



Kraków, 29.10.2018

**Recenzja rozprawy doktorskiej pani mgr Justyny Marii Tekli
pt. „Mezo/mikroporowate zeolity i zeotypy w aspekcie ich katalitycznych zastosowań
w procesach transformacji węglowodorów i alkoholi”**

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska pani mgr Justyny Marii Tekli została przygotowana w Zespole Katalizy i Fizykochemii Ciała Stałego na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego pod kierunkiem dr hab. Kingi Góry-Marek.

Tematyka pracy pani Justyny Marii Tekli odzwierciedla światowe trendy badań nad materiałami zeolitowymi i ich zastosowaniem w przemysłowych procesach katalitycznych. Główną zaletą zeolitów - materiałów glinowo-krzemianowych o ściśle zdefiniowanych porach, odpowiadających rozmiarami średnicom kinetycznym niewielkich cząsteczek – jest ich selektywność, związana z wielkością, kształtem oraz układami kanałów wewnątrz ich struktur. Będąc selektywnymi adsorbentami i separatorami, zeolity są również szeroko wykorzystywane jako kwasy stałe w katalizie. Tutaj jednak sieć mikroporów nakłada ograniczenia na masowy transport reagentów, szczególnie gdy w reakcjach biorą udział duże cząsteczki. Zainspirowało to do wzmożonego wysiłku na rzecz otrzymania materiałów zeolitowych w których oprócz mikroporów występować będą mezopory, tworząc szlak dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej w innej skali wielkości. Badaniom nad hierarchizacją zeolitów dodatkowo przyświeca perspektywa potencjalnego zwiększenia aktywności katalitycznej zeolitów oraz rozszerzenia ich zastosowania w nowych obszarach.

Świadoma wyzwań, jakie zeolitom stawia współczesna kataliza, pani mgr Justyna Maria Tekla podjęła próbę zbadania wpływu parametrów strukturalnych i teksturalnych materiałów hierarchicznych - zeolitów (mordenitu, erionitu, zeolitu ZMS-5 i zeolitu L) oraz tytanosilikalitu TS-1 - na naturę i właściwości centrów aktywnych, znajdujących odzwierciedlenie w ich aktywności katalitycznej w wybranych reakcjach: krakingu katalitycznego, dealkilacji 1,3,5-triizopropylobenzenu (TIPB), dehydratacji etanolu, epoksydacji cykloheksenu i hydroksylacji fenolu.



Rozkład rozprawy doktorskiej jest tradycyjny. Rozpoczyna ją obszerny wstęp literaturowy, w którym Autorka omawia podstawy chemii zeolitów i zeotypów oraz szczegółowo charakteryzuje układy, które używała w swojej pracy, tj. mordenit, erionit, zeolity ZSM-5 i L oraz tytanosilikalit TS-1. Opisuje też zastosowanie zeolitów i zeotypów w wybranych reakcjach katalitycznych, tj. w procesie krakingu katalitycznego, odwodnienia etanolu oraz utleniania węglowodorów. Dyskusja doniesień literaturowych dla ostatniej z wymienionych klas reakcji wydaje się być nieco skrótowa i ograniczona jedynie do tytanosilikalitów jako katalizatorów, co zapewne podyktowane było faktem, że główny akcent rozprawy skierowany był jednak na materiały zeolitowe.

W dalszej części rozprawy Doktorantka opisuje wyniki prac własnych. Objęły one modyfikacje badanych układów w ramach tzw. podejścia *top-down*, gdzie mezopory generowane są w strukturze materiałów na skutek modyfikacji posyntezy. Dla porównania pani mgr Tekla przedstawia również charakterystykę układów na podstawie zeolitu ZSM-5 uzyskanych metodami *bottom-up*, gdzie hierarchiczna struktura porów uzyskiwana jest już na etapie syntezy materiału katalitycznego przy użyciu organosilanów, szablonu węglowego oraz surfaktantów jako czynników regulujących geometrię tworzonych mezoporów (ang. *mesopores directing agents*, MDA). Te modyfikacje wykonano w laboratoriach Zakładu Inżynierii Chemicznej i Biomolekularnej Korea Advanced Institute of Science and Technology (KAIST) w Korei Południowej.

W ramach podejścia *top-down*, Autorka podjęła próby wytworzenia mezoporów w gotowych materiałach za pomocą następujących metod: desilikacji (przy użyciu NaOH i mieszaniny NaOH oraz wodorotlenku tetrabutylamoniumowego (TBAOH)), dealuminacji (przy użyciu HNO₃), sekwencyjnej demetalacji, demetalizacji wspomaganą promieniowaniem mikrofalowym oraz *steamingu*. Stosowała różne temperatury prowadzenia procesów oraz różne stężenia czynników demetalujących. Lektura tej części pracy nasuwa pytanie o celowość prób desilikacji mordenitu i zeolitu L – ich niskie moduły krzemowe (odpowiednio 7,5 i 2,9 w wyjściowych preparatach) sugerują, że traktowanie ich roztworem wodorotlenku sodu raczej nie przyniesie oczekiwanej hierarchizacji preparatu. Autorka słusznie wykazała, że efekty w wypadku tych układów daje dopiero desilikacja poprzedzona dealuminacją.

