Wydział Chemiczny
Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii

Dr hab. inż., prof. PŚ
Beata Orlińska
Kierownik Katedry

Gliwice, 19.08.2022 r.

Recenzja pracy doktorskiej Pani mgr inż. Kamili Zeńczak-Tomery pt.: „Badania aktywności wybranych katalizatorów tlenkowych w reakcji odwodornienia propanu do propenu w obecności ditlenku węgla"

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr inż. Kamili Zeńczak-Tomery została wykonana na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej w Katedrze Chemii i Technologii Organicznej Politechniki Krakowskiej pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Jana Ogonowskiego.

Tematyka rozprawy dotycząca badań nad katalizatorami dla procesu odwodornienia propanu do propenu w obecności ditlenku węgla wpisuje się we współczesne poszukiwania dodatkowych źródeł propenu dla przemysłu chemicznego poza pirolizą olefinową i krakingiem katalitycznym, jak i metod zagospodarowania gazu cieplarnianego jakim jest ditlenek węgla. Obecnie odwodornienie propanu, mimo wysokiej energochłonności procesu, jest jedną z ekonomicznie uzasadnionych metod pozyskiwania propenu, ze względu na dostępność i niską cenę surowca. W ostatnich latach na świecie powstają liczne nowe instalacje produkujące propen tzw. metodami „on-purpose" w tym metodą odwodornienia propanu. W Polsce, w Grupie Azoty w ramach budowy nowego kompleksu Polimery Police również powstaje instalacja odwodornienia propanu według technologii Oleflex® firmy UOP.

Recenzowana praca ma typowy układ. Liczy 139 stron tekstu i składa się z wstępu, celu pracy, części literaturowej, części eksperymentalnej, wyników badań i dyskusji, wniosków oraz spisu literatury. Uzupełniona jest spisem treści, wykazem stosowanych skrótów oraz streszczeniem w języku polskim i angielskim. Zawiera 55 rysunków, 16 tabel i 164 odnośników literaturowych.

W krótkim **wstępie** Autorka przedstawiła problem rosnącego zapotrzebowania na olefiny oraz jedną z alternatywnych metod ich pozyskania na drodze odwodornienie parafin w obecności ditlenku węgla. Następnie w rozdziale 2 zdefiniowała **cel pracy**, jako badania aktywności wybranych katalizatorów tlenkowych w reakcji odwodornienia propanu wobec CO_2. Zaproponowany równocześnie zakres pracy obejmujący syntezę katalizatorów wanadowych i chromowych osadzonych na różnych krzemionkach mezoporowatych oraz ich charakterystykę prze i po badanym procesie uważam za uzasadniony. Wśród zastosowanych nośników Doktorantka poza mezoporowatymi krzemionkami SBA-1 i SBA-15 wymieniła krzemionkę MCM-41 (podobnie jak w streszczeniu pracy na stronie 138 i części eksperymentalnej na stronie 41) mimo, że w pracy nie zawarła wyników dotyczących tego typu katalizatorów.

Politechnika Śląska
Wydział Chemiczny
Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii

ul. Krzywoustego4, pok. 326, 44-100 Gliwice
+48 32 237 10 32 / +48 32 237 11 82
beata.orlinska@polsl.pl

NIP 631 020 07 36
ING Bank Śląski S.A. o/Gliwice 60 1050 1230 1000 0002 0211 3056

SEKRETARIAT WIITCh
Wpłynęło dnia 24.08.2022
L.Dz. 1189/2022

W **części literaturowej** Doktorantka przedstawiła najważniejsze zagadnienia związane z dysertacją. W pierwszej kolejności scharakteryzowała propen jako cenny surowiec przemysłowy, a następnie omówiła proces katalitycznego odwodornienia parafin, jak i katalizatory tlenkowe stosowane w procesie odwodornienia parafin z udziałem CO_2. W osobnych rozdziałach przedstawiła informacje na temat ditlenku węgla i materiałów mezoporowatych. Część teoretyczna obejmuje 38 stron i została przygotowana w oparciu o 107 pozycji literaturowych. Dobór cytowanej literatury uważam za prawidłowy. Pozwala na zapoznanie się z obecnym stanem wiedzy na temat badanego procesu i stosowanych katalizatorów. Zabrakło jedynie informacji na temat powstającej w Policach instalacji odwodornienia propanu. Moim zdaniem również tytuł rozdziału 4.3. „Odwodornienie propanu w obecności CO_2" powinien być bardziej ogólny i uwzględniać omówione w nim procesy odwodornienia innych parafin i etylobenzenu.

