

Prof. dr hab. Marek Łaniecki
Wydział Chemii UAM
Ul. Umultowska 89b
61-614 Poznań
email:laniecki@amu.edu.pl

Poznań, 24 października 2018

**Recenzja pracy doktorskiej Pani mgr Justyny Marii Tekli
p.t. „Mezo/mikroporowate zeolity i zeotypy w aspekcie ich katalitycznych zastosowań
w procesach transformacji węglowodorów i alkoholi”**

Praca doktorska Pani mgr Justyny Anny Tekli dotyczy syntezy, charakteryzacji i zbadania właściwości katalitycznych modyfikowanych zeolitów typu mordenitu, erionitu, zeolitu L, zeolitu ZSM-5 oraz tytanosilikalitu TS-1. Tematyka pracy jest ściśle związana z prowadzonymi od lat badaniami zeolitów i materiałów mezoporowatych w zespole Pani dr hab. Kingi-Góry Marek. Głównym zamierzeniem pracy było opracowanie efektywnych metod hierarchizacji wspomnianych zeolitów, tak aby poszerzyć zakres wiedzy na temat ich właściwości teksturalnych i kwasowych oraz wpływu takich modyfikacji na aktywność katalityczną w wybranych procesach katalitycznych.

Napisana w języku polskim praca jest efektem przemyślanego i konsekwentnie realizowanego projektu badawczego. Praca napisana w układzie klasycznym liczy razem z wprowadzeniem i aneksami 238 stron, zawiera 102 rysunki i schematy oraz liczne tabele. Bibliografia oparta jest o 224 pozycje. Poza streszczeniem w j. polskim autorka w pracy zamieściła także streszczenie w j. angielskim, informacje o współautorstwie w pięciu publikacjach zamieszczonych w renomowanych czasopismach o wysokim IF (np. J. Catal., J. Phys. Chem, czy Microporous and Mesoporous Materials) oraz współautorstwo w niemal 50 doniesieniach konferencyjnych. Autorka dokonała licznych modyfikacji hierarchizujących komercyjne zeolity, oraz całego szeregu syntez modyfikowanego zeolitu ZSM-5 w laboratoriach profesora M. Choi (KAIST-Korea). Analiza ilości i jakości przeprowadzonych eksperymentów, a także wkład pracy przy opracowywaniu rezultatów i wprowadzaniu wniosków przekonuje o b. dużej pracowitości autorki rozprawy doktorskiej.

Syntetyczny wstęp literaturowy zapisany na 40 stronach dysertacji daje doskonały pogląd na stan wiedzy światowej w obszarze badań prowadzonych przez autorkę, a ponadto wykazuje jej szeroką znajomość zagadnień związanych z budowa i metodami badawczymi zeolitów, w tym szczególnie tych, którymi prowadziła badania autorka. Bibliografia dotycząca tej części pracy została dobrana prawidłowo. Rysunki i schematy przedstawione w tej części pracy są przejrzyste i czytelne. Niektóre z sformułowań z tej części pracy są niezwykle „finezyjne”, co skutkuje koniecznością wielokrotnego zagłębiania się w niektóre akapity. Wątpliwości budzi także zatytułowanie podrozdziału 5.2 jako „Katalityczna dehydratacja alkoholi”. Zatytułowanie tego podrozdziału jako „Katalityczna dehydratacja alkoholu etylowego” byłoby bardziej właściwe, bowiem cały podrozdział opisuje w 100% metody i katalizatory dehydratacji etanolu. Brak jest natomiast choćby wzmianki dotyczącej metod katalitycznego odwodniania np. alkoholu metylowego do eteru dwumetylowego (DME-

potencjalny substytut dieslowskiego oleju napędowego; niższe skażenie środowiska) alkoholi wyższych niż C₂, czy też odwadniania alkoholi aromatycznych.

