

dr hab. Anna Śrębowata, prof. IChF  
Instytut Chemii Fizycznej PAN  
ul. Kasprzaka 44/52  
01-224 Warszawa  
e-mail: asrebowata@ichf.edu.pl  
tel. +(48 22) 343 3320

Warszawa, 15.10.2023 r.

**RECENZJA**

rozprawy doktorskiej **Ardian Nurwita** zatytułowanej:

**„Mesoporous silicas containing Brønsted and/or Lewis acid sites dedicated for catalytic oxidative desulfurization”**

w wersji polskiej:

**„Mezoporowate krzemionki zawierające centra kwasowe typu Brønsteda i/lub Lewisa jako katalizatory procesów utleniającego odsiarczania”**

wykonanej na Wydziale Chemii

Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu

promotor pracy: **prof. dr hab. Maciej Trejda**

Podstawą opracowania recenzji jest uchwała Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne UAM z dn. 28 września 2023 roku. Recenzja została opracowana według wymagań określonych w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce w oparciu o przedstawioną dokumentację.

Siarka stanowi jedno z podstawowych zanieczyszczeń ropy naftowej, a jej zawartość procentowa waha się w granicach od 0,1% wagowego, do nawet kilku procent wagowych i jest często zmienna, nawet w ramach jednego pola naftowego. Ropa naftowa o dużej gęstości jest zwykle bogatsza w siarkę.

W procesach przetwórstwa ropy naftowej, ilość i rodzaj związków siarki zwiększa się

wraz ze wzrostem temperatury wrzenia frakcji. Siarka w ropach naftowych występuje w postaci merkaptanów, siarczków i disiarczków (w lekkich frakcjach naftowych) tiofenów, benzotiofenów, dibenzotiofenów i ich alkilowych pochodnych, a także w postaci związków z większą liczbą pierścieni aromatycznych w wyżej wrzących frakcjach.

Ich obecność w ropie naftowej generuje korozję zbiorników magazynowych, rur i urządzeń oraz przyczynia się do dezaktywacji katalizatorów w procesie jej przetwórstwa. Ponadto siarka, która nie zostanie usunięta w czasie przerobu ropy naftowej, wcześniej czy później zostaje spalona przez użytkowników z różnymi produktami naftowymi. Tym samym istnieje bezpośrednia zależność pomiędzy zawartością siarki w paliwie, a emisją szkodliwego SO<sub>2</sub> do środowiska.

W związku z tym, prace poświęcone rozwojowi skutecznych metod usuwania siarki z ropy naftowej są kluczowe dla przemysłu rafineryjnego. Wśród nich dominują procesy katalityczne, w tym reakcja katalitycznego utleniającego odsiarczania (ODS).

Dlatego też tematyka rozprawy doktorskiej Pani mgr Ardian Nurwita jest niezwykle ważna i mieści się w głównym nurcie prac badawczych poświęconych poszukiwaniu nowoczesnych, skutecznych i stabilnych katalizatorów procesu ODS w celu otrzymywania paliw o małej zawartości siarki.

### **Ocena formalna pracy**

Przedłożona do recenzji rozprawa licząca 180 stron, jest podzielona na 8 głównych części, które zawierają rozdziały i podrozdziały o zróżnicowanej wielkości. Układ dysertacji jest intuicyjny i logiczny. Praca jest zilustrowana 124 rysunkami oraz 23 tabelami i zawiera wszystkie elementy właściwe dla rozprawy doktorskiej. Imponujący jest także spis odnośników literaturowych. Bibliografia liczy bowiem 273 pozycje literaturowe, opublikowane w latach 1993 - 2023.

Rozprawę rozpoczyna kolejno spis treści, tabel i rysunków zamieszczonych w pracy. W tym miejscu zabrakło spisu akronimów, którymi Autorka posługuje się w rozprawie. Następnie Doktorantka zamieściła streszczenie rozprawy w języku angielskim i polskim.

