



INSTYTUT KATALIZY I FIZYKOCHEMII POWIERZCHNI im. JERZEGO HABERA
POLSKIEJ AKADEMII NAUK
ul. Niezapominajek 8, 30-239 Kraków

Prof. zw. dr hab. inż. **Bogdan Sulikowski**
v-Przewodniczący Polskiego Towarzystwa Zeolitowego

Tel.: (12) 6395 159; 6395 219 Faks: (12) 4251 923
Poczta elektroniczna: ncsuliko@cyf-kr.edu.pl

Kraków, 20 stycznia 2014 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej Pani Karoliny Tarach

Tytuł rozprawy: „Zeolity hierarchiczne otrzymane na drodze desilikacji – charakterystyka strukturalna i spektroskopowa. Natura i dostępność centrów kwasowych”

Rozprawa doktorska Pani mgr Karoliny Tarach została wykonana na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie pod kierunkiem Pana prof. zw. dr. hab. Jerzego Datki. Dysertacja wykonana pod auspicjami *Międzynarodowych Projektów Doktoranckich* (MPD) liczy 159 stron i obejmuje wprowadzenie, część literaturową, cel pracy, badania własne z podziałem na cztery podrozdziały, podsumowanie i wnioski końcowe, aneks, literaturę cytowaną, spis rysunków, spis tabel, dorobek naukowy Autorki oraz streszczenie napisane w języku angielskim.

Procesy katalityczne przebiegające na zeolitach zawierających centra kwasowe Brønsteda stanowią podstawę wielkiego przemysłu chemicznego. Są one realizowane zwykle w dużej skali przemysłowej. Wśród wielu procesów katalitycznych przebiegających z udziałem zeolitów szczególne znaczenie posiada kraming katalityczny. Jest to największy tonażowo proces katalityczny przeprowadzany w wielu krajach na świecie. Proces kramingu katalitycznego posiada nie tylko wielkie znaczenie praktyczne, ale i poznawcze. Kamieniem milowym w rozwoju technologii kramingu katalitycznego było wprowadzenie katalizatora o synonimie *Durabead-5*, produkowanego na osnowie zeolitu typu X. Później, do produkcji katalizatorów wprowadzono także zeolity Y i ZSM-5. Katalizatory zeolitowe wykazują znacznie wyższą aktywność i selektywność w porównaniu do poprzednio stosowanych amorficznych katalizatorów glinokrzemianowych. Prowadzone od kilkudziesięciu lat wielokierunkowe badania kramingu katalitycznego z udziałem modelowych węglowodorów lub ich mieszanin pozwoliły na scharakteryzowanie i zrozumienie wielu nowych aspektów tego procesu. Przybliżyły także znacznie poznanie, na poziomie molekularnym, wielu mechanizmów reakcji równoległo-następczych zachodzących podczas kramingu różnych frakcji surowcowych.

W swojej pracy Autorka postanowiła zająć się otrzymywaniem zeolitów hierarchicznych, scharakteryzowaniem ich pod względem fizykochemicznym dostępnymi metodami, w tym



spektroskopią w podczerwieni oraz spektroskopią NMR, oraz skorelowaniem właściwości fizykochemicznych próbek z testowymi reakcjami krakingu katalitycznego dla wybranych węglowodorów i frakcji próżniowej oleju gazowego. Praca poświęcona jest w szczególności analizie wpływu desilikacji zeolitów na naturę wygenerowanych centrów kwasowych, w tym na ich stężenie w komórce elementarnej zeolitu oraz moc kwasową. Szeroko zakrojone badania fizykochemiczne samych katalizatorów Autorka powiązała następnie ze studium ich właściwości katalitycznych w krakingu katalitycznym dla modelowych cząsteczek *n*-dekanu, 1,3,5-triizopropylobenzenu (TPB) i diizopropylobenzenu (DIPB). Autorka uwzględniła ponadto zagadnienia wpływu obecności pary wodnej w wysokich temperaturach na stabilność (hydro)termiczną badanych zeolitów hierarchicznych.

