

dr hab. inż. Piotr Michorczyk, prof. PK

Kraków 05.04.2023

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 Karoliny Ogorzały

pt. "Zeolity dwuwymiarowe jako katalizatory alkilacji mezytylenu w fazie ciekłej".

(wykonana na podstawie decyzji Rady Dyscypliny Nauk Chemicznych Uniwersytetu Jagiellońskiego z dnia 07.02.2023)

1. Informacje ogólne

Praca poświęcona jest tematyce alkilowania związków alkiloaromatycznych w fazie ciekłej w obecności katalizatorów heterogenicznych na osnowie materiałów zeolitowych o strukturze MWW.

W szczególności Doktorantka skupiła się na syntezie zeolitu typu MCM-56 oraz jego późniejszej posyntezy modyfikacji zwiększającej przydatność w procesach katalitycznych. Jako hipotezę w swojej pracy przyjęła, że przeprowadzone modyfikacje bazowego materiału powinny zmniejszyć ograniczenia dyfuzyjne względem materiału wyjściowego, co powinno znaleźć odzwierciedlenie we wzroście aktywności w reakcjach katalitycznych z udziałem dużych cząsteczek. Do weryfikacji tej tezy wytypowała reakcje alkilowania stosunkowo dużej cząsteczki jaką jest mezytylen za pomocą alkoholu benzyłowego w fazie ciekłej.

Tematyka jest aktualna zarówno w kontekście badań podstawowych jak i badań aplikacyjnych ze względu na szerokie znaczenie w wielkotonażowej skali produkcji procesów C-, O- i N- alkilowania. Z punktu widzenia badań podstawowym istotne jest poszerzenie wiedzy na temat wpływu modyfikacji struktury i właściwości zeolitu MCM-56 na dostępność centrów aktywnych dla „dużych” reagentów. Z kolei, z aplikacyjnego punktu widzenia ważnym tematem jest opracowanie efektywnych technologii, w których układy katalityczne homogeniczne mogą być zastąpione heterogenicznymi. W przypadku reakcji alkilowania, zastąpienie korozyjnych układów homogenicznych katalizatorami heterogenicznymi zmniejsza koszty separacji oraz ze względu na niekorozyjność katalizatorów heterogenicznych również koszty budowy instalacji. W ogólnym

roзраchunku ekologiczno-ekonomicznym heterogenizacja katalizatorów jest logicznym kierunkiem przemian w przemyśle chemicznym związanym z procesami alkilowania.

2. Ocena formalna

Konstrukcja recenzowanej pracy jest klasyczna, tj. składa się z części literaturowej, eksperymentalnej oraz wyników i dyskusji połączonych razem. Całość dopełniają umieszczone w odpowiednich miejscach pracy: spis treści, streszczenia pol./ang., wnioski cząstkowe, podsumowanie końcowe, aneks z opisem metod preparatyk, cytowana literatura oraz prezentacja dorobku Doktorantki. Pod względem objętości, praca doktorska liczy łącznie 140 stron. Proporcję części literaturowej do badawczej wyważono prawidłowo, czyli ok 1:3. Od strony formalnej praca została napisana bardzo starannie, zrozumiałym językiem naukowym. Rysunki, tabele i schematy są czytelne, we właściwej rozdzielczości, a użyte opisy nie budzą zastrzeżeń. Praca została uważnie zredagowana zarówno od strony tekstu jak i szaty graficznej. Szkoda tylko, że przy dużym dopracowaniu jakościowym pracy Doktorantka nie zdecydowała się na dołączenie wykazu skrótów użytych w pracy w osobnym podrozdziale. Ponadto, nieco niezrozumiały dla mnie jest powód zamieszczenia preparatyk materiałów jako aneksu na końcu pracy, a nie jako podrozdziału w części eksperymentalnej (np. jako podrozdział poprzedzający wyniki i dyskusję).