Część eksperymentalna została opracowana zgodnie z przyjętymi zasadami i obejmuje spis użytych odczynników, opis syntezy nośników mezoporowatych, katalizatorów wanadowych i chromowych, aparaturę i metodykę badań procesu odwodornienia propanu oraz techniki wykorzystane do scharakteryzowania otrzymanych katalizatorów. W tej części Autorka opisuje na stronie 41 syntezę krzemionki typu MCM-41, a na stronie 42 wspomina o przygotowaniu serii katalizatorów wanadowych z jej wykorzystaniem mimo, że praca doktorska ich nie dotyczy. Zabrakło również opisu pod rysunkiem 5 przedstawiającym stanowisko do testów katalitycznych.

Rozdział zatytułowany **„Wyniki badań i dyskusja"** obejmuje cztery główne części:

- charakterystykę otrzymanych katalizatorów wanadowych,
- opis testów katalitycznych z wykorzystaniem katalizatorów wanadowych,
- charakterystykę otrzymanych katalizatorów chromowych,
- opis testów katalitycznych z wykorzystaniem katalizatorów chromowych.

W części dysertacji dotyczącej katalizatorów wanadowych Doktorantka scharakteryzowała otrzymany nośnik SBA-15 oraz pięć katalizatorów wanadowych osadzonych na tej mezoporowatej krzemionce różniących się zawartością wanadu w zakresie od 1 do 20%. Dodatkowo dla porównania niektóre badania poszerzyła o katalizator wanadowy osadzony na komercyjnej krzemionce SiO_2. Do charakterystyki fizykochemicznej katalizatorów wanadowych wykorzystała szeroką gamę technik jak: skaningową mikroskopię elektronową (SEM), transmisyjną mikroskopię elektronową (TEM), niskotemperaturową adsorpcję azotu, proszkową dyfrakcję rentgenowską (XRD), temperaturowo-programowaną redukcję wodorem i tlenkiem węgla oraz analizę w zakresie UV-Vis metodą odbicia rozproszonego (UV-Vis DRS). Uzyskane wyniki wnikliwie przeanalizowała i wykazała, że otrzymane z wykorzystaniem nośnika SBA-15 katalizatory wanadowe mają dobrze rozwiniętą strukturę porowatą o wysokim stopniu uporządkowania mezoporów i dyspersji centrów wanadowych. Wyznaczyła ich powierzchnie właściwe oraz objętość i średnicę porów. Stwierdziła, że stopień dyspersji centrów aktywnych maleje ze wzrostem zawartości wanadu. Na podstawie wyników analizy temperaturowo-programowanej redukcji wodorem i tlenkiem węgla, Doktorantka wykazała, że badane układy wanadowe w większym stopniu ulegają redukcji z udziałem wodoru niż tlenku węgla, co może mieć wpływ na selektywność do propenu w badanym procesie.

Następnie, na stronach 67 – 82 Autorka przedstawiła wyniki testów katalitycznych z wykorzystaniem otrzymanych i scharakteryzowanych katalizatorów wanadowych. W tej części pracy określiła wpływ zawartości wanadu, temperatury i czasu na konwersję propanu oraz wydajność i selektywność propenu. Uzyskane wyniki interpretowała odnosząc się do określonych w pracy właściwości fizykochemicznych badanych katalizatorów, co uważam za szczególnie wartościowe. Najwyższą konwersję propanu i wydajność propenu uzyskała wobec katalizatora z 5% zawartością wanadu. Wykazała, że stopniowa dezaktywacja katalizatora związana jest nie tylko z tworzenia depozytu węglowego,

co jest znanym problemem procesów odwodornienia alkanów, ale również z nieodwracalnymi zmianami w strukturze. Doktorantka podjęła próby wydłużenia czasu życia katalizatora poprzez wprowadzenie do układu tlenu lub modyfikację kationami wybranych metali, co jednak nie dało oczekiwanych efektów.