Tematyka badań pod względem merytorycznym jest niezwykle interesująca. Wpisuje się dobrze w nurt chemii zeolitów dotyczący realuminiowania i nawiązuje bezpośrednio do dogłębnej oceny kwasowości materiałów mikro- i mezoporowatych metodą spektroskopii w podczerwieni, w której profesor Jerzy Datka należy do liderów w skali światowej.

Jako podstawowe materiały do badań zostały wybrane dwa zeolity: ZSM-5 i Beta. Wybór tych dwóch zeolitów do otrzymywania materiałów o budowie hierarchicznej jest trafny i dobrze przemyślany. Zeolit [Si,Al]-ZSM-5 należy bowiem do tych podstawowych kilku zeolitów, które, od momentu opublikowania ich syntezy, a później opisanie struktury, przykuwają nieodmiennie uwagę zespołów badawczych na całym świecie. Zeolit ZSM-5 został otrzymany po raz pierwszy przez badaczy koncernu Mobil Oil (*Zeolite Socony Mobil*) jeszcze w latach sześćdziesiątych. Pod względem składu należy do zeolitów wysokokrzemowych, charakteryzuje się wysoką gęstością topologiczną oraz regularnym, osobliwym systemem przecinających się pod kątem 90° kanałów prostych i sinusoidalnych. Forma wodorowa H-ZSM-5 posiada silne centra kwasowe. Ponadto zeolit ten wykazuje niezwykłą odporność zarówno na czynniki chemiczne i termiczne, jak i na obecność pary wodnej podczas prowadzenia procesów w reaktorach katalitycznych. Nie przypadkiem zatem zeolit ZSM-5 produkuje się w skali przemysłowej w dużych ilościach. Glinokrzemian ten jest stosowany, po odpowiedniej modyfikacji, jako składnik katalizatorów niezbędnych do prowadzenia wielu procesów zachodzących w fazie gazowej lub ciekłej, w tym krakingu katalitycznego. Jest ponadto stosowany w licznych procesach transformacji węglowodorów alkiloaromatycznych, wykorzystujących właściwości kształto-selektywne tego materiału. Pomimo wielu badań poświęconych zeolitowi ZSM-5, opublikowanych w setkach prac i patentów, wciąż odkrywa się nowe zjawiska dotyczące zarówno fizykochemii tego zeolitu, jak i wykazywanych właściwości katalitycznych. ZSM-5 jest też uważany za materiał modelowy ze względu na to, że można otrzymać wiele izomorficznie podstawionych form tego zeolitu, zawierających w pozycjach tetraedrycznych T zamiast glinu inne jony, np. boru, galu, żelaza, wanadu. Co więcej, stosunek krzemu do heteroatomu (czyli Si/T) w strukturze MFI udaje się zmieniać w bardzo szerokich granicach, od około 15 aż do nieskończoności, otrzymując w skrajnym przypadku silnie hydrofobowy *Silikalit-I*, składający się wyłącznie z tetraedrów krzemowych SiO₄.

Z kolei zeolit Beta, będący hybrydą dwóch postaci polimorficznych, o znacznie szerszym systemie porów niż te obecne zeolite typu ZSM-5, można również poddawać różnym

modyfikacjom, na przykład zmieniając w szerokich granicach moduł krzemowy Si/Al na drodze dealuminiowania. Zeolit ten wykorzystuje się już w praktyce w procesach alkilowania węglowodorów aromatycznych, a w literaturze naukowej pojawiają się stale doniesienia opisujące jego nowe zastosowania katalityczne. Dlatego opracowanie sposobu desilikacji zeolitu typu Beta (BEA) wydaje się interesujące zarówno pod względem metodycznym, jak i poznawczym.

