



Prof. dr Wiesław J. Roth

Zespół Chemii Nieorganicznej

Grupa Chemii Zeolitów

tel.: +48 12 686 2473

e-mail: wieslaw.roth@uj.edu.pl



RPW/23949/2023 N
Data: 2023-10-23

Kraków, 9 października 2023

**Recenzja rozprawy doktorskiej pani mgr Ardian Nurwity
pod tytułem „Mezoporowate krzemionki zawierające centra kwasowe typu
Brønsteda i/lub Lewisa jako katalizatory procesów utleniającego odsiarczania”**

Praca doktorska pani mgr Ardian Nurwity została wykonana w Zakładzie Katalizy Heterogenicznej na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu pod kierunkiem prof. dr hab. Macieja Trejdy. Rozprawa doktorska została napisana w języku angielskim i jej tematyka jest zgodna z głównymi kierunkami badawczymi grupy i Zakładu.

Praca doktorska napisana jest w układzie klasycznym. Składa się z 177 stron i 8 rozdziałów i zawiera przegląd literatury, część doświadczalną, wyniki i dyskusję oraz wnioski końcowe. Praca cytuje 273 odnośniki literaturowe.

Tematem przedłożonej pracy jest problem odsiarczania produktów naftowych, w szczególności metodami katalizy utleniającej. Motywacją dla wykonania tej pracy jest poszukiwanie możliwości wytworzenia nowych katalizatorów do zastosowania w celu ochrony środowiska i sprostanie rządowym wymaganiom obniżającym dopuszczalne zawartości siarki w paliwach i materiałach pochodnych.

Przegląd literaturowy

Część literaturowa wprowadza problem obecności siarki w ropie naftowej i jej pochodnych, uzasadniając potrzebę obniżania jej zawartości ze względu na ochronę środowiska (jak i ze względów ustawowych). Wprowadzenie omawia też różne sposoby odsiarczania i uzasadnia potrzebę wprowadzenia alternatywy dla hydroodsiarczania jako głównego procesu komercyjnego. Doktorantka przedstawia przekonujące argumenty na korzyść katalizy utleniającej jako procesu godnego szczególnej uwagi. W kwestii omawianych katalizatorów chciałoby się widzieć bardziej wyraźne rozróżnienie na procesy stosowane w przemyśle i badane w laboratorium, ale rozumiem, że często informacje dotyczące tych pierwszych nie są łatwo dostępne ze względu na poufność i że

sam komentarz może być subiektywny, gdyż wynika z zawodowego doświadczenia recenzenta. W drugiej części przeglądu literaturowego czytelnik może zapoznać się z przedstawionym w sposób zwięzły i poglądowy zagadnieniem materiałów mezoporowatych jako szczególnie obiecujących nośników do wprowadzania grup funkcyjnych i metali oraz ich związków. Tematyka jest obszerna, ale Doktorantce udało się ją przedstawić w sposób odpowiadający potrzebom rozumienia badań opisanych w tej pracy jak i poruszając większość istotnych problemów. Nieliczne drobne uchybienia moim zdaniem dotyczą cytowań: MCM-41 i jego odkrycie są wspomniane w kilku miejscach, ale bez podania źródła literaturowego. W pierwszym zdaniu na stronie 59 nawiązującego to rekomendacji IUPAC (wg mnie powinno być recommendation nie regulation, bo organizacja nie ma uprawnień nakazujących) brak jest cytowania tego ważnego dokumentu. Wprawdzie jest on cytowany w poprzedzającym zdaniu, ale nie w formie wskazującej, że powinien być autorytatywnym odnośnikiem przy badaniach adsorpcyjnych i ich interpretacji. W opisie izoterm brakuje definicji typu V. Mam jeszcze jedno sprostowanie, dotyczące powstawania pętli histerezy w pierwszym zdaniu na stronie 60. Kondensacja kapilarna niekoniecznie wiąże się z powstawaniem histerezy czego dowodem jest izoterma typu IVb. To zależy od rozmiaru porów i adsorbentu.

