

Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki

Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej

Zespół Technologii Organicznej i Katalizy Przemysłowej

piotr.michorczyk@pk.edu.pl

RECENZJA

rozprawy doktorskiej **Pani mgr Kamili Pyry**

pt. "Spektroskopia IR w trybie *operando* dedykowana do badań krakingu tworzyw sztucznych w obecności katalizatorów glinokrzemianowych".

(wykonana na podstawie decyzji Rady Dyscypliny Nauk Chemicznych Uniwersytetu Jagiellońskiego z dnia 22.06.2022)

1. Informacje ogólne

Praca doktorska Pani mgr Kamili Pyry poświęcona jest tematyce opracowania aktywnych, selektywnych i stabilnych katalizatorów glinokrzemianowych dla procesu krakingu odpadowych poliolefin. W szczególności Doktorantka skupiła się na modyfikacji tekstury i właściwości kwasowych materiałów zeolitowych dedykowanych dla procesu krakingu. W badaniach swoich posłużyła się szerokim warszatem technik fizykochemicznych stosowanych w klasyczny sposób do charakterystyki katalizatorów zeolitowych. Bardzo ciekawym, nowatorskim pomysłem było użycie techniki FTIR pracującej w trybie *operando* do śledzenia powierzchni katalizatora w trakcie procesu krakingu z jednoczesną analizą składu produktów procesu krakingu.

Podjęta przez Doktorantkę tematyka dobrze wpisuje się w nurt badań realizowanych w grupie badawczej Profesor Kingi Góry-Marek związanych z charakterystyką spektroskopową i katalityczną materiałów zeolitowych.

Tematykę utylizacji odpadowych poliolefin uważam za bardzo trafną. Wielkotonażowa skala produkcji, szeroki wachlarz zastosowań, problematyczny recykling fizyczny i długi czas rozkładu w środowisku naturalnym sprawiają, że tego typu odpady są obecnie najpowszechniej występującymi i przez to stanowią poważny problem ekologiczny. Nie dziwi więc fakt, że przez ostatnie kilka dekad opracowano liczne rozwiązania chemicznej, biologicznej i fizycznej ich utylizacji. W grupie chemicznych metod przetwarzania atrakcyjnym rozwiązaniem jest kraking wspomagany katalitycznie ukierunkowany głównie na produkcję frakcji węglowodorowych mogących wchodzić w skład benzyn oraz powtórnie olefin C2-C4 stosowanych w produkcji poliolefin bądź innych wartościowych chemikaliów produkowanych w skali wielkotonażowej. Badania podstawowe w tej tematyce są niezbędne do zaprojektowania aktywnych, selektywnych i stabilnych katalizatorów. Tematyka rozprawy doktorskiej Pani mgr Kamili Pyry wpisuje się właśnie w ten nurt badań fizykochemicznych,

których celem jest zrozumienie czynników determinujących aktywność katalizatorów zeolitowych o różnej architekturze i kwasowości w krakingu poliolefin.

2. Ocena formalna

Konstrukcja recenzowanej pracy odbiega od tradycyjnej formuły prac doktorskich, co spowodowane jest tym, iż zdecydowano się na formę pracy opartą na cyklu publikacji naukowych. Oczywiście procedura oparta o Ustawę Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia 20 lipca 2018, dopuszcza, by rozprawa doktorska miała formę zbioru opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów naukowych (Dz.U. z 2020r poz.85 z późn. zm.).