Przystępuję do oceny merytorycznej pracy. Dysertacja doktorska jest napisana w układzie klasycznym i dzieli się na dwie główne części - literaturową i doświadczalną. Rozprawę doktorską rozpoczyna podzielony na trzy podrozdziały, 21-stronicowy **Wstęp literaturowy**. W podrozdziale 1 przytoczone są w sposób encyklopedyczny wybrane informacje dotyczące zeolitów. Omówiono tu zarówno wtórne jednostki budowy zeolitów, jak i ich klasyfikację ze względu na wielkość kanałów oraz zawartość glinu. Referencje do tej części są skąpe. Autorka przechodzi następnie do zarysowania właściwości kwasowych zeolitów. Przytacza klasyczny mechanizm powstawania centrów kwasowych według Uytterhoevena, nie podaje odnośnika do tej klasycznej pracy (lub innych podobnych, np. J.W. Warda). Mówiąc o centrach kwasowych Brønsteda należałoby też pokrótce zreferować najistotniejsze badania tych centrów wykonywane metodami: (a) spektroskopii w podczerwieni (która jest podstawową techniką badawczą stosowaną przez doktorantkę); (b) spektroskopii ^1H MRJ (**Magnetycznego Rezonansu Jądrowego**), wzbogacając tym samym znacznie ten podrozdział. Doktorantka nawiązałaby w ten sposób zarówno do wcześniejszych prac wykonanych w zespole prof. J. Datki, a także do innych opracowań monograficznych, w tym napisanych przez profesorów Jacka Klinowskiego z Cambridge i Michaela Hungera ze Stuttgartu. Omówieniem właściwości zeolitów MFI oraz BEA zostały poświęcone 2 strony. W rozdziale tym nie wspomniano o istnieniu, poza klasycznymi glinokrzemianami, ich izomorficznych form podstawionych w miejscach T o koordynacji tetraedrycznej.

W podrozdziale 2 zostały omówione zeolity hierarchiczne i sam proces desilikacji. Otrzymywanie zeolitów hierarchicznych jest możliwe za pomocą wielu metod. W tekście przytoczono tylko niektóre z nich. Nie przeprowadzono szerszej dyskusji wykazującej wady i zalety rozmaitych dróg syntezy takich materiałów.

Ostatni 3 podrozdział przeglądu literaturowego obejmuje zagadnienia związane z przebiegiem krakingu katalitycznego na katalizatorach zeolitowych. Po naszkicowaniu krótkiej historii rozwoju technologii i omówieniu podstaw krakingu katalitycznego Autorka dyskutuje rolę dodatków do katalizatora FCC w postaci zeolitów typu ZSM-5 i potencjalnie Beta. Wynikiem tych rozważań jest ustalenie celu zaplanowanych przez Autorkę badań. Ostatnie strony przeglądu są poświęcone zarysowaniem mechanizmów krakingu katalitycznego, z uwzględnieniem modelowych cząsteczek *n*-dekanu i triizopropylobenzenu TIPB). Kraking tych dwóch molekuł na materiałach hierarchicznych Autorka wykorzystuje w swoich testach katalitycznych. Rozdział dotyczący krakingu zawiera sporo referencji literaturowych, aż do najnowszych prac źródłowych poświęconych temu zagadnieniu włącznie.

Cel rozprawy doktorskiej został sformułowany na stronach 25-26. Autorka uwypukliła tu rolę zeolitowych katalizatorów hierarchicznych oraz naszkicowała strategię badań własnych, biorąc m.in. pod uwagę nie tylko moc i stężenie centrów kwasowych, ale też ich dostępność. W końcu zwróciła uwagę na znaczenie badań stabilności termicznej zeolitów o budowie hierarchicznej, co jak dotąd było poruszane w literaturze źródłowej w sposób incydentalny. Plan pracy zarysowany jest jasno i przejrzysto. Wynikają z niego logicznie wszystkie zagadnienia omówione w dalszej części tekstu.

Część doświadczalna rozprawy jest zawarta na 101 stronach. W rozdziale 4 Autorka przedstawia i dyskutuje wyniki badań fizykochemicznych materiałów otrzymanych na podstawie zeolitów ZSM-5 i Beta. Stosuje w tym celu różne warunki syntezy i obserwuje, jak zmieniają się właściwości otrzymanych preparatów. Zmiennymi są: czas i temperatura reakcji, rodzaj i stężenie zasady, moduł krzemowy Si/Al dla struktur MFI i BEA. Zeolity badano metodami XRD, XPS, ^{29}Si i ^{27}Al MAS MRJ. Analizowano również przesącze po procesach desilikacji pod kątem zawartości krzemu i glinu. Wnioski są wyciągnięte prawidłowo. W przypadku widm NMR brak informacji dot. parametrów akwizycji, o czym piszę poniżej. Nasuwa się następujące pytanie: czy reinsertacja glinu podczas desilikacji zachodzi tylko na powierzchni zeolitu, czy również w całej objętości kryształów? Autorka wspomina o tym w kilku miejscach rozdziału czwartego.