Rozdział zatytułowany badania własne to niemal 140 stron zawierających opisy i interpretacje uzyskanych wyników. Liczne rysunki, schematy i tabele oraz kopie pierwszych stron artykułów, współautorstwa Pani mgr Tekli, uzupełniają tekst podstawowy, którego lektura zdaniem recenzenta byłaby prostsza w odbiorze gdyby dane doświadczalne zawarte w Aneksie 1 poprzedzałyby omówienie wyników i ich interpretację.

W trakcie pracy autorka zrealizowała następujące zadania:

1. Modyfikacje komercyjnego mordenitu, erionitu i zeolitu -L poprzez desilikację, dealuminację oraz sekwencyjną dealuminację-desilikację metodą postyntezową.
2. Modyfikacji zeolitu ZSM-5 z wykorzystaniem amfifilowych organosilanów, sferycznych cząstek węgla oraz surfaktantów typu czwartorzędowych kationów amoniowych wprowadzanych do medium reakcyjnego podczas syntezy.
3. Modyfikacji tytanosilikalitu TS-1
4. Zbadała skład zmodyfikowanych zeolitów metodami ICP oraz ²⁹Si MAS-NMR i ²⁷Al MAS NMR.
5. Określiła właściwości strukturalne (XRD), teksturalne (niskotemperaturowa adsorpcja-desorpcja azotu, STEM, TEM) i kwasowe (FTIR z zaadsorbowanymi cząsteczkami sondami).
6. Przeprowadziła badania aktywności katalitycznej modyfikowanych form mordenitu w reakcji krakingu 1,3,5-triizopropylobenzenu (TIBP), dealkilacji TIPB z wykorzystaniem protonowych form zmodyfikowanego erionitu, a także badania aktywności katalitycznej podczas dehydratacji alkoholu etylowego dla zeolitu L oraz modyfikowanych form zeolitu ZSM-5.

Dzięki znaczącej liczbie eksperymentów zarówno dotyczących modyfikacji badanych zeolitów oraz ich charakterystyk, w pracy wykazano, iż wytworzenie drugorzędowego systemu mezoporów tak o charakterze między- jak i wewnątrz ziarnowym wpływa korzystnie na zwiększenie dostępności centrów aktywnych, jednocześnie w istotny sposób ograniczając tendencję materiału do formowania i akumulacji depozytu koksowego. Opracowanie nowych metod hierarchizacji umożliwiło uzyskanie atrakcyjnych katalizatorów, w których usprawnienie transportu cząsteczek reagentów przy jednoczesnym zachowaniu charakteru kwasowego zeolitu/zeotypu znalazło swoje odzwierciedlenie z wysokiej aktywności katalitycznej otrzymanych materiałów hierarchicznych. Pani Tekla wyraźnie podkreśla, że jej badania dotyczyły struktur, dla których dotąd nie podjęto prób hierarchizacji a te z podjętych nie przyniosły wymiernych efektów. Istotnym przykładem jest hierarchizacja struktury mordenitu, tu uzyskano w pełni krystaliczne zeolity o najlepszych parametrach dotąd prezentowanych. Należy nadmienić, iż hierarchizacja mordenitu była zadaniem trudnym ze względu na niską wartość stosunku Si/Al oraz obecność kanałów ośmioczłonowych, których średnica znacząco ogranicza dyfuzję ekstrahowanych form krzemu poza ziarno zeolitu ograniczającą efektywność wymywania krzemu. Jeszcze trudniejszym zadaniem było zhierarchizowanie erionitu. Tu, mimo wyższej zawartości glinu oraz występowaniu kanałów ośmio- i sześcioczłonowych procedura hierarchizacji była jeszcze trudniejsza. W obu przypadkach, tzn. hierarchizacji struktury mordenitu i erionitu, Pani Tekla wywiązała się z swego zadania znakomicie. Potencjał katalityczny hierarchicznych mordentów i erionitów zbadany w reakcji katalitycznego krakingu węglowodorów (FCC) okazał się szczególnie obiecujący dla hierarchicznego mordenitu, tu bowiem przez odpowiedni

dobór mocy, stężenia i dostępności centrów kwasowych można sterować procesem katalitycznego krakingu.