Taka forma rozprawy doktorskiej ułatwia pracę recenzentowi, gdyż publikacje naukowe stanowiące cykl zostały już wcześniej poddane gruntownej weryfikacji przez niezależnych recenzentów wybranych przez edytorów czasopism. W przypadku prac naukowych opublikowanych w czasopismach z wysokim współczynnikiem wpływu obok bardzo dobrego warsztatu naukowego ważna jest również aktualność i nowatorstwo tematyki, które zapewniają wydawnictwu właściwą cytowalność. Niewątpliwie wszystkie sześć prac stanowiących podstawę niniejszej dysertacji zostało opublikowane w renomowanych czasopismach, co świadczy o spełnieniu przez Doktorantkę w/w warunków. Dwie spośród nich opublikowano w czasopiśmie *Applied Catalysis B: Environmental* (IF=20,7), po jednej w *ChemSusChem* (IF=9,1) i *Catalysis Science and Technology* (IF=6,4) oraz dwie prace w *Molecules* (IF=5,1). Spośród sześciu prac w cyklu, w czterech Doktorantka jest autorem pierwszym, a w dwóch autorem drugim, co świadczy o jej istotnym wkładzie w powstanie tych dzieł. Udział autorski opisany na stronie 9 potwierdza szeroki zakres prac wykonanych przez Doktorantkę. We wszystkich pracach Doktorantka wykonywała badania spektroskopowe FTIR (klasyczne z użyciem cząsteczek sond oraz w modzie operando) i katalityczne, które były kluczowe i zdecydowanie dominujące na tle pozostałych badań. W związku z powyższym uważam, że jej udział w powstaniu tych prac uprawnia ją do przedstawienia swojej dysertacji w postaci cyklu monotematycznego artykułów naukowych.

Analizując formalną stronę recenzowanej pracy doktorskiej stwierdzam, że zawiera ona wszystkie niezbędne dokumenty zgrupowane w rozdziałach umożliwiające ocenę wkładu badawczego Doktorantki. Kolejność rozdziałów/podrozdziałów jest logiczna i ułatwia analizę osiągnięcia naukowego. Po spisie treści, pracę doktorską rozpoczyna spis publikacji wchodzących w skład cyklu wraz z wspomnianym wyżej uszczegółowieniem wkładu własnego Doktorantki. W dalszej części zebrano spis akronimów użytych w pracy, a następnie streszczenie w języku polskim i angielskim, w którym wyjaśniono wagę naukową podjętego tematu oraz naświetlono obszar prac badawczych. W kolejnym rozdziale, Doktorantka w zwięzły sposób przedstawiła aktualne doniesienia literaturowe dotyczące problematyki związanej z tematyką pracy. W szczególności Doktorantka opisała znaczenie tworzyw sztucznych na bazie poliolefin, proces pirolizy poliolefin z naciskiem na stosowane materiały

katalityczne oraz budowę i właściwości katalizatorów zeolitowych powszechnie stosowanych w różnych procesach krakingu. Duży podrozdział poświęciła hierarchizacji zeolitów, co jest szczególnie istotne w kontaktowych reakcjach makromolekuł. Nieco szkoda, że we wstępie literaturowym, np. w podrozdziale 2, Doktorantka nie pokusiła się przedstawić postulowanego mechanizmu procesu krakingu poliolefin wspomaganego katalitycznie. Moim zdaniem przedstawienie etapów konwersji poliolefin z wskazaniem roli centrów kwasowych oraz wpływu ich dostępności byłoby cennym uzupełnieniem wskazującym na logikę podjętych działań w recenzowanej pracy.

Po części literaturowej umieszczono cel i trafne hipotezy badawcze dotyczące wpływu mocy i dostępności centrów kwasowych w katalizatorach zeolitowych na przebieg procesu krakingu poliolefin. Ważnym uzupełnieniem opisu do cyklu są dokładne procedury syntezy i modyfikacji materiałów zeolitowych opisane w eksperymentalnej części rozprawy. W tej części ogólnie opisano również użyte techniki badawcze. Opisy w stopniu uszczegółowienia niezbędnym do odtworzenia eksperymentów w innych laboratoriach odnalazłem w publikacjach składających się na cykl. Kolejną w chronologii częścią pracy jest przewodnik po publikacjach wchodzących w skład cyklu, w którym Doktorantka w sposób zwięzły wyjaśniła kolejność badań oraz uzyskane wyniki. Za bardzo trafione uważam podsumowania graficzne, które są rozwinięciem abstraktów graficznych publikacji i stanowią podsumowanie najważniejszych wyników. Wnioski końcowe wraz z podsumowaniem zamieszczono w rozdziale 9. Część opisową do cyklu kończą dane bibliograficzne (łącznie 123 odnośniki) umieszczone w rozdziale nr 10 i wypunktowany dorobek naukowy Doktorantki (Rozdział 11). Na końcu rozprawy załączono pełne teksty artykułów naukowych wchodzących do cyklu wraz z suplementami.

