



Prof. dr hab. Stanisław Kowalak
Grunwaldzka 6
60-780 Poznań

tel. (48 61) 8291 239
fax: (48 61) 829 1505
e-mail: skowalak@amu.edu.pl

Poznań, 24.10.2011.

Recenzja pracy doktorskiej Anny Malaiki

Praca doktorska *Węgle aktywne jako katalizatory sprzężonych reakcji odwodornienia /uwodornienia związków organicznych* wykonana została przez mgr Annę Malaikę pod kierunkiem profesora Mieczysława Kozłowskiego i nawiązuje do nurtu badań dotyczących preparowania węgla aktywnych z różnych surowców oraz wykorzystywania ich w procesach katalitycznych. Węgiel odegrał i ciągle jeszcze odgrywa ogromną rolę w rozwoju cywilizacji. Można powiedzieć, że pierwsza rewolucja technologiczna napędzana była węglem, który do dziś stanowi on jedno z najważniejszych źródeł energii, a jeszcze kilkadziesiąt lat temu karbochemia była głównym dostawcą półproduktów do przemysłowych syntez organicznych. W obecnych czasach węgiel pierwiastkowy w postaci fulerenów lub grafenów wzbudza olbrzymie nadzieje, a ich badania wyróżnione były Nagrodami Nobla. Zastosowanie węgla aktywnych w katalizie ma bardzo długą i bogatą tradycję, ale zwykle były one używane jako nośniki fazy aktywnej, najczęściej metali. Platyna na węglu aktywnym ciągle jest uważana za ważny standard katalizatorów heterogenicznych.

Przedstawiona praca dotyczy jednak katalizatorów węglowych zawierających centra aktywne stanowiące integralną część ich struktury. Ten nurt badań katalitycznych jest ostatnio szeroko rozwijany i budzi spore nadzieje na praktyczne zastosowania. Podjęta tematyka jest bardzo interesująca i jej wybór jest całkowicie uzasadniony.

Praca napisana jest w sposób konwencjonalny i zawiera siedem rozdziałów:

1. Wstęp
2. Przegląd literatury

3. Cel pracy
4. Część doświadczalna
5. Wyniki badań dyskusję
6. Wnioski
7. Podsumowanie (*Summary*)

oraz wykaz literatury i własnych publikacji.

Lapidarny *Wstęp* dobrze ilustruje doniosłość podjętej tematyki. Podkreślona jest ogromna rola procesów katalitycznych w przemysłowych procesach technologicznych ze szczególnym uwzględnieniem procesów dehydrogenacji i utleniającej dehydrogenacji węglowodorów, w tym głównie procesu otrzymywania styrenu z etylobenzenu. Koncepcja podjętej pracy bazuje na opublikowanych obserwacjach, podkreślających istotny wpływ depozytu węglowego tworzącego się podczas reakcji etylobenzenu na katalizatorach tlenkowych i metalicznych na sumaryczną efektywność katalityczną w reakcji tworzenia styrenu. Racjonalne jest założenie, że jeśli powstający depozyt węglowy pełni rolę centrów aktywnych, to realne jest otrzymanie katalizatora węglowego zawierającego analogiczne centra.