W rozdziale 5 porównano właściwości teksturalne materiałów hierarchicznych z zeolitami wyjściowymi, na podstawie przeprowadzonych obszernych badań sorpcyjnych oraz mikrofotografii wykonanych metodą TEM. Wykonano szereg eksperymentów, zmieniając warunki desilikacji, w tym przede wszystkim stężenie roztworu zasady. Udokumentowano powstawanie wtórnego systemu mezoporów w materiałach po desilikacji, a także zbadano stabilność takich preparatów podczas wygrzewania zeolitu w wysokich temperaturach 650 i 700 °C, bez i w obecności pary wodnej, co ma istotne znaczenie w krakingu katalitycznym. Zeolit ZSM-5 o module Si/Al=164 zachowywał w tych warunkach swój charakter hierarchiczny. W przypadku użycia do desilikacji wodorotlenku tetrabutylamonowego otrzymano preparaty z mezoporami o nieco mniejszej średnicy i węższej dystrybucji porów względem ich średnic. Użyciu TBAOH i jego roli oraz mechanizmowi działania poświęcono sporo uwagi.

Obszerny rozdział 6 poświęcono omówieniu natury centrów aktywnych w materiałach hierarchicznych, a więc ich ilości, mocy, oraz, co jest rzadko przedmiotem badań, ich dostępności przez cząsteczki-sondy. Właściwości katalityczne zeolitów zależą bowiem w oczywisty sposób nie tylko od tego, jaka jest ilość centrów i ich moc, ale i od tego, jaka część wszystkich wygenerowanych centrów kwasowych jest dostępna dla reagentów podczas reakcji katalitycznej. Badania w tej części pracy wykonano stosując spektroskopie: w podczerwieni i magnetycznego rezonansu jądrowego. Zwraca uwagę znaleziona przez Autorkę zależność wprost proporcjonalna pomiędzy powierzchnią wytworzonych mezoporów a intensywnością pasma grup Si(OH). Wykazano także, że desilikacja zachodzi przede wszystkim w miejscach kryształów zeolitu ubogich w glin, czyli w defektach silanolowych i w gniazdach hydroksyli. Interesującą obserwacją jest ustalenie stechiometrii procesu desilikacji. Usunięcie jednego centrum kwasowego Brønsteda tworzy jedno centrum

kwasowe Lewisa. W końcu poprzez badania dostępności centrów kwasowych na drodze ilościowych metodą spektroskopii w podczerwieni można było uzyskać szczegółowe informacje o dostępności centrów aktywnych. W rozprawie Autorka zdefiniowała też nowy parametr – *współczynnik dostępności centrów kwasowych*.

W rozdziale 7 na trzydziestu stronach omówiono badania katalityczne zeolitów o strukturze MFI i Beta, wyjściowych i po desilikacji. Wykonano je dla dwóch czystych węglowodorów o różnych wymiarach i kształcie, oraz dla frakcji oleju gazowego próżniowego. Tekst jest ilustrowany dużą ilością wykresów. Stałe szybkości reakcji dla zeolitów wyjściowych i modyfikowanych podano w tabelach. Wyznaczone stałe szybkości reakcji dla TIPB wskazują na istotną rolę rozbudowania systemu mezoporów w zeolitach po desilikacji. Co więcej, współczynnik dostępności centrów kwasowych dobrze koreluje ze wzrostem konwersji dla TIPB. Kraking frakcji oleju gazowego na wysokokrzemowym zeolicie ZSM-5 przebiegał ze zbliżoną aktywnością, a *steaming* nie pogarszał jakości kontaktu.

Końcowa część rozdziału 7 jest poświęcona omówieniu krakingu dla trzech modelowych cząsteczek oraz dla oleju gazowego na zeolicie typu Beta. Kraking TIPB i DIPB przebiegał z wyższą aktywnością dla preparatów po desilikacji. Natomiast kraking oleju gazowego po desilikacji przebiegał z wyższą selektywnością do propenu, przy czym szczególnie korzystne właściwości wykazywał preparat po desilikacji mieszaniną NaOH i TBAOH.