W rozdziale 1 pracy zatytułowanym „Overview of literature” (Przegląd literaturowy),

Doktoranta, w ciekawy sposób, wprowadziła w problematykę podejmowaną w pracy. Zamieściła także podstawowe informacje dotyczące aktualnego stanu wiedzy na temat metod usuwania związków siarki z ropy naftowej, przy czym, szczególną uwagę poświęciła metodyce utleniającego odsiarczania (ODS), rodzajom utleniaczy, rozpuszczalników, a także katalizatorom używanym w tym procesie. Dokonała wnikliwego przeglądu literaturowego zarówno pod kątem fazy aktywnej katalizatora ODS, jak i metod syntezy, funkcjonalizowania i charakterystyki uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych, jako materiałów o potencjale nośników w procesach utleniającego odsiarczania. Wstęp literaturowy zamyka podrozdział 1.5, w który Autorka dokonała wnikliwego przeglądu literaturowego dotyczącego aktualnego stanu wiedzy na temat zastosowania katalizatorów opartych na mezoporowatych krzemionkach w procesach ODS. Tę część rozprawy zamyka tabela stanowiąca zestawienie dostępnych danych literaturowych dotyczących katalizatorów i warunków prowadzenia reakcji utleniającego odsiarczania. Tym samym, rozdział ten wprowadza w tematykę podjętą w rozprawie doktorskiej, a dotyczącą opracowania katalizatorów na bazie mezoporowatych krzemionek zawierających centra kwasowe typu Brønsteda i/lub Lewisa jako katalizatorów procesów utleniającego odsiarczania.

Rozdział drugi rozprawy poświęcony jest części eksperymentalnej pracy doktorskiej. Autorka niezwykle szczegółowo opisała poszczególne etapy syntezy materiałów katalitycznych, które wzbogaciła rysunkami i schematami. Na kolejnych stronach rozprawy opisane zostały podstawy teoretyczne oraz aparatura i procedury pomiarowe dla licznych metod fizykochemicznych zastosowanych do charakterystyki zsyntezowanych materiałów.

Niewątpliwie najcenniejszą część pracy doktorskiej stanowią rozdziały od 3 do 7 zawierające wyniki i dyskusję prac własnych. Każdy z nich, w swej konstrukcji przypomina osobny manuskrypt, zawierający wprowadzenie i cel pracy, krótki opis syntezy materiałów oraz wyniki badań charakterystyki fizykochemicznej i reakcji katalitycznej wraz z ich interpretacją i dyskusją. Na końcu każdego z rozdziałów Doktorantka umieściła szczegółowe wnioski dotyczące badań, których wyniki zawarła w danym rozdziale.

Rozdział 3 poświęcony jest wpływowi wprowadzenia kwasu 3-(trihydroksyisilo)-1-propanosulfonowy (TPS) na stan wanadu wbudowanego w matrycę SBA-15. Rozdział ten

rozpoczyna krótkie wprowadzenie dotyczące zastosowania katalizatorów wanadowych w reakcjach wymagających obecności centrów typu redox, a także materiałów krzemionkowych jako nośników fazy aktywnej. Następnie Doktorantka zwraca uwagę na katalizatory dwufunkcyjne i ich rolę w procesach syntezy związków chemicznych. W tym fragmencie znalazły się także informacje dotyczące motywacji dla podjętych badań. Na kolejnych stronach, Autorka zamieściła wyniki drobiazgowej charakterystyki materiałów wanadowych zsyntezowanych z różnych prekursorów oraz materiałów modyfikowanych TPS w celu wygenerowania w nich centrów kwasowych Brønsteda. Tym samym Doktorantka uzupełniła stan wiedzy dotyczący oddziaływania pomiędzy zdyspergowanymi formami wanadu osadzonymi na mezoporowatym materiale krzemionkowym, a formami TPS, które mogłyby potencjalnie mieć wpływ na zachowanie katalityczne końcowego materiału.