Skład uzyskanych materiałów Doktorantka określiła za pomocą atomowej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukowanej (ICP-OES). Status krzemu i glinu zbadała przy użyciu magnetycznego rezonansu jądrowego (²⁹Si MAS NMR i ²⁷Al MAS NMR). Właściwości strukturalne i teksturalne scharakteryzowała stosując szereg metod fizyko-chemicznych, takich jak dyfraktometria rentgenowska (XRD), niskotemperaturowa sorpcja azotu, transmisyjna

mikroskopia elektronowa (TEM), skaningowa transmisyjna mikroskopia elektronowa (STEM), spektroskopia w nadfiolecie i świetle widzialnym metodą rozproszonego odbicia (DR UV-VIS)



oraz spektroskopia Ramana. Największą część wyników uzyskała jednak stosując metodę spektroskopii w zakresie światła podczerwonego (IR). Stosując tę technikę, przy pomocy rozmaitych cząsteczek-sond o różnych rozmiarach i właściwościach koordynacyjnych (amoniak, pirydyna, tlenek węgla(II), piwalonitryl, 2,6-di-tert-butylopirydyna) jakościowo i ilościowo scharakteryzowała dostępne w badanych materiałach centra kwasowe. Dodatkowo, chcąc wnikać w naturę oddziaływań pomiędzy centrami protonowymi a etanolem, będącym substratem reakcji odwodnienia, użyła go jako cząsteczki-sondy dla zeolitu L. W tym miejscu zwrócić należy uwagę, iż pewnym niedostatkiem pracy jest brak analogicznych badań wykonanych dla modyfikowanego zeolitu ZSM-5.

Celem sprawdzenia jak przeprowadzone modyfikacje zeolitów i tytanosilikalitu TS-1 wpłynęły na ich aktywność, Doktorantka przetestowała badane preparaty w szeregu reakcji katalitycznych. Materiały na osnowie mordenitu (oraz, dla porównania, zeolitu β) testowane były w procesach krakingu cząsteczek modelowych: TIPB, n-dekanu i ciężkiego oleju próżniowego. Protonowe formy erionitu badane były w procesie dealkilacji TIPB. Zmodyfikowane zeolity L użyte zostały w reakcji odwodnienia etanolu. Ta sama reakcja wykorzystana była do określenia aktywności katalizatorów na osnowie zeolitu ZSM-5. Aktywność katalitycznych tytanosilikalitów przetestowano z kolei w procesie epoksydacji cykloheksanu i hydroksylacji fenolu. Analizując fragmenty pracy doktorskiej poświęcone dyskusji wyników badań katalitycznych pragnę zwrócić uwagę na niedokładność przyjętej metodologii stosowanej przy porównywaniu aktywności katalitycznej różnych materiałów. Autorka porównuje katalizatory między sobą utrzymując stały stosunek ilościowy katalizatora do reagentów, natomiast ścisłe porównanie aktywności katalitycznej różnych układów wymagałoby prowadzenia reakcji w warunkach stałej konwersji.

Pracę zamyka rozdział podsumowujący uzyskane wyniki i płynące z nich wnioski wraz ze spisem cytowanej literatury. Do pracy dołączono spis dorobku naukowego Doktorantki. Opisy stosowanych w pracy materiałów, metodologii ich modyfikacji oraz wykonywanych badań fizykochemicznych umieszczono na końcu rozprawy w formie dwóch aneksów.

Rozprawa niestety nie jest wolna od niedomagań językowych, o czym z obowiązku recenzenta muszę poinformować. Należą do nich nie tylko błędy literowe („publikacje nukowe” str. 196), drobne potknięcia (np. pomyłony kierunek strzałki na rysunku 7.2), czy niefortunne sformułowania (np. informacja na str. 57, że część grup $\text{Si}(\text{OH})\text{Al}$ wykazuje mezoporowaty charakter), ale i liczne błędy interpunkcyjne (szczególnie nadmierne stosowanie przecinków), które na szczęście nie mają większego wpływu na zrozumienie przekazu pracy. Od strony edycyjnej, praca jest przygotowana bardzo starannie. Minusem w tym względzie może być jedynie zamieszczanie większości tabel z wynikami na końcu rozdziałów. Taki układ utrudnia sprawną lekturę tekstu.



Podsumowując stwierdzam, że w swojej rozprawie Doktorantka przedstawiła oryginalne rozwiązanie postawionych problemów naukowych, dowodząc umiejętności samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Obszerna część poświęcona omówieniu bieżącej literatury przedmiotu, wyczerpujący opis wykonanych badań zamieszczony w autoreferacie i ich krytyczna analiza pokazują, że mgr Justyna Maria Tekla posiada ogólną wiedzę teoretyczną w dziedzinie nauk chemicznych.

Uważam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska pani mgr Justyny Marii Tekli pt. „Mezo/mikroporowate zeolity i zeotypy w aspekcie ich katalitycznych zastosowań w procesach transformacji węglowodorów i alkoholi” spełnia warunki określone w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2003 nr 65 poz. 595, z późniejszymi zmianami - Dz. U. 2017 poz. 1789) i wnoszę o dopuszczenie mgr Justyny Marii Tekli do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto, biorąc pod uwagę szeroki zakres badań, ich jakość i aktualność (wyniki prac wykonanych w ramach niniejszej rozprawy Doktorantka opublikowała w pięciu oryginalnych pracach) wnoszę o wyróżnienie rozprawy doktorskiej pani mgr Justyny Marii Tekli.

dr hab. Dorota Rutkowska-Żbik, prof. IKiFP PAN