



**Dr hab. inż. Agnieszka Ruppert, prof. PŁ**

Wydział Chemiczny Politechniki Łódzkiej

Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej

Łódź, 24 lipca 2022 roku

## **RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ**

**Pani Mgr Kamili Pyry**

***‘Spektroskopia IR w trybie operando dedykowana do badań krakingu tworzyw sztucznych w obecności katalizatorów glinokrzemianowych’***

Praca doktorska Pani mgr Kamili Pyry zatytułowana *‘Spektroskopia IR w trybie operando dedykowana do badań krakingu tworzyw sztucznych w obecności katalizatorów glinokrzemianowych’* została zrealizowana w Zespole Katalizy i Fizykochemii Ciała stałego na Wydziale Chemii w Uniwersytecie Jagiellońskim pod kierunkiem prof. dr hab. Kingi Góry-Marek.

Recenzowana rozprawa doktorska została poświęcona opracowaniu nowatorskich materiałów glinokrzemianowych jako aktywnych katalizatorów katalitycznego krakingu tworzyw sztucznych oraz ich dogłębnej charakterystyce z uwzględnieniem spektroskopii IR w trybie operando. Tematyka ta wpisuje się w nurt badań prowadzonych w zespole Pani Profesor dr hab. Kingi Góry-Marek.

Przedłożona do oceny rozprawa doktorska napisana jest w układzie spójnego tematycznie zbioru artykułów opublikowanych w bardzo wysoko indeksowanych czasopismach naukowych z bazy Web of Science (Core Collection), uwzględnionych na liście

czasopism punktowanych MNiSW. W skład tego cyklu wchodzi sześć prac opublikowanych w latach 2019-2021 (z czego czasopisma o najwyższych współczynnikach oddziaływania to *ChemSusChem* IF=9.14, *Applied Catal B* IF=24,3 oraz *Catalysis Science and Technology* IF 6.2). W czterech pracach doktorantka jest pierwszym autorem co wskazuje na dominujący udział badaczki w przedstawionych artykułach. Wysoka cytowalność tych prac pokazuje bez wątpienia, że badania te zostały już szeroko zauważone przez środowisko naukowe (prace w *ChemSusChem* i *Catalysis Science and Technology* cytowane są odpowiednio: 17 i 21 razy, dwie prace w *Applied Catalysis B* odpowiednio 17 (z 2020 roku) i 6 razy (z 2021 roku), jedynie dwie prace opublikowane w czasopiśmie *Molecules* mają nieznacznie niższą cytowalność 6 i 1 raz odpowiednio). Doktorantka wprowadziła nie dołączyła dodatkowych oświadczeń dotyczących udziału współautorów w przedstawionych pracach, ale informacje te przedstawione są w samych manuskryptach, ponadto doktorantka opisała dokładnie swój udział w załączonych publikacjach. Z przedstawionych informacji wynika, że udział Pani Kamili Pyry był znaczący we wszystkich pracach.

Praca oprócz opisu załączonych publikacji zawiera wstęp literaturowy, opis części eksperymentalnej, cel pracy oraz podsumowanie, wnioski oraz spis literatury.

W części literaturowej w sposób zwięzły i bardzo klarowny (na 21 stronach) doktorantka przedstawiła kluczowe informacje dotyczące zarówno budowy zeolitów ich właściwości jak i ich hierarchizacji. Opisała też proces krakingu termicznego z dużym naciskiem na informacje dotyczące katalizatorów stosowanych w tym procesie. Muszę przyznać, że doktorantka z niezwykłą łatwością porusza się w tym obszarze wiedzy i przedstawione informacje są spójne i wystarczające do wprowadzenia w tematykę badań. Literatura, którą wspierała się doktorantka to w większości prace z ostatniej dekady co uwypukla nowatorski charakter pracy.