3. Ocena merytoryczna

W części literaturowej Doktorantka skupiła się wyłącznie na informacjach powiązanych z tematem rozprawy. Stopień uszczegółowienia opisanych zagadnień literaturowych jest adekwatny do przeprowadzonych w późniejszej części badań własnych. Fabuła w tej części ułożona została logicznie. Z dużą przyjemnością obok opisu struktury, właściwości, sposobów preparatyki i modyfikacji zeolitów dwuwymiarowych znalazłem opis ich aktualnych i potencjalnych przyszłych zastosowań. Jedynym podrozdziałem, który w moim odczuciu można było nieco poszerzyć w części literaturowej jest ten poświęcony alkilowaniu (1.4. Reakcje Friedela-Craftsa). Zabrakło mi w tym miejscu proponowanego mechanizmu reakcji w obecności kwasowych katalizatorów heterogenicznych, co w kontekście użytych materiałów zeolitowych dopełniałoby całości.

Część doświadczalna poświęcona metodom badawczym oraz aneks dotyczący preparatyk zostały opisane w stopniu uszczegółowienia optymalnym do powtórzenia syntez w innych laboratoriach. W podrozdziale poświęconym testom katalitycznym obok szczegółowych opisów procedur Doktorantka zdefiniowała również równania jakimi posłużyła się do ilościowego opisu stopnia przereagowania aktywności oraz selektywności do dwóch produktów. W tym miejscu prosiłbym o odpowiedź na następujące pytania:

- Proszę o wyjaśnienie w jaki sposób obliczono wartość TOF korzystając z wyników analiz chromatograficznych w trakcie testów katalitycznych oraz na podstawie ilościowej analizy FTIR

z zastosowaniem cząsteczek sond. Opis na stronie 66 wskazuje, że szczegółowy opis znajduje się w rozdziale 2.8, podczas gdy rozdział ten dotyczy kwazirównowagowej termo-desorpcji węglowodorów.

- Obliczenia selektywności str. 58; Czy współczynniki odpowiedzi detektora FID dla alkoholu benzyłowego i mezytylenu były identyczne ?

Wyniki i dyskusję Doktorantka zdecydowała się poprowadzić razem. Opis badań własnych poprzedza krótkie wprowadzenie z wyjaśnieniem chronologii i zakresu badawczego wykonanego przez Doktorantkę. Każdy z etapów badawczych (podrozdziałów) został zwieńczony publikacją w cenionym wydawnictwie naukowym co wskazuje, że jakość badań została już zweryfikowana przez niezależnych ekspertów międzynarodowych.

Swoje prace eksperymentalne Doktorantka rozpoczęła od syntezy bazowego zeolitu MCM-56. Zastosowała klasyczną metodę syntezy z użyciem heksametylenoiminy (HMI) jako szablonu strukturotwórczego oraz zmodyfikowaną metodę, w której dodatkowo obok HMI zastosowała anilinę jako czynniki promujący powstawanie struktury MCM-56. Strukturę otrzymanych materiałów, ich morfologię, porowatość, kwasowość i skład fazowy potwierdziła klasycznymi metodami fizykochemicznymi (SEM, XRD, sorpcja azotu, FTIR). Uzyskane wyniki dowiodły, że klasyczna metoda pozwala uzyskać zeolit o większym całkowitym stężeniu centrów Brønsteda oraz większym stężeniu tych centrów na powierzchni zewnętrznej zeolitu. Co ciekawe nie przełożyło się to na większą aktywność zeolitu syntezowanego klasyczną metodą w reakcji alkilowania. Wręcz odwrotnie w reakcji tej wyższą aktywnością cechował się materiał otrzymany metodą zmodyfikowaną (z użyciem aniliny). Szkoda trochę, że ten wątek, dający dużą poprawę w aktywności katalitycznej, został wygaszony w rozprawie.

W dalszych badaniach posłużono się zeolitem wyjściowym o wyższej aktywności katalitycznej (w większości eksperymentów). W chronologii przedstawionej w rozprawie Doktorantka zbadała:

- kilka wariantów modyfikacji bazowego zeolitu poprzez spęczniecie, zdyspergowanie i podpórkowanie, co opisano w dwóch podrozdziałach,
- możliwość reorganizacji struktury poprzez dyspersję bazowego zeolitu w roztworze (wytworzenie układu koloidalnego), a następnie uporządkowanie izolowanych monowarstw podpórkami krzemionkowymi,
- możliwość tworzenia mieszanych struktur składających się z zeolitu MWW pochodzącego z układu koloidalnego oraz domen zeolitu MFI.
- nośnikowane katalizatory, w których warstwy zeolitu z układu koloidalnego zostały osadzone na nośnikach krzemionkowych o zróżnicowanej porowatości i strukturze.