Rozdział 4 pracy poświęcony jest badaniu wpływu mezoporowatej struktury nośnika na katalityczne utleniające odsiarczanie dibenzotiofenu. Jego konstrukcja jest analogiczna jak rozdziału 3. Autorka skoncentrowała się na wnikliwym scharakteryzowaniu metodami fizykochemicznymi i zbadaniu właściwości katalitycznych dwóch typów materiałów krzemionkowych SBA-15 i MCF, modyfikowanych, a właściwie funkcjonalizowanych TPS oraz na analizie kinetyki reakcji prowadzonej z wykorzystaniem tych materiałów jako katalizatorów.

Rozdział 5 rozprawy w całości poświęcony jest charakterystyce metodami fizykochemicznymi oraz zastosowaniu katalizatorów bifunkcyjnych zawierających zarówno centra kwasowe (grupy sulfonowe), jak i redoks (wanad) w reakcjach utleniającego odsiarczania dwoma metodami (CODS i ECODS).

Rozdział 6 jest poświęcony badaniu wpływu obecności centrów kwasowych Lewisa i Brønsteda na właściwości katalityczne układów opartych na MCF. Doktorantka przedstawiła w nim wyniki kompleksowych badań charakterystyki fizykochemicznej oraz badań utleniającego odsiarczania z wykorzystaniem materiałów zawierających tylko centra molibdenowe oraz układów bifunkcyjnych zawierających grupy sulfonowe i molibden.

W Rozdziale 7 Autorka skupiła się na przedstawieniu wpływu hydrofobowości układu opartego na SBA-15 na jego właściwości katalityczne w reakcjach utleniającego odsiarczania

i dehydratacji fruktozy.

Rozdział 8 rozprawy stanowią ogólne konkluzje wynikające ze wszystkich przeprowadzonych badań.

Na ostatnich stronach pracy, Doktorantka zamieściła spis literatury, a następnie wykaz publikacji, prezentacji na konferencjach krajowych i zagranicznych, których jest współautorką, odbyłym stażu zagranicznym, a także informację o dwukrotnie zdobytej nagrodzie stypendialnej Rektora Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu.

### **Ocena merytoryczna pracy**

Z całą stanowczością należy podkreślić, że tematyka recenzowanej rozprawy jest niezwykle aktualna, i to w wymiarze ogólnoswiatowym. Wnosi wiele nowych elementów do wiedzy o nowatorskich układach katalitycznych dedykowanych do procesów katalitycznego utleniającego odsiarczania (ODS). Szkoda, że ogólny cel pracy nie został nakreślony w osobnym podrozdziale, czy też akapicie w początkowej części rozprawy. Możemy się z nim zapoznać czytając streszczenie pracy, a potem dopiero rozdział 8 stanowiący wnioski końcowe.

Na podkreślenie zasługują następujące cechy, charakteryzujące część pracy dotyczącą badań własnych:

- dobór metod syntezy układów katalitycznych jest dobrze przemyślany pod kątem osiągnięcia zamierzonych celów badawczych,
- dobór metod charakterystyki fizykochemicznej zsyntezowanych układów jest trafny, co zapewniło niezwykle wnikliwą charakterystykę zsyntezowanych układów krzemionkowych SBA-15 i MCF oraz mezoporowatych materiałów krzemionkowych modyfikowanych TPS i MPTMS oraz wanadem i heptamolibdenianem amonu;
- dyskusja wyników jest dojrzała, dobrze osadzona w aktualnej literaturze źródłowej,
- przedstawione wnioski wyważone, dobrze udokumentowane i adekwatne do uzyskanych wyników.

W efekcie doprowadziło to na sformułowanie ważnych, z naukowego punktu widzenia, wniosków, do których w szczególności należy:

- Odkrycie, że traktowanie centrów wanadowych wbudowanych w mezoporowatą krzemionkę SBA-15 kwasem 3-(trihydroksysililo)-1-propanosulfonowym (TPS) zmieniło stopień utlenienia i koordynację wanadu, co ma niebagatelne znaczenie przy planowaniu katalizatorów dwufunkcyjnych zawierających centra redoks (wanad) i kwasowe (formy sulfonowe);
- Wykazanie ważnej roli mezoporowatej struktury nośnika (SBA-15 i MCF) oraz jego charakteru hydrofilowego w katalitycznym oksydacyjnym odsiarczaniu dibenzotiofenu;
- Odkrycie, że współistnienie grup sulfonowych i molibdenu w katalizatorze przyczynia się do znacznej poprawy wydajności układu w porównaniu z wydajnością katalizatorów zawierających jeden rodzaj centrum aktywnego;
- Wykazanie, że sililowanie nośnika SBA-15 i jego dalsza modyfikacja TPS, MPTMS i molibdenem wpływają znacząco na hydrofobowość powierzchni, a w konsekwencji zwiększają efektywność utleniania DBT;
- Finalnie opracowanie skutecznego, stabilnego katalizatora procesu utleniającego odsiarczania.

Na podkreślenie zasługuje również rzetelność i dokładność w prowadzeniu badań mających na celu osiągnięcie założeń pracy. Materiał zawarty w każdym z rozdziałów od 3 do 7 jest kompleksowy, a uzyskane wyniki wnikliwie zanalizowane i zinterpretowane.

Praca została przygotowana starannie, a jej lektura jest klarowna, całkowicie zrozumiała w przekazie i czyta się ją z przyjemnością. Podczas lektury dysertacji nasunęło mi się kilka pytań i komentarzy, i tak:

- Str 16 rozprawy - mam wrażenie, że pełna nazwa TPS to kwas 3-(trihydroksysililo)-1-propanosulfonowy;
- Str 65 rozprawy w tytułach podrozdziałów

*2.3.1 Extractive and Catalytic Oxidative Desulfurization (ECODS) Process*

*2.3.2 Catalytic Oxidative Desulfurization (ECODS) Process*

Autorka zastosowała ten sam akronim.

- Str 67 rozprawy - Czy w tytule rozdziału 3 „SBA-15” nie powinno być wielką literą?
- Analizując Rysunek 5.15 odnosi się wrażenie, że legenda nie jest do końca czytelna.



**IChF**

Instytut Chemii Fizycznej PAN

- Str 52 rozprawy - Doktorantka napisała:
- *"Before modification, 1.0 g of SBA-15 support was outgassed in an evaporator flask for 1 h at 100°C. Then, the support was filled with an aqueous solution of ammonium metavanadate (NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>) or vanadium(IV) oxide sulfate (VOSO<sub>4</sub>)."*

Dlaczego próbka była odgazowana przed impregnacją?

- Zawartość katalizatora w mieszaninie reakcyjnej jest określana w % wagowych. Jaka była realna masa katalizatora dodawanego do mieszaniny reakcyjnej?
- Czy badano wpływ temperatury na właściwości katalityczne układu TPS/SBA-15?
- Rysunek 4.14 – Czy Autorka domyśla się, co może być przyczyną dezaktywacji katalizatora w 3 cyklu reakcji?
- Ponieważ istnieje pewna rozbieżność pomiędzy informacją zawartą w tekście, a opisie rysunku 7.17, dla porządku, proszę o podanie w jakiej temperaturze 150, czy 160°C prowadzona była reakcja bez katalizatora?

Z całą stanowczością pragnę podkreślić, że powyższe pytania i komentarze wynikają z obowiązku i ciekawości, ale w żadnym stopniu nie umniejszają wysokiego poziomu pracy.

Podsumowując, przedstawione w dysertacji wyniki stanowią uzupełnienie dla dotychczasowej wiedzy, dotyczącej wpływu różnych czynników, jak struktura i charakter nośnika, sposób jego modyfikacji na właściwości katalityczne zsyntezowanych materiałów w reakcji utleniającego odsiarczania dibenzotiofenu i dehydratacji fruktozy. Odkrycia, których dokonała Doktorantka są kluczowe dla projektowania dwufunkcyjnych katalizatorów zawierających zarówno centra redoks, jak i centra kwasowe Brønsteda i Lewisa.

Reasumując stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr Ardian Nurwita spełnia wszelkie kryteria stawiane rozprawom doktorskim i Kandydatom w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce.

Dlatego wnoszę o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.