Pani Kamila Pyra bardzo klarownie sformułowała cel swojej pracy który dotyczył opracowania materiałów glinokrzemianowych jako aktywnych katalizatorów katalitycznego krakingu tworzyw sztucznych oraz ich dogłębnej charakterystyki. Doktorantka wytyczając sobie te cele badawcze bardzo ambitnie podeszła do zagadnienia. Doktorantka podjęła się niezwykle ważnej i aktualnej tematyki badawczej.

W dyskusji wyników doktorantka umiejętnie skomponowała informacje z zebranych publikacji naukowych w jedną wielowątkową historię badawczą.

Pani mgr Kamila Pyra rozpoczęła dywagacje od wpływu mezoporowatości w zeolicie komercyjnym ZSM-5. Mezoporowatość wprowadzana była do badanych zeolitów na dwa różne sposoby. W obu przypadkach doktorantka odnotowała pozytywny wpływ obecności mezoporów na aktywność katalityczną. Parametrem uznanym jednak za kluczowy w badanej reakcji krakingu była dostępność miejsc kwasowych w badanych katalizatorach ZSM-5.

W kolejnej pracy doktorantka zajęła się dokładną analizą roli miejsc kwasowych typu Lewisa. W szczególności wpływu obecności centrów Lewisa na dostępność centrów protonowych. Doktorantka badała katalizator po procesie desilikacji oraz sekwencyjnej desilikacji i dealuminacji. Stwierdziła, że desilikacja spowodowała wzrost powierzchni mezoporów oraz wytworzenie centrów Lewisa. Z kolei proces dealuminacji spowodował zmianę charakteru centrów kwasowych Lewisa, oraz brak centrów Lewisa o wysokiej mocy kwasowej. W konsekwencji doktorantka wykazała, że katalizatory poddane sekwencyjnej obróbce wykazały wyższą aktywność katalityczną niż te po zabiegu tylko desilikacji.

Podsumowując doktorantka wysnuła wnioski, że moc centrów Lewisa (a nie tylko ich ilość) znacząco wpływa na aktywność katalityczną. Ponadto, że na drodze eliminacji centrów Lewisa można osiągnąć wysoką dostępność centrów kwasowych Bronsteda co w konsekwencji pozwala na osiągnięcie wysokich konwersji w badanej reakcji.

W kolejnym etapie pracy doktorantka badała wpływ obecności hierarchicznego systemu porów w przypadku zeolitów mikroporowatych i stwierdziła, że wprowadzenie mezoporowatości jest skutecznym zabiegiem tylko wtedy, kiedy moc centrów kwasowych nie zostanie znacząco zredukowana. Pozwoliło to postawić szeroką hipotezę, że kluczowym parametrem zwłaszcza w przypadku zeolitów zawierających kanały 12-członowe jest moc centrów kwasowych.

Następnie Pani Kamila Pyra badała bifunkcyjny katalizator, zeolit Beta dotowany Pd. Dodatkowo doktorantka badała możliwość przeprowadzenia reakcji krakingu bez obecności zewnętrznego źródła wodoru. Wybór Pd jako fazy metalicznej był dobrze umotywowany przez doktorantkę. Doktorantka wykazała, że obecność Pd była korzystna w procesie katalitycznym. Dotowanie zeolitu palladem umożliwiło zoptymalizowanie selektywności do węglowodorów nasyconych, opóźniło proces tworzenia się depozytu węglowego oraz zmieniło charakter depozytu tworzącego się na katalizatorach.

Ostatni badany aspekt przedstawiony w tej dysertacji dotyczył wykorzystania zeolitów Y oraz amorficznych glinokrzemianów. Podobnie do wcześniej opisanego, w przypadku tego zeolitu również moc centrów kwasowych odgrywała kluczową rolę w badanej reakcji.