Powyższe badania Doktorantka zrealizowała w sposób systematyczny, tzn. po przeprowadzeniu syntez, materiały były charakteryzowane fizykochemicznie pod względem składu fazowego, czasem

morfologii (mikroobrazowanie SEM) i badania kwazirównowagowej desorpcji n-alkanów, porowatości oraz właściwości kwasowych. Każdy z etapów wieńczą testy katalityczne otrzymanych materiałów w reakcji alkilowania mezytylenu alkoholem benzylovym. Testy wykonano metodą okresową w reaktorze stacjonarnym w temperaturze 80 °C mierząc przereagowanie i skład w funkcji czasu prowadzenia reakcji. Ciekawym pomysłem była próba określenia liczby centrów aktywnych zlokalizowanych na zewnętrznej powierzchni domen zeolitowych. Wynikami tych badań Doktorantka posłużyła się do oszacowania liczby centrów aktywnych dostępnych dla reagentów w reakcji alkilowania.

Analiza części badawczej doprowadziła mnie do kilku dodatkowych pytań, na które chciałbym uzyskać odpowiedź w trakcie publicznej obrony:

- Na podstawie badań topografii oraz histogramów głębokości uzyskanych z badań AFM (Rys. 30) oszacowano grubość warstw MCM-56 na poziomie ok 2,5 nm. Wykazano również obecność grubszych wielowarstwowych skupisk. Udział tych ostatnich oszacowano na ok 15 %. Proszę o wyjaśnienie o jakim udziale procentowym mowa i w jaki sposób te procenty ustalono? Czy próbowano choćby dla jednej próbki zweryfikować wielkość i dystrybucję cząstek MCM-56 w roztworze koloidalnym techniką dynamicznego rozproszenia światła (DLS)?

- W celu pracy postawiono hipotezę, że zaproponowane modyfikacje post-syntezy doprowadziły do wytworzenia materiału o wyższej aktywności katalitycznej i mniejszych ograniczeniach dyfuzyjnych. Porównując jednak właściwości katalityczne materiałów z bazowym MCM-56 HMI/An można dojść do mieszane go odczucia odnośnie poprawy parametrów katalitycznych. Przykładowo serie materiałów otrzymanych na drodze spęczniania, zdyspergowania i podpórkowania charakteryzują się mniejszą aktywnością i selektywnością do produktu alkilowania w porównaniu z materiałem wyjściowym. W pozostałych seriach jest różnie, raz lepiej a raz gorzej. Proszę o komentarz Doktorantki odnośnie czynników determinujących aktywność. Co może być przyczyną braku korelacji pomiędzy rozwinięciem powierzchni zewnętrznej (wzrostem kwasowości na zewnętrznej powierzchni zeolitu), a aktywnością katalityczną?

- Zazwyczaj w procesach alkilowania wprowadzenie kolejnych grup alkilowych, ze względu na mechanizm reakcji jest łatwiejsze. Oznacza to, że obok produktu mono-alkilowania można się spodziewać również produktów głębszego alkilowania. Czy w badanych warunkach reakcji (skład, reagentów, temperatura oraz czas reakcji) nie zaobserwowano cięższych produktów (dalszego alkilowania)? Czy można się spodziewać, że duży stechiometryczny niedomiar alkoholu benzylovego względem mezytylenu skutecznie wyhamował w/w reakcje?

- Czy Doktorantka próbowała zbadać stabilność wytypowanego materiału zeolitowego w cyklach reakcyjnych. np. po pierwszym cyklu reakcyjnym odseparowany (odsączony) katalizator zastosować w kolejnym/-ych cyklu/-ach? Co dzieje się z katalizatorem w trakcie procesu? Czy się dezaktywuje?