3. Ocena naukowa

Analizując zawartość naukową publikacji wchodzących w cykl stwierdzam, że ich tematyka jest spójna. Wspólną osią wszystkich prac jest proces krakingu poliolefin prowadzony w obecności katalizatorów zeolitowych BEA, ZSM-5, USY i glinokrzemianów o amorficznym charakterze (AlMCM-48). Na etapie syntezy oraz post-syntezy zmodyfikowano ich teksturę i kwasowość, tak by uzyskać katalizatory optymalne dla procesu krakingu poliolefin.

W pracy nr 1 z cyklu (ChemSusChem, 12(3), 2019,633) zeolit ZSM-5 poddano modyfikacji metodą bottom up i top down celem wygenerowania mezoporowatości. Dowiedziono, że modyfikacja nie wpłynęła w sposób istotny na moc centrów kwasowych, lecz przede wszystkim na ich dostępność. Okazało się, że ZSM-5 poddany desilikacji charakteryzował się najwyższą aktywnością katalityczną (najniższa energia aktywacji), co powiązano z najwyższym w badanej grupie zeolitów stężeniem centrów kwasowych, powierzchnią właściwą i objętością mezoporów. Ciekawe obserwacje dotyczące szybkości dezaktywacji uzyskano z pomiarów operando FTIR. Na podstawie stosunku intensywności pasm drgań rozciągających „C-H” grup krańcowych „-CH₃” i środkowych „-CH₂-”, dowiedziono mniejszej

podatności materiałów mezoporowatych względem mikroporowatych na dezaktywację. Ponadto, zaobserwowano wpływ tekstury na dystrybucję produktów. W obecności mezoporowatych zeolitów ZSM-5 wzrasta udział frakcji lżejszych C₃-C₅ względem cięższych C₆₊. W podsumowaniu dowiedziono, że kluczowy wpływ na aktywność w procesie krakingu LDPE w przypadku zeolitów średnioporowatych ma dostępność centrów, którą zwiększa wygenerowanie mezostruktury.

W pracy II (Molecules, 25(12), 2020, 2878) przedstawiono kontynuację badań nad zastosowaniem zeolitu ZSM-5. Skupiono się na określeniu wpływu typu centrów kwasowych (Brønsteda i Lewisa) na przebieg procesu krakingu LDPE. Jako bazę do modyfikacji użyto mikroporowaty zeolit ZSM-5, który poddano desilikacji oraz sekwencyjnie desylikacji i dealuminacji. Celem tych zabiegów było wygenerowanie materiałów o podwyższonej mezoporowatości oraz w przypadku materiałów sekwencyjnie modyfikowanych różnic w kwasowości. Szczegółowe badania dowiodły, że stężenie centrów Brønsteda determinuje selektywność do frakcji C₃-C₅, natomiast połączenie kwasowości i porowatości hierarchicznej sprzyja wzrostowi aktywności w krakingu LDPE.

Obiecujące wyniki uzyskane dla zeolitu średnioporowatego jakim jest ZSM-5 stanowiły podstawę do dalszych badań nad glinokrzemianami o większych średnicach porów. W pracy nr III (Catal. Sci. Technol., 9(8), 2019, 1794) skupiono się na szerokoporowatym zeolicie BEA, jego hierarchicznych analogach oraz amorficznych materiałach mezoporowatych typu Al-SBA-15, Al-MCM-41 i SA. Wyniki badań w szczególności te dotyczące wpływu modyfikacji tekstury (zwiększenie mezoporowatości) zeolitu BEA dowiodły, że wzrost dostępności centrów kwasowych następuje kosztem ich mocy, co skutkuje obniżeniem aktywności katalitycznej. Zasugerowano, że poprawę właściwości katalitycznych można uzyskać tylko wtedy, gdy moc centrów kwasowych (aktywnych) nie ulegnie zmniejszeniu.