Moim zdaniem przedstawiony w tej części pracy bogaty materiał doświadczalny może stanowić podstawę wartościowej publikacji w czasopiśmie z zakresu katalizy.

Do tej części pracy mam następujące uwagi:

- Tytuł rozdziału 11.1 „Charakterystyka fizykochemiczna nośników i układów katalitycznych" nie zawiera informacji, że dotyczy on jedynie katalizatorów wanadowych.
- W tabeli 1 brak jest danych dotyczących nośnika SBA-15, do których odnosi się Autorka w opisie poniżej tabeli. Kolumna „V_2O_5 phase" jest powtórzeniem kolumny z tabeli 4.
- Tytuły rozdziału 11.1.5 „Analiza właściwości tekstury katalizatora", jak i tabeli 2 zamieszczonej w tym rozdziale „Właściwości tekstury katalizatora $5VO_x$/SBA-15 są nieścisłe. Moim zdaniem korzystniej byłoby, gdyby tytuł rozdziału był analogiczny do rozdziału 11.4.5, w którym porównano katalizator chromowy przed i po reakcji oraz po regeneracji.
- W rozdziale 11.1.6. nie przedstawiono dyfraktogramów nośników, do których w opisie odnosi się Autorka.
- Tytuł tabeli 4 na stronie 62 „Obecność lub jej brak fazy krystalicznej w badanych próbkach katalizatorów" jest niejasny.
- Moim zdaniem rysunek 21 przedstawiający zdjęcia katalizatorów celem zobrazowania zmian ich barwy w zależności od ilości wanadu korzystniej byłoby zamieścić w rozdziale dotyczącym charakterystyki katalizatorów niż testów katalitycznych. Zdjęciom nie przypisano odpowiednich katalizatorów.
- Rysunek 27 przedstawiający zależność konwersji propanu od czasu reakcji korzystnie byłoby połączyć z rysunkiem 26, analogicznie do innych rysunków w zamieszczonych w pracy. Wówczas prawidłowe byłoby zdanie ze strony 81 „Wyniki przedstawione na rysunku 26 wskazują, że stopień konwersji propanu ...".
- Rysunki i tabele opisujące wyniki testów katalitycznych nie zawsze zawierają informacje o warunkach procesu. Tego typu dane Autorka zamieściła jedynie w tekście. Przykładowo: pod rysunkami 20, 23 i 24 nie podano temperatury i czasu reakcji, rysunek 22 nie zawiera informacji na temat użytego katalizatora.
- Zastrzeżenia budzi jakość niektórych rysunków, np.: na zdjęciach SEM (rysunki 11 i 13) niewidoczna jest skala, zupełnie nieczytelny jest rysunek 24, na którym Autorkach zamieściła aż 10 wykresów.
- Rysunki 20 i 22 są opisane w języku angielskim.

W kolejnej części dysertacji Doktorantka przedstawiła wyniki badań dotyczących otrzymanych katalizatorów chromowych. W pierwszej kolejności scharakteryzowała otrzymane krzemionki typu SBA-1 i SBA-15 oraz dwa komercyjne silikażele SiO_2. W tym celu wykonała zdjęcia SEM i TEM, analizy XRD i badania niskotemperaturowej adsorpcji azotu. Następnie otrzymała cztery serie katalizatorów różniących się zawartością chromu w zakresie około od 0,7 do 6,8% na każdym z nośników. Analogicznie do badań fizykochemicznych katalizatorów wanadowych wykorzystała takie techniki jak: UV-Vis DRS (rysunek 32), XRD (rysunek 33), temperaturowo-programowaną redukcję wodorem (rysunek 34). Dodatkowo w oparciu o analizy ICP, Bunsena-Ruppa oraz pomiary powierzchni właściwej S_{BET} określiła stężenie i gęstość powierzchniową form Cr^{6+} (tabela 9). Autorka wnikliwie opisała wyniki uzyskane tak różnorodnymi technikami. Na tej podstawie stwierdziła, że zastosowanie jako nośnika krzemionki SBA-1 o silnie rozwiniętej powierzchni właściwej zapewnia wyższy stopień dyspersji oraz stabilizuje większą liczbę form Cr^{6+} niż inne badane nośniki. Testy katalityczne przeprowadziła najpierw z wykorzystaniem 4 katalizatorów zawierających tę samą