Wpływ obecności mezoporowatości międzykrystalicznej i wewnątrz krystalicznej na aktywność katalityczną, w tym na efekt uwięzienia, autorka przedyskutowała na przykładzie hierarchizowanego zeolitu L. Wykazano, iż kolejność w sekwencji procesów demetalacji, ma kluczowe znaczenie, zarówno dla efektywności generowania wewnątrzkrystalicznej mezoporowatości, jak i zmian w populacji izolowanych $(\text{Si}(\text{OH})\text{Al})$ oraz wiązanych wiązaniem wodorowym ze szkieletowymi atomami tlenu $(\text{Si}(\text{OH})\text{Al}\dots\text{O})$, grup hydroksylowych. Najwyższą aktywnością katalityczną w reakcji transformacji etanolu do etylenu charakteryzował się zeolit uzyskany na drodze desilikacji-dealuminacji, w strukturze którego znajdowały się wyłącznie izolowane grupy hydroksylowe $\text{Si}(\text{OH})\text{Al}$, a które były zdolne do wiązania cząsteczek etanolu już w temperaturze pokojowej. Obecność istotnej liczby wiązanych wodorowo ugrupowań $\text{Si}(\text{OH})\text{Al}\dots\text{O}$, negatywnie wpływała na aktywność katalityczną hierarchicznych zeolitów L, bowiem zaangażowanie ww. grup w wiązanie cząsteczki etanolu wymagało wysokich temperatur (powyżej $150\text{ }^\circ\text{C}$). Tworzenie grup hydroksylowych, które ze względu na uwarunkowania geometrii szkieletu, łatwo oddziałują ze szkieletowymi atomami tlenu – $\text{Si}(\text{OH})\text{Al}\dots\text{O}$ jest możliwe jedynie w klatkach kankrynitowych. Centra adsorpcji zlokalizowane wewnątrz klatek kankrynitowych, będąc niemalże niedostępnymi dla cząsteczek reagentów, nie zapewniają aktywności katalitycznej. Aktywność ta zapewniana jest, z kolei przez centra występujące w ośmioczłonowych oknach klatek *111* budujących główne (dwunastoczłonowe) kanały struktury LTL.

Część pracy dotycząca charakterystyki i aktywności katalitycznej zhierarchizowanego zeolitu ZSM-5 stanowi istotny wkład nad badaniami tej szczególnie ważnej z punktu widzenia przemysłowego grupy zeolitów. Nie bez znaczenia było tu porównanie badań z tymi wykonanymi dla zeolitu L. Wyniki badań umożliwiły sformułowanie wniosku, iż tworzenie mezoporów kosztem mikrooporowatego środowiska zeolitu jest niekorzystne z punktu widzenia aktywności katalitycznej. Wyższą aktywność reakcji dehydratacji etanolu zapewnia dobrze zdefiniowana mikrooporowatość. Obserwowany negatywny wpływ generowania wewnątrz-krystalicznej mezoporowatości w zeolicie ZSM-5 jest związany z jego trójwymiarową strukturą mikroporów zapewniającą łatwy dostęp cząsteczek etanolu do każdego z potencjalnych centrów aktywnych. Z kolei wytworzenie mezoporowatości w jednowymiarowej strukturze mikroporów zeolitu L daje efekt przeciwny do obserwowanego dla zeolitu ZSM-5: wpływ desilikacji na właściwości zeolitu L, uwidocznił się nie tylko w częściowym otwarciu jego struktury, ale przede wszystkim w zwiększeniu liczby, bogatych w glin ośmioczłonowych okien w klatkach *111*, co w konsekwencji prowadzi do wzmocnienia efektu uwięzienia.