W *Przeglądzie Literatury* Autorka omawia ogólne właściwości węgla aktywnych, ich strukturę krystaliczną i porowatą, a także udział i rolę komponentów niewęglowych. Prezentuje klarowne modele i schematy ilustrujące segmenty strukturalne oraz charakterystyczne grupy funkcyjne, które mogą powstawać w trakcie otrzymywania węgla aktywnego z określonego surowca lub podczas jego modyfikacji. W dalszej części *Przeglądu* prezentuje stosowane metody modyfikacji akcentując procesy utleniania, wprowadzania grup azotowych, a także innych heteroatomów. Omawia liczne metody syntezy i modyfikacji oraz wpływ poszczególnych reagentów oraz parametrów preparatyki na końcowe właściwości materiału węglowego. Pewien niedosyt budzi oszczędne formułowanie chemicznej roli związków chemicznych (KOH, H₃PO₄, ZnCl₂, Na₂CO₃ itd.) stosowanych podczas preparatyki oraz reakcji, które zachodzą z ich udziałem. W części poświęconej badaniu powierzchniowych ugrupowań chemicznych na powierzchni węgla wymienia cztery wybrane metody (temperaturowo-programowany rozkład, miareczkowanie alkacymetryczne, XPS, IR). W tytule tego podrozdziału zaznaczone jest, że są to wybrane metody, ale trochę dziwi, że wybór jest dość skromny. W kolejnej części przedstawione są zastosowania węgla aktywnych, a końcowy fragment zaczyna się zdaniem: *Perspektywicznym kierunkiem użycia węgla aktywnych jest ich wykorzystanie w procesach katalitycznych.* Zdanie można by uznać za poprawne, gdyby Autorka nie wspominała w kolejnym zdaniu, że dotyczy to również użycia

węgla jako nośników katalizatorów, a w tej roli stosowane one były z dużym powodzeniem od bardzo dawna i w szerokim zakresie. Więc nie jest to jedynie sprawa perspektyw. Perspektywiczne jest niewątpliwie stosowanie węgla aktywnych jako integralnych układów katalitycznych. Tym możliwościom, udokumentowanym w dość obszernej literaturze publikowanych w ostatnich dekadach Doktorantka poświęca znaczącą część rozdziału. Szczególny nacisk kładzie na katalityczną reakcję dehydrogenacji etylobenzenu do styrenu, który produkowany jest w olbrzymiej skali, jako półprodukt do syntezy wielu cennych materiałów wielkocząsteczkowych. Autorka podkreśla, co również zaznaczone było we wstępie, że przy użyciu tradycyjnych katalizatorów bazujących na tlenkach metali zauważono (Alchazov), że efektywność katalityczna w reakcji odwodornienia związana jest pojawieniem się depozytu węglowego na powierzchni tlenków i materiałowi węglowemu przypisuje się zasadnicze działanie katalityczne. Szczególne znaczenie przypisuje się powierzchniowym grupom chinonowym.

W kolejnej części przedstawione są możliwości utleniającej dehydrogenacji etylobenzenu za pomocą utleniaczy, które po reakcji tworzą również użyteczne produkty ich redukcji. Obiecującym reagentem jest nitrobenzen, tworzący po redukcji anilinę. Zwykle w tej reakcji katalizatorami są związki nieorganiczne, niekiedy osadzone na węglu aktywnym. Przedstawione jest również stosowanie furfuralu jako czynnika utleniającego w procesie odwodornienia związków organicznych, aczkolwiek nie był on dotąd stosowany do reakcji dehydrogenacji etylobenzenu.

W *Celu Pracy* podkreślone są korzyści zastępowania prostej dehydrogenacji etylobenzenu utleniającym odwodornieniem, a dalej zastąpienie tradycyjnie stosowanego tlenu utleniaczem organicznym (np. nitrobenzenem), który po uwodornieniu przekształca się w użyteczną anilinę.

Badanie sprzężonego procesu katalitycznej dehydro- i hydrogenacji etylobenzenu i nitrobenzenu przy użyciu odpowiednio przygotowanych węgla aktywnych jest głównym zamierzeniem badawczym Autorki. Taki proces był dotąd prowadzony głównie przy użyciu katalizatorów nieorganicznych, aczkolwiek pojawiła się również publikacja wykazująca przydatność katalizatorów wyłącznie węglowych (poz. lit. 144).

Kolejnym zadaniem jest próba zastosowania furfuralu, jako utleniacza w powyższej reakcji, choć dotąd nie było doniesień o możliwości prowadzenia jej przy użyciu węgla.

Pewną niezręcznością na początku rozdziału jest sformułowanie : *hydrogenacja czynnika utleniającego (tlenu) prowadzi w tym przypadku do mało wartościowego produktu*

ubocznego. Być może woda nie jest bardzo wartościowym produktem, ale za to niezbyt kłopotliwym, co często jest wielką zaletą.