ilość chromu około 3,4%. W tabeli 10 porównała ich aktywność (jako [mol propenu/s · g]), stopień konwersji propanu i selektywność do propenu, etenu, etanu i metanu po 10 minutach reakcji, na rysunku 38 przedstawiła zmianę aktywności i selektywności do propenu od czasu reakcji, a na rysunku 36 zależność szybkości powstawania propenu od całkowitej zawartości i gęstości chromu (Cr at/nm^2) oraz zawartości form Cr^{6+}. Stwierdziła, że aktywność katalizatorów maleje w czasie reakcji co związane jest z tworzeniem depozytu węglowego oraz, że rodzaj użytego nośnika wpływa istotnie na aktywność katalizatora, która maleje w szeregu: SBA-1 > SBA-15 > SiO_2. Wysoką aktywność katalizatora na nośniku SBA-1 wyjaśniła wysoką dyspersją centrów aktywnych oraz dużą liczbą form Cr^{6+}, co ma kluczowe znaczenie, gdyż ulegają one szybko redukcji do form Cr^{2+} i Cr^{3+} o wysokiej aktywności w utleniającym i nieutleniającym odwodornieniu propanu. Ta część badań została opublikowana w czasopiśmie Journal of Molecular Catalysis A: Chemical (349 (2011), 1-12), co świadczy o ich wysokim poziomie.

Do dalszych badań Doktorantka wytypowała nośnik SBA-1, na który naniosła chrom w ilości od 1 do 15% otrzymując kolejną serię 7 katalizatorów. Do ich charakterystyki wykorzystała wymienione wyżej metody, jak również spektroskopię Ramana, FT IR i EPR uzyskując dodatkowe informacje na temat struktury oraz stopnia utlenienia chromu na ich powierzchni. Za szczególnie wartościowe uważam porównanie procesów odwodornienia realizowanych bez i z CO_2 wobec katalizatora Cr5/SBA-1 techniką *operando* UV-Vis DR (rysunek 47 i 48). Dla tego katalizatora Doktorantka porównała również teksturę, strukturę, skład fazowy i chemiczny przed i po procesach realizowanych bez i z CO_2. W tej części badań w oparciu o liczne analizy i testy katalityczne wykazała, że katalizator Cr5/SBA-1 cechuje się wysoką stabilnością, a jego dezaktywacja wynika głównie z powstawania depozytu węglowego i tylko w niewielkim stopniu związana jest ze zmianami strukturalnymi. Doktorantka dzięki szczegółowym badaniom wykazała również, że wobec ditlenku węgla propen tworzy się zarówno w reakcji utleniającego jak i nieutleniającego odwodornienia propanu.

Do tej części pracy mam poniższe uwagi:

- W rozdziale 11.4.2. zatytułowanym „Badania EPR" Autorka przedstawiła wyniki również innych analiz np. TPR-H_2.
- Rozdział 11.4.3. to tylko 1 zdanie. Z tego względu uważam, że nie powinien być wydzielany.
- Część rysunków i tabel nie zawiera danych na temat warunków procesu i/lub opisana jest w języku angielskim. Przykładowo: na rysunku 37 brak w opisie informacji o zastosowanym w badaniach katalizatorze, na rysunku 38 i w tabeli 10 brak informacji o temperaturze procesu, rysunki 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 38, 39 opisane są w języku angielskim.
- Na zdjęciach SEM i TEM (rysunek 30) niewidoczna jest skala.
- Na rysunku 39 różne warunki podano na wykresie i pod wykresem.

Przygotowując część dysertacji dotyczącą omówienia wyników Doktorantka wykazała się szeroką wiedzą i umiejętnościami z zakresu badania właściwości fizykochemicznych katalizatorów heterogenicznych i procesów w układzie gaz/ciało stałe w skali laboratoryjnej. Szczegółowo analizowała uzyskane wyniki poszukując zależności pomiędzy testami katalitycznymi a właściwościami w prawidłowy sposób wyciągając wnioski. Uzyskane wyniki odnosiła również do danych literaturowych z tego zakresu.