Tematykę zastosowania zeolitu BEA w procesie krakingu LDPE kontynuowano w kolejnej pracy w cyklu nr IV (Molecules, 25(4), 2020, 926). Bazą do rozważań w tej pracy była hipoteza, iż w przypadku 12-członowych zeolitów kluczowa w procesie pirolizy poliolefin jest moc centrów kwasowych. Celem dalszych rozważań tego zagadnienia syntezowano zeolit BEA wolny od porowatości wewnątrzkrystalicznej z wykorzystaniem nanocząstek protozeolityczny. Zeolit ten w kolejnym etapie poddano funkcjonalizacji z użyciem organosilanów, co skutkowało modyfikacją tekstury i morfologii. W przypadku zeolitu BEA o najwyższej aktywności przeprowadzono dodatkową procedurę dealuminacji kwasem azotowym (V) celem pozbycia się glinu pozasieciowego. Podobnie jak w pozostałych pracach w cyklu wszystkie materiały scharakteryzowano szczegółowo pod względem, morfologii, tekstury, właściwości kwasowych i katalitycznych w reakcji krakingu LDPE. Przeprowadzono również badania operando FTIR i analizę składu produktów krakingu. I tym razem badania potwierdziły dominujący wpływ centrów kwasowych.

Ciekawy wątek odnośnie materiałów na bazie zeolitu BEA poruszono w pracy nr V (Appl. Catal. B, 277, 2020, 119070), w której przedstawiono wpływ dotowania palladem na przebieg procesu

krakingu/hydrokrakingu LDPE. Poprzez wprowadzenie palladu do matrycy zeolitowej zaktywowano funkcję odwodarniająco-uwodarniającą katalizatora, co spowodowało wzrost udziału parafin i aromatów oraz obniżyło zakoksowanie w porównaniu z materiałem bazowym (czystym BEA). W tym miejscu brakło mi troszkę informacji o jakie związki aromatyczne chodzi (co przeważa benzen, toluen, ksyleny) i czy ich wzajemna proporcja również się zmieniła? Dla celów porównawczych przebadano również katalizatory palladowe naniesione na krzemionkę i tlenek glinu, a więc dwa przemysłowo powszechnie stosowane nośniki. Testy katalityczne dowiodły, że katalizatory na bazie wspomnianych dwóch nośników charakteryzują się mniejszą aktywnością katalityczną. W obu przypadkach zaobserwowano wyższe temperatury izokonwersji, co na podstawie badań spektroskopowych chemisorpcji CO i mikroobrazowania TEM powiązано z mniejszą dyspersją palladu. Ponadto w pracy dotyczącej modyfikacji BEA palladem poruszono ciekawy wątek związany z formą i zawartością depozytu węglowego. Szkoda, że w końcówce pracy nie przedstawiono różnic w regeneracji, np. badań porównawczych TPO dla zeolitu BEA i Pd-BEA. Obecność palladu zapewne zmieni znacząco warunki regeneracji utleniającej, co stanowi dodatkową korzyść płynącą z modyfikacji.