Końcowy fragment tego rozdziału nie jest całkiem klarowny. Wymienione są trzy etapy badań (modyfikowanie struktury węgla aktywnych i określenie wpływu ugrupowań tlenowych na aktywność katalityczną, wprowadzanie różnej liczby ugrupowań tlenowych określonego rodzaju, określenie wpływu tekstury węgla na aktywność katalityczną). Słowo etap ma zwykle związek z chronologią, a wymienione *etapy* są raczej zadaniami. Być może warto by wyartykułować rzeczywiste etapy badań (np. przygotowanie węgla aktywnych do celów katalitycznych, charakterystyka fizykochemiczna otrzymanych produktów, badania katalityczne wybranych preparatów w reakcji etylobenzenu z nitrobenzenem oraz z furfurałem).

Kolejnym rozdziałem jest *Część Doświadczalna*. Treść tej części zawiera opis metod otrzymywania węgla aktywnych z różnorodnych prekursorów a także metod ich charakteryzowania oraz prowadzenia testów katalitycznych. Być może trafniejszym tytułem tego rozdziału byłby *Metodyka Badań*. Autorka stosuje jako surowce zarówno węgle kopalne (kamienny i brunatny) jak i biologiczne materiały odnawialne (pestki i łupiny owoców, trociny sosnowe) oraz materiały odpadowe (zużyte opony, odpady polimerowe). Duża liczba surowców i w konsekwencji zwielowrotniona liczba (ponad 40) preparatów węglowych (poprzez obróbkę surowców w różnych warunkach) wymagała dużego nakładu pracy. Być może warto by uzasadnić potrzebę preparowania tak dużej liczby preparatów i określić oczekiwania, jakie wiązano z poszczególnymi grupami otrzymywanych węgla aktywnych. Nie wykluczam, że wstępna krytyczna ocena właściwości stosowanych węgla mogłaby wyeliminować część próbek z dalszych badań katalitycznych.

Charakterystyka preparatów obejmowała analizę elementarną C, H, N, S, a tlen szacowany był jako reszta, co sugeruje, że pozostałości mineralne nie występują. Powierzchnię właściwą oraz dystrybucję rozmiarów porów oceniano na podstawie niskotemperaturowej adsorpcji azotu. Wykonano pomiary temperaturowo-programowanej dekompozycji (TPD) w atmosferze helu i rejestrowano wydzielający się CO i CO₂. Nie wspomniano o oznaczaniu innych lotnych produktów (np. wody). Nie umieszczono nazwy aparatu. Przeprowadzono także pomiary spektralne w podczerwieni, wykonano skaningowe zdjęcia elektronomikroskopowe, oraz pomiary dyfrakcji rentgenowskiej. W ostatnim przypadku rejestrowano refleksy w zakresie 2θ od 15 do 80°. Czy istnieje uzasadnienie rezygnacji z pomiarów przy niższych kątach? W mezoporowatych sitach molekularnych mimo ich amorficzności refleksy niskokątowe dostarczają kluczowych informacji o uporządkowaniu systemu porów.

Testy katalityczne utleniającej dehydrogenacji etylobenzenu w obecności nitrobenzenu bądź furfuralu przeprowadzone były w reaktorach przepływowych, a skondensowana mieszanina poreakcyjna analizowana była za pomocą chromatografii gazowej. Autorka nie wspomina o występowaniu produktów kondensacji furfuralu w warunkach reakcji, co jest bardzo prawdopodobne w stosowanych warunkach.

Następny rozdział (*Wyniki Badań i Dyskusja*) zgodnie z nazwą przedstawia wyniki charakterystyki stosowanych materiałów węglowych oraz wyniki testów katalitycznych. Na początku (str. 88) Autorka zapowiada, że wyniki podzieli na trzy grupy, jednak wymienione niżej części nie mieszczą się w spójnym kryterium podziału (materiały z pestek, materiały modyfikowane tlenem mieszaninie z helem, materiały o zróżnicowanej teksturze). Wydaje się, że materiały otrzymywane z pestek wiśni były szczególnie faworyzowane, jednak nie wiadomo, czy wynika z ich wyjątkowo obiecujących właściwości, czy z wyjątkowego urodzaju na wiśnie.