Poza wspomnianymi już podstawowymi zeolitami, które stanowiły bazę wyjściową do hierarchizacji oraz właściwych charakterystyk fizykochemicznych i katalitycznych, Pani Justyna Tekla pokusiła się także o hierarchizację znanej od dawna struktury tytanosilikalitu TS-1, wykazując tym samym, że metody opisane dla zeolitów mogą być z równym powodzeniem stosowane dla TS-01. Metodologia hierarchizacji TS-1 bazowała na drodze bezpośredniej desilikacji oraz desilikacji poprzedzonej modyfikacjami hydrofobowych właściwości jego powierzchni za pomocą alkoholu metylowego. Potencjał katalityczny hierarchicznych materiałów TS-1 zbadano w reakcji epoksydacji cykloheksenu i hydroksylacji fenolu. Otrzymane materiały, w których zachowano tetraedryczną koordynację atomów tytanu przy równocześnie efektywnie rozwiniętej mezoporowatości charakteryzowały się istotnie wyższą w badanym procesie niż ich mikrooporowaty odpowiednik aktywnością a najwyższą prezentowaną dotąd w literaturze.

Spośród technik badawczych stosowanych w niniejszej pracy na szczególne wyróżnienie zasługuje, zarówno pod względem technicznym jak i interpretacyjnym, perfekcyjne posługiwanie się techniką w podczerwieni (FTIR). Zarówno badania centrów kwasowych przy zastosowaniu cząsteczek

sond oraz zaadsorbowanych reagentów (cząsteczki etanolu z centrami protonowymi zeolitów) zostały wykonane na najwyższym poziomie.

Cel pracy opisany na stronie 39 został zrealizowany a wyniki badań właściwie interpretowane.

Praca napisana jest prawidłowo, jakkolwiek nie pozbawiona jest mało znaczących potknięć stylistyczno-językowych (str.1 -„...przyniosły wzrost znacznym wzrostem zainteresowania...”), brak wyjaśnienia akronimu STY na strVII (chyba chodziło o Site Time Yield- w j. angielskim „sty” to także chlew). Pojawiają się także nieliczne „anglikanizmy” (np. str.41 -...katalizatorów dedykowanych do przekształceń..). Zdaniem recenzenta w rysunkach przedstawiających izotermy adsorpcji-desorpcji azotu umieszczanie wykresów z rozkładu porów wg BJH jest w wielu wypadkach wątpliwe. To samo tyczy mało „informatywnych” mikrofotografii z STEM (np. str.51). Powyższe uwagi są natury technicznej, tak więc nie wpływają na końcową b. pozytywną recenzję pracy.

Podsumowując stwierdzam, że Pani mgr Justyna Tekla przedstawiła rozprawę doktorską na wysokim poziomie naukowym. Udowodniła, że w pełni opanowała techniki modyfikacji zeolitów, wykorzystania w badaniach trudnych metod instrumentalnych, prawidłowej interpretacji wyników i wnikliwej ich dyskusji. Przedstawiona praca doktorska została zrealizowana na bardzo dobrym poziomie, a umieszczone w recenzji uwagi nie umniejszają znaczenia i jakości recenzowanej rozprawy.

Stwierdzam, że recenzowana rozprawa Pani mgr Justyny Tekli spełnia w pełni wymagania stawiane rozprawom doktorskim określone w art. 13. Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. z 2003 r., nr 65, poz.595 z późniejszymi zmianami) i w związku z tym wnoszę o dopuszczenie Pani mgr Justyny Tekli do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Biorąc pod uwagę przedstawione w recenzji walory rozprawy, a ponadto współautorstwo w pięciu publikacjach naukowych w czasopismach o wysokim IF oraz aktywność konferencyjną (b. liczne komunikaty ustne i postery) wyrażam głębokie przekonanie, że praca ta zasługuje na wyróżnienie.