Ostatnia z prac w cyklu (Appl. Catal B, 297, 2021, 120408) dotyczy badań nad zastosowaniem w procesie krakingu poliolefin mezoporowatych glinokrzemianów. W pracy porównano właściwości komercyjnie dostępnych zeolitów HY, HUSY i HSDUSY (powszechnie stosowanych w krakingu katalitycznym) z amorficznym mezoporowatym glinokrzemianem z rodziny MCM-48 (HAIMCM-48), który otrzymano metodą hydrotermalną. Do charakterystyki wszystkich materiałów wykorzystano szeroki wachlarz metod fizykochemicznych. Przystudowano teksturę, morfologię skład chemiczny, fazowy oraz właściwości kwasowe. Bardzo ciekawe wyniki uzyskano z badań FTIR w modzie operando w trakcie procesu krakingu polipropylenu. Badania serii materiałów na bazie zeolitu Y (HY, HUSY i HSDUSY) dowiodły, że podobnie jak w przypadku wcześniej przebadanego zeolitu szerokoporowatego BEA decydująca w krakingu polipropylenu jest również moc centrów kwasowych. Powyższej korelacji nie stwierdzono w przypadku amorficznego mezoporowatego glinokrzemianu HAIMCM-48. W tym przypadku moc centrów kwasowych była zbliżona do HY, a aktywność katalityczna do najbardziej aktywnego HSDUSY. Z tym ostatnim HAIMCM-48 łączy podobnym parametr $(BAS+LAS)/S_{BET}$ definiujący stężenie powierzchniowe całkowite centrów kwasowych. Doprowadziło to do słusznego wniosku, że istotnym czynnikiem w tym przypadku jest dyspersja centrów kwasowych oraz ich duża dostępność wynikająca z trójkierunkowego układu mezokanałów. W pracy zbadano również stabilność pracy oraz podatność katalizatorów na regenerację powietrzem, co istotnie jest z punktu widzenia przemysłowych zastosowań.

Jak wcześniej wspomniałem przyjęta formuła pracy doktorskiej "poprzez cykl publikacji" ułatwia ocenę jej walorów naukowych. Oczywiście nie zwalnia to recenzenta również z obowiązku

analizy merytorycznej recenzowanej pracy. W tym przypadku moja analiza doprowadziła do kilku ogólnych uwag i pytań wypunktowanych poniżej.

1. Wśród produktów reakcji zidentyfikowanych w obecności katalizatorów czysto zeolitowych (bez Pd) stwierdzono alkanany i alkeny o różnym stopniu rozgałęzienia i masach cząsteczkowych. Czy wśród produktów udało się zidentyfikować obecność cykloalkanów/cykloalkenów (np. w frakcjach C_{6+})? Czy w przypadku materiałów na bazie ZSM-5 stwierdzono obecność (choćby w śladowych ilościach) aromatów?
2. Proszę o wyjaśnienie w jaki sposób obliczano selektywność/zawartość poszczególnych węglowodorów (frakcji węglowodorów) w systemie do badań operando FTIR sprzężonym z GC/MS.
3. W pomiarach stopnia konwersji poliolefin (na bazie TGA) zwykle stosowano proporcję poliolefina:zeolit = 3:1. Z kolei, w badaniach FTIR w modzie *operando* proporcję 1:1. Czy różnice w proporcji poliolefina:katalizator wynikały z ograniczeń aparaturowych?
4. Jestem ciekaw opinii Doktorantki na temat wpływu wielkości kryształitów zeolitu ZSM-5 na jego aktywność. Przykładowo, czy zmiana wielkości cząstek (ziaren) zeolitu ZSM-5 może przynieść różnice w aktywności i dystrybucji produktów krakingu? Takie działanie powinno, np. zwiększyć udział powierzchni zewnętrznej i zmniejszyć udział porowatości wewnętrznej, a tym samym zwiększyć udział centrów o lepszej dostępności.
5. We wszystkich pracach są przedstawione zmiany stopnia konwersji poliolefiny w funkcji temperatury. Czy próbowano poprowadzić proces krakingu z użyciem techniki TGA izotermicznie (np. prowadząc osobno procesy na w funkcji czasu w kilku różnych temperaturach)? Jestem ciekaw przebiegu zmiany stopnia konwersji w funkcji czasu w izotemperaturze. Takie zależności dałyby informacje na temat szybkości dezaktywacji w funkcji czasu. W przypadku materiałów o różnej porowatości szybkość dezaktywacji (zmiany aktywności w czasie) mogą nie być proporcjonalne do masy depozytu.
6. Czy użyta w badaniach aparatura (GC/MS) umożliwia pomiar ilościowy wodoru? Szczególnie w przypadku zeolitu BEA z i bez palladu (w innych eksperymentach również) pomiary zawartości wodoru byłyby pomocne w opisie różnic w zachowaniu się materiałów w procesie.