Za zasadne uważam podział uzyskanych wyników na część dotyczącą katalizatorów wanadowych i chromowych, jednak zabrakło w pracy porównania tych dwóch typów katalizatorów. We **wnioskach końcowych** Doktorantka odniosła się również tylko do katalizatorów chromowych pomijając katalizatory wanadowe. Porównanie tych dwóch grup katalizatorów ułatwiłoby ujednolicenie formy przedstawienia wyników w tych dwóch częściach pracy. Podczas

czytania dysertacji nasunęło mi się pytanie, czy zdaniem Doktorantki zasadne byłoby otrzymanie katalizatorów wanadowych z wykorzystaniem krzemionki SBA-1?

W otrzymanej do recenzji pracy nie umieszczono informacji na temat dorobku i aktywności naukowej Pani Kamili Zeńczak-Tomery. Baza ScFinder zawiera natomiast 3 publikacje z listy JCR oraz 2 w Czasopiśmie Technicznym - Politechniki Krakowskiej, których jest współautorem. Jedna z publikacji jest ściśle związana z tematyką doktoratu (Journal of Molecular Catalysis A: Chemical (2011), 349(1-2), 1-12).

Podsumowując stwierdzam, że dysertacja zawiera niezwykle bogaty materiał doświadczalny. Doktorantka otrzymała szereg katalizatorów wanadowych i chromowych różniących się ilością aktywnego składnika i rodzajem nośnika. Wykazała się znajomością szeregu technik, które wykorzystała do scharakteryzowania badanych katalizatorów heterogenicznych jak analizy SEM, TEM, XRD, spektroskopia Ramana, EPR, UV-VIS DRS. Wyniki badań fizykochemicznych wykorzystała analizując aktywność i stabilność badanych katalizatorów w reakcji odwodornienia propanu wobec CO_2. Przedstawione w recenzji uwagi w większości dotyczą jedynie sposobu prezentacji wyników i nie umniejszają jej wartości. Na tej podstawie stwierdzam, że dysertacja Pani mgr inż. Kamili Zeńczak-Tomery pt.: „Badania aktywności wybranych katalizatorów tlenkowych w reakcji odwodornienia propanu do propenu w obecności ditlenku węgla" spełnia wymogi stawiane pracom doktorskimi i zwracam się do Rady Naukowej Wydziału Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej z wnioskiem o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Beata Orliińska

ZAŁĄCZNIK 1

Drobne błędy:
Str. 4. Błąd w tytule rozdziału 11.
Str.6 Powinno być: alkohol *tert* – amylowy.
Str. 10 Odnośnik [13] do zdania „Szacuje się, że do 2023 wyniesie 130 MMT" jest z 2012 r.
Str. 38 Nie zdefiniowano zakładki.
Str. 55 Zdanie „... analizowane próbki SBA-15 i 5VOx/SBA-15 mają rozwiniętą strukturę porowatą cechującą się bardzo wysokim stopniem uporządkowania mezoporów." jest powtórzeniem ze strony 54.
Str. 58 W tabeli 1 brak opisu odnośnika „b"
Str. 60. Błędny numer rysunku. Powinno być: „ Rysunek 17 przedstawia....
Str. 72 W tabeli 7 opis odnośników górnych a-c jest niewłaściwy.
Str. 73 „dezaktywacjanieodwracalna"
Str. 75 linia 5 "re"
Str. 76 linia 22 powtórzenie słowa „ilość"
Str. 77 "W kolejnych badaniach badano..."
Str. 82 Powinno być: SiO_2-p i SiO_2-a.
Str. 83 Powinno być: niskokątowe.
Str. 84 Błąd w tytule rozdziału 11.3.2.
Str. 90 W tytule rysunku 35 i 36 zamiast „wraz" powinno być „w zależności od"
Str. 94 Nr reakcji to 39 nie 30.
Str. 94 W tytule rysunku 37 powinno być użyte słowo „zebrane" zamiast „nagrane"
Str.96 Pod tabelą powtórzenia tych samych parametrów kilkukrotnie oraz brak odnośnika „d"
Str. 104 linia 3 Powinno być: „... na krzemionkowych nośnikach"