Zasadnicza część rozprawy doktorskiej Pani Karoliny Tarach jest zakończona czterostronicowym podsumowaniem całości wraz z wnioskami. Wnioski są sformułowane jasno, Autorka podkreśla w nich swoje najważniejsze wyniki. Należy podkreślić, że znaczna część wniosków dotyczy opisu nowych zjawisk, nieznanych uprzednio w literaturze przedmiotu. Spis referencji literaturowych liczący 130 pozycji jest podany poprawnie.

Rozprawa doktorska Pani Karoliny Tarach zawiera jednakże pewne nieścisłości i błędy różnej natury, które, niezależnie od nader pozytywnej oceny całości rozprawy, z obowiązku recenzenta wymieniam poniżej:

- a) W kilku miejscach tekstu występują nazwy *wodorotlenek tetraetyloamonowy*, *tetrabutylamonowy*, powinno być: *tetraetyloamoniowy* lub *tetrabutylamoniowy*;
- b) Na str. 9 użyto określenia *ortorombowy*, zamiast *rombowy*;
- c) Nie podano składu *chemicznego* ani pochodzenia frakcji próżniowej oleju gazowego *Huelva*. W Tabeli 9.3 są jedynie zamieszczone wyniki testów ASTM;
- d) Rozdział 9.2 *Metody charakterystyki uzyskanych wyników* na str. 133 jest lakoniczny. Ogranicza się do zaledwie jedno- lub kilkudzaniowych wzmianek na temat siedmiu metod badawczych. Brakuje określenia sposobu pomiaru krystaliczności zeolitów. Czy wyniki standaryzowano wobec wzorców, wewnętrznego lub zewnętrznego? Jeżeli tak, to w jaki sposób? Czy skorygowano obliczenia krystaliczności preparatów ze względu na masę (lub suchą masę) zeolitów? Czy uwzględniano wszystkie refleksy w podanych zakresach, czy tylko te najsilniejsze?

Przy opisie pomiarów metodą MRJ nie podano warunków akwizycji widm. Jest to szczególnie ważne w przypadku kwadrupolowych jąder glinu ^{27}Al (długość impulsu, szybkość rotacji próbek, czas pomiędzy impulsami). Czy widma MRJ standaryzowano

ze względu na masę (lub suchą masę) zeolitów umieszczonych w rotorach? Czy próbki przed pomiarami były hydratyzowane do stanu równowagi? Dla zeolitów pomiary MRJ o charakterze ilościowym powinny być wykonywane dla w pełni uwodnionych próbek. W przypadku określania stosunku Si/Al metodą MRJ nie podano stosowanego równania;

- e) Na str. 135 użyto określenia *TOS – time of streaming*. W literaturze katalitycznej w większości przypadków przyjęło się jednakże stosowanie terminu *time-on-stream*;
- f) Na str. 137 przytoczono równania stosowane do obliczeń stałych szybkości reakcji krakingu. Brakuje uzasadnienia wyboru tych równań w świetle bardzo obszernej literatury przedmiotu (albo w rozdziale *Metodologia*, albo w tekście przy omawianiu wyników testów katalitycznych). W równaniach brak też jednostek;
- g) W tabeli 9.2 skrót DIPB rozszyfrowano jako 1,4-triizopropylobenzen. Co oznacza skrót LCO? Korzystne byłoby zamieszczenie spisu stosowanych skrótów na początku tekstu pracy;
- h) W rozprawie znajdują się błędy edycyjne, ortograficzne, gramatyczne, brakuje znaków interpunkcyjnych, występują urwane zdania (np. „...hierarchiczne zeolity otrzymane na drodze.....wykazują” – str. 70), błędne oznaczenia (np. na rysunkach 4.14 do 4.16 podano „²⁹Al” zamiast prawidłowo „²⁷Al”) itd. Na rys. 7.1, 7.2 na osi odciętych podano opis „katalizator/reagent”, jednakże bez podania jednostek i umieszczenia stosownego wyjaśnienia w tekście;
- i) **Uwagi dot. układu pracy.** Praca powinna być wydrukowana obustronnie, zwłaszcza przy wyższej niż standardowa gramaturze zastosowanego papieru. Strony od 147 do 153, zawierające zestawienia podpisów pod rysunkami i tabelami, są zbędne. Pewne fragmenty pracy czyta się trudno. Przy opisach wyników występują powtórzenia tych samych argumentów i tych samych sformułowań. Rysunki dotyczące wyników katalitycznych są przeładowane zbyt dużą ilością danych. Wydajności węglowodorów C₁-C₄ zawarte na rysunkach można by z korzyścią dla przejrzystości tekstu przenieść do *Aneksu*, tym bardziej, że Autorka nie dyskutuje szczegółowo tych wyników. Na rys. 6.10 brak opisu dolnych krzywych. Dla większej przejrzystości tekstu i spójności wyводу w tabelach podających stałe szybkości reakcji krakingu w rozdziale 7 należałoby również zamieścić te istotne dane fizykochemiczne, od których zależy wielkość K dyskutowana w tekście, a nie odsyłać czytelnika do poprzednich rozdziałów.

