Kraków 2022-08-20

Jan Rakoczy dr hab. inż.
Tel. 608-335-681
e-mail jrakoczy@pk.edu.pl
ul. Strzelców 11a m.22, 31-422 Kraków

RECENZJA

Rozprawy doktorskiej mgr inż. Kamili Zeńczak-Tomera
p.t. *"Badania aktywności wybranych katalizatorów tlenkowych w reakcji odwodornienia propanu do propenu w obecności ditlenku węgla"*

Recenzowana rozprawa została wykonana w Katedrze Chemii Technologii Organicznej Wydziału Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej pod opieką naukową prof. dr hab. inż. Jana Ogonowskiego.

Rozprawa dotyczy badania właściwości fizykochemicznych i katalitycznych tlenków wanadu i chromu osadzonych na nośnikach krzemionkowych oraz możliwości wykorzystania CO_2 jako łagodnego utleniacza. Ze względu na ekologiczne aspekty, tematyka rozprawy opracowanej przez mgr inż. Kamilię Zeńczak-Tomera jest bardzo aktualna o czym świadczy między innymi znacząca liczba publikacji naukowych na temat możliwości wykorzystania tego gazu cieplarnianego w przemyśle chemicznym.

Deklarowany cel rozprawy jest identyczny z jej tytułem ale w rozdziale 2 podzielony został na cztery zagadnienia szczegółowe, które można sprowadzić do:

- syntezy katalizatorów wanadowych i chromowych otrzymanych przy wykorzystaniu mezoporowatych krzemionek SBA-1, SBA-15 i MCM-41,
- wyselekcjonowania katalizatorów o najwyższej aktywności i selektywności w procesie DPH-CO_2,
- określenia składu fizykochemicznego katalizatorów przed i po procesie DPH-CO_2,
- badań *in situ* UV-Vis DRS zmian stopnia utlenienia katalizatora podczas procesu katalitycznego i jego regeneracji.

Wszystkie wymienione zadania badawcze zostały zrealizowane z dużym naddatkiem.

Układ rozprawy jest poprawny, a zagadnienia prezentowane w poszczególnych rozdziałach w pełni korespondują z deklarowanym celem badań.

SEKRETARIAT WIiTCh
Wpłynęło dnia 22.08.2022
L.Dz. 1107/2022

W części literaturowej (***rozdziały 3 -5***) przedstawiono:

- przemysłowe zastosowania propylenu,
- katalityczne i termodynamiczne aspekty procesów odwodornienia propanu (w tym procesów jego odwodornienia w obecności CO_2),
- potencjalne możliwości wykorzystanie zasobów ditlenku węgla jako surowca w procesach przemysłowych,
- właściwości, metody otrzymywania i zastosowania krzemionkowych materiałów mezoporowatych,
- publikacje dotyczące tlenkowych katalizatorów rekcji odwodornienia parafin z udziałem CO_2.

Ze względu na imponującą liczbę technik badawczych wykorzystywanych przez doktorantkę oraz olbrzymią ilość wykonanych eksperymentów, opisy aparatury, metodyki badań i uzyskanych wyników zostały skrócone do minimum (***rozdziały 8-11***). Analogicznie zminimalizowano powierzchnie zajmowane przez rysunki, co bez dostępu do ich wersji elektronicznej, w pewnych przypadkach utrudniało odczytanie potrzebnych danych.

W części eksperymentalnej rozprawy doktorskiej mgr inż. Kamila Zeńczak-Tomera otrzymała dwa zestawy katalizatorów VOx/nośnik i CrOx/nośnik zawierających od 1 do 20% mas. wanadu lub od 0,73 do 14,5% mas. Cr. Katalizatory otrzymano wykorzystując jako nośniki dwie komercjalne krzemionki oraz syntezowane we własnym zakresie mezoporowate materiały krzemionkowe o strukturze SBA-1, SBA-15 i MCM-41.

Katalizatory syntezowano metodą „suchej *impregnacji*" nośników wodnymi roztworami metawanadanu amonu lub azotanu chromu (III). Następnie otrzymane próbki były prażone w strumieniu powietrza, a ich właściwości katalityczne badano podczas testów prowadzonych w kwarcowym reaktorze przepływowym. Produkty reakcji odwodornienia propanu analizowano ilościowo na chromatografie gazowym wyposażonym w dwie kolumny i detektor TCD. Doktorantka przeprowadziła pełną charakterystykę właściwości fizykochemicznych otrzymanych nośników i katalizatorów.

W badaniach wykorzystano:

- techniki mikroskopowe (mikroskop skaningowy, SEM, TEM),

- niskotemperaturową sorpcję azotu,
- temperaturowo-programowaną redukcję wodorem lub tlenkiem węgla,
- techniki spektroskopowe (XRD, UV-Vis, FIR, Raman, EPR),
- badania *in situ* faz powierzchniowych prowadzone w trakcie procesów odwodornienia lub temperaturowo-programowanej redukcji
- ilościowe oznaczenia zawartości fazy aktywnej i depozytu węglowego.