W dalszej części prezentowane są tabele przedstawiające wyniki analiz technicznych, chemicznych oraz adsorpcyjnych. Załączone są liczne zdjęcia elektrono-mikroskopowe (SEM), które wykazują pewne różnice w morfologii preparatów na różnych etapach modyfikacji, ale nie jestem pewien, czy można uznać je za argument potwierdzający zniszczenie struktury porowatej. Być może technika TEM mogłaby dostarczyć bardziej satysfakcjonujących szczegółów. Prezentowane są krzywe TPD (zwane *profilami*) ilustrujące powstawanie CO lub CO₂, a ich wyniki (głównie temperatury tworzenia się tlenków) wykorzystywane są do spekulacji na temat charakteru powierzchniowych grup funkcyjnych. Na Rys. 17 przedstawione są widma w podczerwieni, które jednak poza przypadkiem jednej próbki nie zawierają pasm nadających się do interpretacji. Przedstawione dyfraktogramy rentgenowskie potwierdzają amorficzny charakter badanych materiałów z nieznacznymi elementami uporządkowania widocznym w postaci dwóch rozmytych refleksów. Po zakończeniu opisu charakterystyki próbek można byłoby oczekiwać zbiorczego podsumowania ich właściwości z sugestiami, które z nich rokują największe nadzieje w zastosowaniach katalitycznych.

Przeprowadzone testy katalityczne w sprzężonej reakcji dehydro- i hydrogenacji układu etylobenzen/nitrobenzen wykazują niekiedy znaczącą aktywność początkową katalizatorów, która zdecydowanie spada w ciągu pierwszej godziny prowadzenia reakcji. Aktywność jest zwykle wyższa dla węgla o większej powierzchni właściwej. Autorka (str. 140) zwraca

również uwagę na wpływ chemicznej budowy powierzchni katalizatora na aktywność katalizatora. Sądzę, że ten element mógłby być bardziej szczegółowo omówiony.

Interesującym elementem pracy jest podjęcie próby wykorzystania furfuralu jako czynnika utleniającego podczas odwodornienia etylobenzenu. Podobnie jak w poprzedniej reakcji obserwowana jest pewna aktywność początkowa katalizatorów, która dość gwałtownie spada po kilkudziesięciu minutach. Wydajność 2-metylofuranu jest zwykle znacząco niższa niż styrenu. Być może wynika to z przechodzenia znaczących części furfuralu w polimeryczne produkty kondensacji.

Rezultaty rozprawy podsumowane są w lapidarnych *Wnioskach*. Rozdział ten zawiera dziewięć punktów, z których cztery opisują właściwości węgla aktywnych uzyskiwanych za pomocą stosowanych procedur. Kolejne wnioski dotyczą aktywności katalitycznej w badanych reakcjach. Przedstawione są obserwacje dotyczące aktywności badanych węgli oraz ich szybkiego spadku, który tłumaczony jest blokowaniem porów poprzez tworzony depozyt węglowy. Rola i charakter centrów aktywnych przedstawione są w sposób dość pobieżny jako wstępna hipoteza (grupy chinonowe).

Wykaz Literatury cytowanej w pracy zawiera 200 pozycji, co świadczy o dobrym rozeznaniu przedmiotu badań i być może powinno być wykorzystane do opracowania pracy przeglądowej na temat zastosowania węgla w katalizie. Kilka pozycji literaturowych przedstawione jest nieprawidłowo (np. 4, 13).