Badania własne

Mgr Ardian Nurwita dokonała syntezy katalizatorów w oparciu o mezoporowate materiały krzemionkowe typu SBA-15 i MCF, o dużych rozmiarach porów, rzędu 10 nm, które można funkcjonalizować powierzchniowo z zachowaniem łatwej dostępności dla reagentów. Zastosowano związki funkcjonalizujące wprowadzające centra kwasowe typu Brønsteda, (3-sulfonopropylo)trihydroksysilan (TPS) i (3-merkaptopropylo)trihydroksysilan (MPTMS) oraz tlenki metali – wanadu i molibdenu – jako centra kwasowe typu Lewisa i utleniające. Katalizatory otrzymane przez kombinację nośników krzemionkowych z wybranymi związkami funkcjonalizującymi były badane w reakcjach utleniania dwubenzotiofenu (DBT) jako związku modelowego. Szczegółowe tematy dotyczyły: wpływu kwasu, (3-sulfonopropylo)trihydroksysilanu, na stan wanadu na nośniku SBA-15, wpływ struktury mezoporowatej nośnika na reakcje utleniającego odsiarczania dwubenzotiofenu, porównanie prostego jednofazowego odsiarczania z dwufazowym procesem ekstrakcyjnym, odsiarczanie w obecności centrów kwasowych Brønsteda i Lewisa, oraz wpływ hydrofobowości nośnika SBA-15 na odsiarczanie DBT i utlenianie fruktozy. Każde z tych zagadnień było opisane w osobnym rozdziale z odpowiednim wprowadzeniem, przedstawieniem wyników i dyskusją zakończoną wnioskami. Wszystkie otrzymane katalizatory były wyczerpująco scharakteryzowane metodami rentgenografii proszkowej (XRD), adsorpcji/desorpcji azotu, UV-Vis, XPS, podczerwieni i analizy elementarnej (według potrzeby). Wynikiem tego znane są

dokładnie struktura, rozmiary porów i stan metalu (stopień utlenienia, kwasowość i skład chemiczny). Pozwoliło to na dokładną interpretację wyników w oparciu o własności katalizatorów i wyciągnięcie wniosków dotyczących wpływu struktury badanych materiałów na właściwości katalityczne, opisywane w dalszej części pracy.

W pierwszym zadaniu badano wpływ (3-sulfonopropyl)trihydroksysilanu (TPS) na stan wanadu osadzonego na nośniku mezoporowatym SBA-15. TPS można używać do wprowadzania centrów Brønsteda zamiast (3-merkaptopropyl)trihydroksysilanu (MTPS), który wymaga dodatkowego etapu utleniania grupy SH. Zastąpienie MTPS przez TPS może skrócić syntezę o jeden etap. W badaniach udało się w pełni usunąć TPS po zakończeniu testu, ale stwierdzono utlenianie wanadu do V^{5+} oraz redukcję liczby centrów V^{5+} . Wyniki te pokazały, że podczas syntezy katalizatorów dwufunkcyjnych, zawierających kwasowe grupy SO_3H i centra redoksove, należy brać pod uwagę możliwość wpływu TPS na stan centrów związanych z metalami. W tym miejscu chciałbym podkreślić użycie techniki EPR, które umożliwiło bardziej szczegółowe zbadanie stanu wanadu. Chciałbym też zwrócić uwagę na bardzo niską kwasowość katalizatorów, która mogła pochodzić od zanieczyszczeń.