- Ciekawy wynik katalityczny uzyskano w badaniach mieszanych zeolitów. Dowiedziono, że aktywność materiałów MWW-Si/MFI i 1MWW-1MFI jest porównywalna do wyjściowego zeolitu MCM-56 HMI pomimo mniejszego (w przeliczeniu na masę) stężenia centrów aktywnych (str. 108). Pytanie jakie rodzi się w tym miejscu dotyczy masy użytego katalizatora w badaniach katalitycznych. Czy doktorantka próbowała zbadać jak zmienia się przereagowanie w zależności od masy użytego katalizatora? Czy ze wzrostem masy np. MCM-56 HMI użytego zeolitu w sposób istotny rośnie stopień przereagowania alkoholu benzylowego?

Chciałbym w tym miejscu nadmienić, że przedstawiona praca zawiera duży i bardzo dobrze opisany materiał badawczy. Moje powyższe uwagi i zapytania mają charakter wyłącznie polemiczny. Ciąg zaproponowanych eksperymentów jest logiczny, a uzyskane wyniki poprawnie zinterpretowane. O wartości naukowej prezentowanych badań świadczy dorobek naukowy Doktorantki związany z tematyką przewodu doktorskiego.

Oczywiście uważna lektura pracy wykazała uchybienia natury edytorskiej. Jednak, ich ilość jest niewielka, co dowodzi dużej staranności Doktorantki podczas przygotowywania pracy. Dostrzeżone błędy wypunktowałem poniżej.

- Na rysunku 4 przydałoby się w schematach reakcji alkilowania dołączyć wodę jako drugi produkt główny i odwracalność reakcji. Woda powinna się też znaleźć w opisie reakcji (nad strzałkami) eteryfikacji/hydrolizy.
- Odnośnik nr 30; nieco przesadna liczba imion pierwszego Autor (powinno być: Chen N.Y.).
- W opisie testów katalitycznych przydałoby się umieścić informację o obrotach mieszadeł magnetycznych. W procesach z udziałem katalizatora heterogenicznego w formie zawiesiny w fazie ciekłej intensywność mieszania ma znaczenie.
- Rysunek 18 C) w opisie, ale brak przy mikroobrazach SEM na rysunku.
- Str. 77, Rysunek 26 w opisie osi rzędnych jest dV_p/dD powinno być dV/dD .

Z załączonego do pracy doktorskiej dorobku naukowego wynika, że Doktorantka jest współautorem 8 publikacji. Z bazy SCOPUS wynika, że w tzw. międzyczasie (złożenie pracy-recenzja) w dorobku Doktorantki pojawiał się jeszcze jedna praca wymieniona we wstępie do części eksperymentalnej z adnotacją „wysłana do recenzji”. Tak więc, cztery z już dziewięciu publikacji są wprost związane z tematyką realizowaną w pracy doktorskiej. W publikacjach tych jest pierwszym autorem, co wskazuje na Jej dominujący twórczy udział w ich powstaniu. Pozostałe publikacje są również związane z badaniami fizykochemicznymi materiałów porowatych w tym głównie zeolitowych. Ponadto, swoje wyniki badań Doktorantka prezentowała aktywnie (osobiście) na 8 konferencjach naukowych krajowych i zagranicznych w formie plakatów oraz komunikatów ustnych. W swoim dorobku Doktorantka nie pochwaliła się udziałem w projektach naukowych. Jednakże, staż trzytygodniowy w Katedrze Chemii Fizycznej i Makromolekularnej Wydziału Nauk Ścisłych

na Uniwersytecie Karola sugeruje Jej udział w co najmniej jednym przedsięwzięciu międzynarodowym.

4. Podsumowanie

Podsumowując, recenzowana praca doktorska Pani mgr Karoliny Ogorzały przedstawia badania stanowiące oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Doktorantka przeprowadziła szereg wieloetapowych i złożonych syntez/modyfikacji. 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 spełnia kryteria stawiane kandydatom w Ustawie Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018). Wnoszę więc o dopuszczenia Pani mgr Karoliny Ogorzały do publicznej obrony pracy doktorskiej przed Radą Dyscypliny Nauk Chemicznych Uniwersytetu Jagiellońskiego.**

Ponadto, mając na uwadze nowatorstwo i wysoki poziom naukowy przeprowadzonych badań, dużą aktywność naukową w okresie studiów doktoranckich przejawiającą się udziałem w publikacjach naukowych w renomowanych wydawnictwach naukowych składam do Rady Dyscypliny Nauk Chemicznych Uniwersytetu Jagiellońskiego wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej.