Analizy składu chemicznego, fazowego i morfologii powierzchni wykonano nie tylko dla wyjściowych próbek katalizatorów ale również układów zdezaktywowanych przez depozyt węglowy powstający podczas odwodornienia propanu oraz kontaktów regenerowanych.

Opracowane wyniki badań eksperymentalnych wraz z dyskusją zamieszczono w rozdziale ***11*** zatytułowanym „***Właściwości fizykochemiczne i katalityczne wybranych materiałów".***

Zawarto w nim rozszerzone opisy procedur badawczych, wyniki pomiarów właściwości fizykochemicznych mezoporowatych nośników i katalizatorów tlenkowych oraz wyniki testów katalitycznych wraz z omówieniem przemian zachodzących w czasie pracy, dezaktywacji i regeneracji badanych katalizatorów.

W pierwszej części tego rozdziału opisano skład i przemiany struktury powierzchniowych faz tlenkowych limitujących aktywność katalizatorów wanadowych w procesie odwodornienia propanu do propenu w obecności CO_2. Ustalono wpływ zawartości wanadu na wydajność i selektywność odwodornienia propanu do propenu, a także zidentyfikowano procesy odpowiedzialne za odwracalną i nieodwracalną dezaktywację badanych katalizatorów wanadowych.

Przeprowadzone dodatkowo próby promowania aktywności katalizatora VOx/SBA-15 o zawartości 5% mas. wanadu wybranymi kationami metali alkalicznych oraz galu, chromu i ceru nie przyniosły pożądanych efektów. Wprowadzenie promotorów do fazy wanadowej nie zmniejszyło szybkości dezaktywacji, natomiast spowodowało obniżenia konwersji, wydajności a także selektywności w reakcji odwodornienie propanu do propenu w obecności CO_2.

Ze względu na walory poznawcze i aplikacyjne najbardziej wartościową częścią rozprawy doktorskiej mgr inż. Kamili Zeńczak-Tomera są badania nad aktywnością katalizatorów chromowych otrzymanych przez impregnację prekursorów fazy aktywnej na mezoporowatych krzemionkach SBA-1 i SBA-15. Perfekcyjny opis

przeprowadzonych eksperymentów ilustrowany przez rysunki i tabele oraz gruntowna i błyskotliwa interpretacja uzyskanych wyników badań powoduje, że ten liczący 50 stron (podrozdziały 11.3 – 11.4) fragment rozprawy doktorskiej mgr inż. Kamili Zeńczak-Tomera czyta się niczym powieść beletrystyczną.

W tej części pracy doktorantka przedstawiła proces przemian fazowych i strukturalnych zachodzących od momentu kontaktu katalizatora chromowego z mieszaniną substratów do jego dezaktywacji przez depozyt węglowy i regeneracji. Poszczególne etapy tego procesu zidentyfikowano i opisano dzięki optymalnie zaplanowanemu programowi testów katalitycznych, badań właściwości fizykochemicznych nośników i powierzchni faz aktywnych oraz badaniom przeprowadzonym *in situ* podczas procesu odwodornienia propanu i redukcji jonów Cr^{6+}.

Wnioski końcowe (***rozdział 12***) zawierają osiem punktów w tym schemat równoległego przebiegu reakcji utleniającego i nieutleniającego odwodornienia propanu na katalizatorze chromowym.

Recenzowana praca zawiera błędy edytorskie, czy stylistyczne, które nie zostały wyeliminowane podczas korekty takie jak zbyt lakoniczne opisy rysunków, powtórzenia, stosowanie terminów zaliczanych do żargonu naukowego. Są one nieliczne i nie wpływają na moją wysoką ocenę merytorycznej i naukowej wartości rozprawy doktorskiej mgr inż. Kamili Zeńczak-Tomera.

W tym miejscu jednak chciałbym zapytać doktorantkę, gdzie w tekście rozprawy zacytowano dwie publikacje – pozycje 94 i 95 z wykazu literatury cytowanej (opublikowane przez M. Baltes'a w J.Porous Mater i Langmuir).

Prosiłbym również o rozwinięcie podstaw teoretycznych metodyki wyznaczanie zawartości koksu metodą *operando* UV-Vis (Rys.25). Dlaczego wykorzystano sygnał pojawiający się przy długości fali 1000 nm i czy zastosowana metoda pozwala na ilościowe wyznaczenie zawartości depozytu.

Podsumowując, stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Kamili Zeńczak-Tomera p.t. *"Badania aktywności wybranych katalizatorów tlenkowych w reakcji odwodornienia propanu do propenu w obecności ditlenku węgla"* spełnia wszystkie wymogi stawiane rozprawom doktorskim, określone w art. 13 ust. 1 Ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule

w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65 poz. 595 z dnia 16 kwietnia 2003 wraz z późniejszymi zmianami Dz. U. poz. 882 z dnia 21 czerwca 2016) i wnioskuję o dopuszczenie autorki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie, ze względu na wysoką wartość naukową rozprawy wnioskuję o wyróżnienie przedstawionej mi do oceny pracy.

Jan Rokoszy