W kolejnym temacie badawczym do materiałów mezoporowatych SBA-15 i MCF wprowadzono centra kwasowe typu Brønsteda poprzez reakcję z TPS. Na podstawie zawartości siarki stężenie wprowadzonych centrów oszacowano na 0.70-0.75 mmoli na gram. Z kolei ilość zaadsorbowanej pirydyny w temperaturze 150 °C była rzędu 60 $\mu\text{mol/g}$. Nawiasem mówiąc w tabeli 4.2 zapewne źle przypisano odpowiednie temperatury desorpcji (zakładając, że prawidłowo wskazano typ centrów kwasowych BAS i LAS). Ważnym wynikiem tych badań było wykazanie, że struktura z większymi porami (MCF, pory > 20 nm) okazała się o wiele bardziej aktywna katalitycznie niż SBA-15 (pory < 10 nm) w reakcji katalitycznej odsiarczania jednofazowego. Zbadano także wpływ temperatury i ilości katalizatora na kinetykę reakcji, oraz wyznaczono stałe szybkości reakcji i wykres Arrheniusa zależności szybkości reakcji od temperatury. Wydaje się, że przy podawaniu rozmiarów porów w SBA-15 popełniona została pomyłka, gdyż wartości na rysunku, w tekście i w tabelce nie są zgodne. Oczywiście nie mają one wpływu na istotę i wyniki tych badań.

Następny etap badań dotyczył katalizatorów dwufunkcyjnych z TPS jako źródłem kwasowości typu Brønsteda i tlenkiem wanadu osadzonym z dwóch źródeł – wanadanu amonu i sulfotlenku wanadowego. Pełna charakterystyka, wykonana jak poprzednio z użyciem XRD, adsorpcji azotu, UV-Vis, XPS i podczerwieni wykazała dobrą jakość otrzymanych próbek i własności kwasowe – obecność centrów typu Brønsteda (grupa SO_3H) i Lewisa (wanad). W rysunku 5.10 można zakwestionować dopasowanie pików XPS po lewej stronie, gdyż jest on ledwo widoczny, jeśli w ogóle. Tło jest wyznaczone na podstawie najniższych wartości szumu natomiast pik to maksimum szumów. Aktywność

katalityczna utleniania DBT badano w dwóch układach: jednofazowym w wodzie i dwufazowym z dodatkiem acetonitrylu. W pierwszym przypadku stopień konwersji DBT wynosił około 20%. Dodatkowe badania, w których podczas reakcji dodawano H_2O_2 wskazały rozkład utleniacza jako niekorzystny proces uboczny. W systemie dwufazowym dodatek acetonitrylu ułatwia kontakt między modelowym olejem zawierającym DBT i utlenianie do sulfotlenku wzrasta do 90% i więcej. W ten sposób Doktorantka udowodniła przewagę układu z ekstrakcją nad zwykłym utlenianiem. Trochę mylące jest w przedstawieniu wyników podanie % usunięcia siarki (rys. 5.16) zamiast wydajności utlenienia (tabela 5.15). To mogą dwie różne wielkości. Otrzymane wyniki są wartościowe i ilustrują możliwość maksymalizacji usuwania siarki poprzez modyfikację systemu przy użyciu katalizatorów SBA-15.

Nośniki MCF, które wykazały lepszą aktywność od SBA-15 po modyfikacji we wcześniejszych badaniach zostały użyte w przygotowaniu katalizatorów dwufunkcyjnych z molibdenem jako utleniaczem. Badane materiały obejmowały czysty MCF, MCF z molibdenem, MCF z TPS oraz MCF z TPS i Mo. Szczegółowa charakterystyka wykazała dobrą jakość i spodziewane własności fizykochemiczne katalizatorów. Wyjątkiem był Mo-MCF, który wykazał znacznie obniżoną porowatość w badaniach z zastosowaniem adsorpcji azotu. Doktorantka proponuje jako wytłumaczenie częściową blokadę porów, ale przy zawartości molibdenu rzędu 2% wydaje się to niewystarczające. W mojej opinii należy też uwzględnić degradację, której nie da się łatwo wykryć z powodu braku wyraźnych refleksów w XRD. W badaniach aktywności katalizator wykazał kompletne utlenienie DBT w ciągu 30 min. W związku z tym można się zgodzić z wnioskiem Doktorantki, że otrzymany materiał prezentuje znaczny postęp w projektowaniu katalizatorów do usuwania siarki metodą utleniania.

