latach. Wydaje się także (bo pewności nie mam), że cenne byłoby również przeanalizowanie wpływu defektów punktowych struktury zeolitów na procesy desilikacji i powstające w ich wyniku materiały o hierarchicznym systemie porów.

W kolejnej części przedstawiono cel pracy, którym było określenie zmian jakie wywołuje proces desilikacji w naturze i dostępności centrów kwasowych oraz powiązanie uzyskanych wyników z właściwościami katalitycznymi badanych materiałów w krakingu modelowych cząsteczek oraz oleju gazowego próżniowego w warunkach symulujących proces fluidalnego krakingu katalitycznego (FCC). Założono zbadanie wpływ wodorotlenku tetrabutylamonowego jako czynnika desilikującego na charakterystykę i aktywność katalityczną hierarchicznych zeolitów. Zaplanowano również zbadanie stabilności termicznej zeolitów hierarchicznych wobec steamingu w warunkach odpowiadających warunkom regeneracji katalizatorów FCC. Do badań wytypowano zeolity MFI i BEA o zmiennym stosunku Si/Al w związku z ich potencjalnym zastosowaniem jako dodatków do katalizatorów FCC.

Badania własne Autorka opisała w czterech obszernych rozdziałach. Każdy z nich kończą podsumowania, w których przedstawiono najważniejsze wnioski odnoszące się do poszczególnych części pracy. To dobry i sprawdzony pomysł na klarowne przedstawianie i dyskusję szczegółowych rezultatów, znacznie ułatwiający zadanie czytelnikowi.

Rozdział 4 poświęcony jest charakterystyce wykorzystanych w pracy zeolitów poddanych desilikacji. O tym, że charakterystyka ta była wielostronna świadczy już dość rozbudowany tytuł rozdziału: „Skład chemiczny, krystaliczność, dystrybucja oraz status krzemu i glinu w mikro/mezoporowatych zeolitach”. Tak na marginesie, tendencje do zawierania wielu informacji od razu w tytułach daje się zauważyć również w innych miejscach dzieła (w tym w tytule głównym). Ważnymi rezultatami otrzymanymi w tej części pracy było m.in. stwierdzenie na podstawie badań NMR, a następnie logiczne wyjaśnienie większej selektywności procesu desilikacji w stosunku do atomów krzemu w otoczeniu, których nie znajduje się atom glinu oraz wykazanie wpływu parametrów i sposobu prowadzenia procesu na stopień amorfizacji materiału.

Kolejnym etapem badań to dalsza charakterystyka materiałów zeolitycznych (rozdział 5). Przedstawione w nim zostały właściwości teksturalne desilikowanych zeolitów określone na podstawie badań objętości, wielkości i powierzchni porów, badań sorpcyjnych (określenie typu niskotemperaturowych izoterm sorpcji N_2) oraz obserwacji z wykorzystaniem transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Badania właściwości teksturalnych przeprowadzono także dla wybranej formy zeolitu (MFI/164) po obróbce termicznej w obecności wody (steaming). Uzyskane rezultaty jednoznacznie potwierdzają otrzymanie w wyniku desilikacji, spodziewanego, stabilnego drugorzędowego systemu mezoporów w strukturze mikroporowatych zeolitów. Co ważne, system ten nie ulega destrukcji w wyniku obróbki termicznej do temperatury $700^\circ C$. Tym samym, potwierdzono zasadność wykorzystania metody desilikacji w generowaniu hierarchicznego systemu porów w zeolitach. Lektura dwóch pierwszych rozdziałów części doświadczalnej (4 i 5) utwierdza także w przekonaniu, jak korzystne jest zastosowanie TBAOH jako dodatkowego czynnika desilikującego (z punktu widzenia opisywanych zastosowań zeolitów często korzystniejsze w stosunku do stosowania wyłącznie NaOH). Oprócz

tego, że TBAOH pełni rolę PDA (*pore directing agent*), to także umożliwia m.in. otrzymanie materiałów o wyższej krystaliczności oraz uzyskanie mezoporów o mniejszych rozmiarach i węższym rozkładzie średnicy porów oraz większej powierzchni mezoporów. Jedyne co mogłoby być nieco jaśniej przedstawione to problem tworzenia się porów w przestrzeniach międzyziarnowych. Czy można zakładać, że Autorka pisząc o tych przestrzeniach miała na myśli słabiej uporządkowane obszary graniczne materiału polikrystalicznego.