Chciałam podkreślić, że wysoka wartość merytoryczna opisanych badań została już pozytywnie, oceniona przez recenzentów poszczególnych publikacji będących częścią rozprawy doktorskiej. W pełni podzielam zdanie na temat bardzo wysokiego potencjału tych prac badawczych. Z obowiązku recenzenta jednak chciałabym zwrócić uwagę na kilka bardzo drobnych kwestii językowych w przedstawionym opisie dysertacji.:

- Ze względu na powszechnie używaną terminologię angielską doktorantka w swojej pracy często odwoływała się do anglicyzmów, które były wprowadzone bardzo poprawnie, jednakże czasami zdarzało się nadużywanie terminów angielskich np.: w sformułowaniach 'podczas steamingu', czy 'metoda botom up' 'metoda top down'.

- Sformułowania 'gorsza dyspersja' czy 'najlepsza aktywność' można by zastąpić bardziej precyzyjnymi sformułowaniami jak: 'mniejsza dyspersja' i 'najwyższa aktywność'.

Te drobne błędy, czy nieprecyzyjne sformułowania nie obniżają w żaden sposób mojej bardzo wysokiej oceny pracy.

Ponadto kierowana naukową ciekawością zastanawiam się:

- Jakie są kluczowe czynniki napędzające aktywność katalityczną i selektywność w krakingu LDPE w przypadku katalizatorów zeolitowych bifunkcyjnych (Pd-zeolit Beta) ? Czy oczekuje się, że można by zoptymalizować zawartość Pd, wielkość krystalitów, ich lokalizację lub inne właściwości fizykochemiczne? Innymi słowy, w oparciu o uzyskane wyniki, jakie cechy powinien wykazywać optymalny katalizator Pd/zeolit Beta?

-Co może być bezpośrednim powodem rozpoczęcia odkładania się depozytu w przypadku katalizatora bifunkcyjnego, czy można taki układ zregenerować i odtworzyć jego aktywność.

-Czy obecność ewentualnych zanieczyszczeń np. pozostałości chloru z zastosowanego prekursora palladu mogłaby wpłynąć na zmianę właściwości katalizatorów bifunkcyjnych.

Podsumowując w mojej opinii badania te zawierają bardzo bogaty materiał, bardzo szczegółowo scharakteryzowany przy pomocy nowoczesnych technik badawczych. Wyzwania których podejmowała się doktorantka są natury bardzo ambitnej, a sposób w jaki zaplanowała i realizowała swoje badania świadczy o dużej dojrzałości naukowej. Pragnę jedynie podkreślić,

że wszystkie wymienione wyżej pytania związane są z moją ciekawością naukową i nie stanowią żadnego zarzutu do pracy pani mgr Pyry, którą oceniam bardzo wysoko.

Pani Kamila Pyra jest pierwszym autorem w czterech (z sześciu) publikacjach uwzględnionych w recenzowanej pracy doktorskiej. Poza tymi pracami jest także współautorem kolejnych siedmiu publikacji. O jej wysokiej aktywności mogą świadczyć też liczne wystąpienia na konferencjach o zasięgu krajowym i międzynarodowym, jak również aktywny udział w projektach badawczych realizowanych w grupie badawczej, w której doktorantka wykonywała pracę, oraz powierzenie kierownictwa trzech mini grantów naukowych.

Uważam, że przedstawiona mi do oceny rozprawa doktorska spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim przez ustawę Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. z 2020 r. poz. 85 z późn. zm.). Recenzowana praca naukowa zawiera istotne elementy nowości naukowej, a przekazane uwagi mają charakter polemiczny i nie umniejszają mojej bardzo wysokiej oceny całości pracy. W związku z tym, zwracam się do Rady Dyscypliny Nauk Chemicznych Uniwersytetu Jagiellońskiego z wnioskiem o dopuszczenie Pani mgr Kamili Pyry do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto biorąc pod uwagę doskonały warsztat badawczy doktorantki, bardzo wartościowe rezultaty badań opisane w załączonych publikacjach, imponujący dorobek doktorantki wnoszę do Rady Dyscypliny Nauk Chemicznych Uniwersytetu Jagiellońskiego o wyróżnienie pracy doktorskiej.

Łódź, 24 lipca 2022 roku

Agnieszka Ruppert