Ostatnie części pracy stanowią krótkie podsumowanie (*Summary*) oraz *Wykaz Dorobku Naukowego*. Warto podkreślić, że kandydatka opublikowała już 8 artykułów, z których jeden dotyczy tematyki pracy doktorskiej. Pozostałe prezentują aktywność katalityczną węgla w reakcji rozkładu metanu lub innych węglowodorów. Autorka prezentowała 22 komunikaty na konferencjach. Powyższe dane świadczą o jej dużej aktywności badawczej. Należy sadzić, że dalsze publikacje oparte na wynikach doktoratu będą również wkrótce wydane.

Podsumowując, chciałbym podkreślić, że prezentowana praca dotyczy interesującego problemu, dobrze ułożonego w światowych trendach badań nad niekonwencjonalnymi katalizatorami, a cel pracy jest dobrze uzasadniony przedstawionym stanem wiedzy. Autorka prezentuje znaczną wiedzę i umiejętności preparowania węgla aktywnych z różnorodnych prekursorów, w tym z surowców odpadowych. Umiejętnie posługuje się instrumentarium badawczym stosując szereg współczesnych metod instrumentalnych. Na podkreślenie zasługuje również wielki nakład pracy eksperymentalnej niezbędnej do wykonania dziesiątek

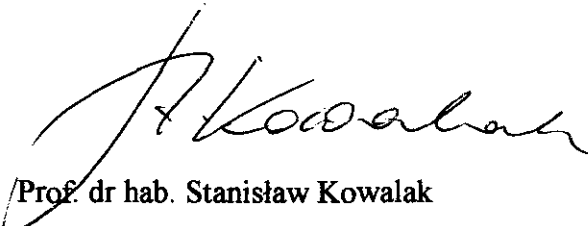
preparatów węglowych, ich charakteryzacji oraz przeprowadzenia wielu testów katalitycznych.

Zalety wymienione w poprzednim zdaniu mogą być jednak być również traktowane jako pewna słabość. Wydaje się, że spośród wielu węgla aktywnych otrzymywanych i modyfikowanych w zespole badawczym można było dokonać wstępnej selekcji tych, które zawierają pożądane grupy funkcyjne oraz odpowiednią strukturę porowatą. Prezentowane eksperymenty przypominają podejście stosowane w pionierskim okresie badań katalitycznych (np. przez Fritza Habera), gdy badano wszystkie dostępne materiały, gdyż wiedza na temat mechanizmów prowadzonych reakcji, a tym bardziej natury katalitycznych centrów aktywnych była bardzo ograniczona. Autorka bardzo oględnie wypowiada się na temat charakteru centrów aktywnych inicjujących badane reakcje. Interesujące jest, czy badane katalizatory mieszczą się w ogólnej koncepcji Romanowskiego systematyzującej katalizatory na grupę przewodników i izolatorów elektrycznych. Te pierwsze (metale i półprzewodniki) wykazują aktywność w reakcjach redukcji i utleniania, a więc w reakcjach badanych przez Autorkę.

Praca napisana jest starannie pod względem edytorskim. Poszczególne rozdziały poprzedzone są cytatami z klasyków nauki lub literatury, co stanowi sympatyczny ozdobnik. Język jest na ogół poprawny, aczkolwiek zdarzają się zwroty niezręczne lub niepoprawne (np. *sulfidy* str. 22, *syntetyki*, str. 26). Układ niektórych sekcji (np. *Wyniki Badań i Dyskusja*) jest mało klarowny i dość trudny do zrozumiałego przebrnięcia. Nie jest wyraźnie zaznaczone, czy metody preparowania i modyfikowania używanych węgla zawierają elementy nowości, czy są znaną, rutynową procedurą.

Pewien niedosyt budzi interpretacja wyników katalitycznych oraz powiązania ich z potencjalnymi centrami aktywnymi. Pełna charakterystyka centrów aktywnych jest z pewnością bardzo trudnym zadaniem, ale w pracy próby ich określenia są dość powierzchowne.

Uważam, że rozprawa całkowicie spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim i wnioskuje do Rady Wydziału Chemii o dopuszczenie jej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Prof. dr hab. Stanisław Kowalak