Uważna lektura pracy pozwoliła dostrzec również drobne usterki edytorskie i uproszczenia językowe w części wprowadzającej, których ilość jest niewielka (np. na str. 65 „...rozmiar osadzonych cząstek wyniósł 1,2 mm,...” powinno być 1,2 nm; str. 7, Rys. 7 strzałka na wykres stopnia konwersji w funkcji temperatury nieco przesadnie wskazuje na efekt dotowania palladem; Często jest stosowane uproszczenie konwersja zamiast stopień konwersji; Str. 70 „... najbardziej aktywnym katalizatorem PP był...” zapewne „w procesie krakingu PP był...”).

Moje powyższe uwagi i zapytania mają wyłącznie charakter polemiczny. W żadnej z analizowanych prac naukowych w cyklu oraz w pozostałych podrozdziałach pracy doktorskiej nie stwierdziłem błędów merytorycznych.

Analizując sylwetkę naukową Doktorantki można zauważyć jej bardzo dużą aktywność naukową zlokalizowaną w tematyce syntezy zeolitów oraz badań katalitycznych w obszarze ochrony środowiska (piroliza poliolefin, NH_3 -SCR) i produkcji chemikaliów (dehydratacja etanolu). Doktorantka może się poszczycić imponującym dorobkiem naukowym. Jest współautorką 13 publikacji w renomowanych czasopismach z tzw. listy filadelfijskiej. W większości prace z udziałem Doktorantki zostały opublikowane w prestiżowych czasopismach (np. *J. Catal.*, *Appl. Catal. B*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*), co świadczy o randze badań i aktualności tematyki. Aktywność naukowa Doktorantki przejawia się również jej uczestnictwem w 13 konferencjach naukowych krajowych i zagranicznych, na których prezentowała swoje osiągnięcia naukowe w formie posterów i komunikatów ustnych. Istotny jest też jej duży udział w zdobywaniu środków finansowych na badania. W okresie studiów doktoranckich była kierownikiem w trzech projektach oraz wykonawcą w dwóch dużych projektach NCN (Sonata Bis 5 i Opus 19).

4. Podsumowanie

Podsumowując, recenzowana praca doktorska przedstawia badania stanowiące oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Prezentowane w cyklu wyniki badań są aktualne i stanowią spójną całość. Doktorantka wykazała się bardzo dobrym przyswojeniem metod badawczych stosowanych do analizy fizykochemicznej materiałów porowatych oraz w katalizie heterogenicznej. Nabyła również bardzo ważną umiejętność planowania eksperymentów naukowych i interpretacji wyników czego wymiernym wynikiem są liczne publikacje z jej współautorstwem. Mając na uwadze powyższe stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska w pełni spełnia kryteria stawiane kandydatom w Ustawie Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2020r poz.85 z późn. zm.). Wnoszę więc o dopuszczenia Pani mgr Kamili Pyry do publicznej obrony pracy doktorskiej przed Radą Dyscypliny Nauk Chemicznych Uniwersytetu Jagiellońskiego.

Ponadto, mając na uwadze nowatorstwo, wysoki poziom naukowy prac wchodzących w skład cyklu, istotny wkład własny Doktorantki w ich powstanie oraz jej bardzo dużą aktywność naukową w okresie studiów doktoranckich składam do Rady Dyscypliny Nauk Chemicznych Uniwersytetu Jagiellońskiego wnioszek o wyróżnienie pracy doktorskiej.