W ostatnim zadaniu badawczym przeprowadzono sililację powierzchni nośnika SBA-15, aby materiał zmienił się z hydrofilowego na hydrofobowy i oceniano wpływ tej zmiany na aktywność katalizatora dwufunkcyjnego, kwasowo-redoksowego. W tym cyklu zbadano 9 katalizatorów, w tym podstawowy SBA-15 bez sililacji. Jak poprzednio, dokonano starannej charakterystyki metodami XRD, adsorpcji azotu, UV-Vis, XPS i IR, oraz dodatkowo pomiar kąta zwilżenia jako miernika hydrofobowości. Zmierzone wartości kąta zwilżenia potwierdziły udany proces hydrofobizacji. Badania katalityczne z użyciem DBT i fruktozy potwierdziły lepszą aktywność materiałów hydrofobowych jednocześnie wskazując na kolejną metodę w "skrzynce narzędzi" do ulepszania efektywności katalizatorów. Zwiększoną aktywność wytłumaczono "zwiększoną dyspersją wodnego H_2O_2 , która ułatwia dyfuzję hydrofobowego reagenta DBT i zmniejsza adsorpcję hydrofilowego produktu na katalizatorze". W przypadku dehydratacji fruktozy użyte katalizatory były jednofunkcyjne (kwasowe) i ich główną zaletą było opóźnienie degradacji głównego produktu HMF do produktów ubocznych.

W podsumowaniu części badawczej należy podkreślić bardzo staranne przygotowanie katalizatorów i ich dogłębną charakterystykę z użyciem wielu technik, potwierdzającą jakość i własności otrzymanych materiałów. Na tej bazie można było dokonać interpretacji wyników katalitycznych i wskazać na elementy o największym i najlepszym wpływie: otwarta struktura typu MCF, dwufunkcyjność kwasowo-redoksowa, kataliza dwufazowa i redukcja hydrofilowości. Są to wyniki cenne, pozwalające na udoskonalanie reakcji katalitycznych nie tylko do odsiarczania utleniającego, ale i innych procesów, dla których dostępność centrów aktywnych może być "wąskim gardłem".

Na recenzencie ciąży też niewdzięczny obowiązek wskazania usterek i błędów edytorskich, które są nieuniknione w tak obszernych publikacjach. Liczba tych usterek jest niewielka. Przede wszystkim chciałem podkreślić poprawność języka angielskiego, który nie jest ojczystym językiem Doktorantki, i może sprawiać kłopoty szczególnie w użyciu "articles" (także i recenzentowi). Chciałem też wspomnieć przypadek opóźnionego wyjaśnienia skrótów (HMF, hydroksymetylofurfural); MOF) jak i podania istotnych danych jak zawartość metali (V i Mo) lub zawartości TPS. Były to ważne informacje na początku dyskusji, służące do oceny np. jakości i zmian w XRD, porowatości, etc. a czasami były podane dopiero w dalszej części dyskusji. Do drobnych przejęczyń zaliczyłbym na str. 53 "SBA-15 was dissolved (...) in toluene" – chyba powinno być "dispersed", "steady state conditions" (termin termodynamiczny) – poprawniej "static" (odpowiadający faktowi, że układ nie był mieszany). Reasumując są to drobne niedociągnięcia, które w żadnym stopniu nie umniejszają wysokiej jakości dysertacji pod względem zarówno naukowym jak i technicznym.

W podsumowaniu stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji praca doktorska pani mgr Ardian Nurwity spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim, zarówno określone w art. 187 Ustawy - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia 20 lipca 2018 r. (Dz. U. 2021 r, poz. 478 z późn. zm.) jak i kryteria zwyczajowe, i wnioskuję o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Wiesław Roth