Stwierdzam, że poza wyżej wymienionymi usterkami rozprawa jest zredagowana poprawnie. Wymienione niedociągnięcia edycyjne nie zmniejszają zawartości merytorycznej dysertacji doktorskiej. Należy podkreślić, że doktorantka zaplanowała i zrealizowała bardzo szeroki program badawczy – otrzymała metodą desilikacji w różnych warunkach serię próbek zeolitów o strukturze MFI i BEA, określiła ich właściwości fizykochemiczne przy użyciu wielu metod i przeprowadziła testy katalityczne w reakcji krakingu dla trzech modelowych cząsteczek węglowodorów oraz dla frakcji oleju gazowego. Wyniki badań doprowadziły do sformułowania interesujących wniosków, stanowiących w znacznej części nowość naukową w zakresie fizykochemii i katalizy na zeolitach oraz materiałach pochodnych o budowie hierarchicznej. Z przeprowadzonych badań Autorka wyciągnęła poprawne wnioski, co już znalazło swoje odzwierciedlenie w postaci szeregu ogłoszonych artykułów. Pani mgr Karolina

Tarach jest współautorką dziewięciu publikacji w renomowanych czasopismach o cyrkulacji międzynarodowej, w tym:

- * czterech w ***Microporous and Mesoporous Materials***;
- * i po jednej w ***Journal of Physical Chemistry C; Catalysis Today***;
- * ***Vibrational Spectroscopy, Chemical Engineering Journal***;
- * ostatnia praca została przyjęta do druku w ***Journal of Catalysis***.

Podsumowując stwierdzam, że założone cele pracy doktorskiej zostały w pełni zrealizowane. Przedstawiona do oceny dysertacja doktorska Pani mgr Karoliny Tarach zatytułowana „***Zeolity hierarchiczne otrzymane na drodze desilikacji – charakterystyka strukturalna i spektroskopowa. Natura i dostępność centrów kwasowych***” reprezentuje bardzo wysoki poziom merytoryczny i spełnia wszelkie wymagania odnośnie rozpraw doktorskich określone w *Ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki* (Dz.U. nr 65 z 14.03.2003 r., poz. 595, oraz Dz.U. nr 164 z 27.07.2005 r., poz. 1365, wraz z późniejszymi zmianami w Dz.U. nr 84, poz. 455 z 18.03.2011 r.).

W związku z powyższym **wniosuję o dopuszczenie** Pani mgr Karoliny Tarach do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto, biorąc pod uwagę całokształt przedstawionej mi do oceny rozprawy doktorskiej, w tym wybranie ambitnej, rozwojowej tematyki, prawidłowe wykonanie badań fizykochemicznych, przeprowadzenie testów w krakingu katalitycznym, logiczne powiązanie charakterystyki preparatów otrzymanych metodą desilikacji z ich właściwościami katalitycznymi, a także wagę sformułowanych wniosków w zakresie chemii zeolitów i katalizy na zeolitach, a opublikowanych w szeregu artykułach w czołowych czasopismach, **wniosuję o wyróżnienie rozprawy doktorskiej** Pani mgr Karoliny Tarach.



Prof. zw. dr hab. inż. Bogdan Sulikowski