Rozdział 6 to najobszerniejsza i na pewno jedna z najważniejszych części pracy. Opisano w niej naturę i dostępność centrów aktywnych w otrzymanych zeolitach hierarchicznych na podstawie badań spektroskopowych w podczerwieni z wykorzystaniem cząsteczek sond. Na przykładzie tego rozdziału widać jak Doktorantka doskonale wpięła się w nurt jednego z głównych wątków badawczych prowadzonych z wieloma sukcesami od lat w Grupie Chemii Zeolitów w Zakładzie Chemii Nieorganicznej Wydziału Chemii UJ. Jest to bardzo dobry przykład wykorzystania przez Autorkę dotychczasowych osiągnięć i wiedzy Grupy do twórczego i oryginalnego rozwinięcia nowych pomysłów badawczych. W rozdziale przedstawiono jak można określać rodzaje grup OH na podstawie widm IR i jak na dystrybucje tych grup w strukturze zeolitu wpływa przebieg desilikacji i obróbki materiału. Wykazano także, że w oparciu o widma zeolitów po procesach sorpcyjnych można śledzić właściwości kwasowe materiałów w tym najważniejsze z punktu widzenia katalizy stężenie i moc centrów kwasowych Brønsteda (sorpcja pirydyny) oraz Lewisa (sorpcja pirydyny, amoniaku czy tlenku węgla), a także ich dostępność szczególnie dla dużych i rozgałęzionych cząsteczek substratów reakcji katalitycznych. W rozdziale zaprezentowano opracowaną metodę ilościowych badań dostępności centrów aktywnych z wykorzystaniem różnych cząsteczek sond (Pn - *pivalonitrile*, tertbutylnitryl, $(\text{CH}_3)_3\text{CCN}$) i Coll - *collidine*, 4,6-trimetylopirydyna, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$) oraz wyników jej zastosowania do oceny zmian w dostępności centrów aktywnych hierarchicznych zeolitów. Opracowanie tej metody (a w zasadzie dostosowanie jej do badań otrzymanych w pracy materiałów) należy uznać za jedno z najważniejszych osiągnięć dysertacji. Z drobnych uwag do tej części należy wymienić nienajszczęśliwsze sformułowania jak np.: czy można mówić, że grupy OH mają mikro- czy mezoporowaty charakter, albo czy określenie „zeolit macierzysty” jest lepsze od „wyjściowy”? Na rys

6.2 przeszkadza brak korekty linii bazowej, co przecież powinno być istotne przy opisie ilościowym widm. Trudno też znaleźć informację jak wyznaczono intensywność integralną poszczególnych pasm (np. pasma 3740cm^{-1} str. 63).

Ostatni rozdział badań własnych poświęcony został badaniom aktywności katalitycznej desilikowanych zeolitów. W badaniach tych sprawdzano czy określone w poprzednich rozdziałach parametry otrzymanych materiałów wpływają na konwersję i selektywność, na tendencję do reakcji przeniesienia protonu oraz eksperymentalnie wyznaczone wartości stałych szybkości reakcji katalizowanych przez zeolity. Badania wykonano dla substratów: *n*-dekanu i TIPB (1,3,5-triizopropylobenzen), różniących się wielkością cząsteczek dzięki czemu możliwe było określenie roli tak kwasowości jak i dostępności centrów. Badano także kraking oleju gazowego próżniowego pod kątem potencjalnego zastosowania w przemyśle. Ważnym elementem było określenie stabilności katalizatorów wobec steamingu.

Wykazano, że wraz z utworzeniem w wyniku desilikacji hierarchicznego systemu mezoporów następuje poprawa aktywności katalitycznej w porównaniu do zeolitów wyjściowych (choć nie w każdym przypadku). Szczególnie korzystnie wpływa na tą aktywność zastosowanie do desilikacji obok NaOH również TBAOH, co ma związek z utworzeniem mezoporów o mniejszych średnicach oraz mniejszym rozrzucie wartości tego parametru. Jednak stwierdzono również spadek konwersji w reakcjach krakingu *n*-dekanu (szczególnie w przypadku stosowania NaOH jako czynnika desilikującego), co ma związek ze spadkiem mocy kwasowej centrów protonowych po desilikacji. Najbardziej obiecujące rezultaty otrzymano dla krakingu VGO na hierarchicznym zeolicie BEA desilikowanym NaOH&TBAOH. Materiał ten spełnia kryteria katalizatorów stosowanych w procesie FCC. Zwiększona wydajność w produkcji propenu przy zachowaniu selektywności do benzyny i LCO, pozwala zakładać jego szerokie zastosowanie jako katalizator FCC.

W rozdziale 8 przedstawiono w zwięzłej formie podsumowanie i wnioski końcowe odnoszące się do całości dzieła wskazując na najważniejsze – zdaniem Autorki – efekty prowadzonych badań. Efekty te potwierdzają realizację planów badawczych zawartych w celach pracy.

Kończąc, należy z podziwem odnieść się także do strony edytorskiej i graficznej pracy oraz wysokiego poziomu językowego tekstu. Pod tymi względami pracę należy uznać za wyróżniającą. Z dużą pewnością można stwierdzić, że już teraz mamy do czynienia z osobą o doskonałych predyspozycjach do pisania dzieł naukowych, a dalszy rozwój pozwoli na osiągnięcie poziomu najwyższego.

W odniesieniu do pracy trudno sformułować zasadnicze zastrzeżenia merytoryczne (wszystkie przedstawione uwagi dotyczą spraw małej wagi). Lektura pracy upewnia w przekonaniu, że mamy do czynienia z osobą która obok posiadanej pasji badawczej potrafi z powodzeniem prezentować swoje osiągnięcia.

Wniosek końcowy

Przesłaną do recenzji pracę oceniam bardzo wysoko. Zakres badań, ich realizacja, interpretacja wyników i wnioskowanie wskazują na doskonałe przygotowanie Pani Karoliny Tarach do prowadzenia działalności naukowej.

Podsumowując, uważam, że praca w pełni spełnia wymogi odpowiednich przepisów prawnych i zwyczajowych stawianych pracom doktorskim i wnoszę do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego o dopuszczenie Pani Mgr Karoliny Tarach do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie, mając na uwadze ponadprzeciętny zakres przeprowadzonych badań, bardzo wysoki poziom naukowy dysertacji i dorobku Autorki wnioskuję o **wyróżnienie** recenzowanej rozprawy. Moim zdaniem Doktorantka w pełni na nie zasługuje.

Kraków, 17 stycznia 2014r.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Magda', is written in a cursive style.