



Dr hab. inż. Jacek Grams, prof. PŁ

*Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej
Wydział Chemiczny Politechniki Łódzkiej
90-924 Łódź, ul. Żeromskiego 116*



Łódź, dnia 10 października 2023 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Ardian Nurwity pt.: „Mesoporous silicas containing Brønsted and/or Lewis acid sites dedicated for catalytic oxidative desulfurization” (promotor: prof. dr hab. Maciej Trejda, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu)

Ropa naftowa wciąż pozostaje najbardziej popularnym surowcem wykorzystywanym do produkcji paliw płynnych. Jednym z problemów związanych z jej przetwarzaniem i późniejszym wykorzystaniem jako paliwa jest obecność związków siarki, które stanowią źródło zanieczyszczeń środowiska. W związku z tym muszą zostać one usunięte przed wprowadzeniem produktu do sprzedaży. Biorąc to pod uwagę Doktorantka w trakcie realizacji swojej pracy doktorskiej zajęła się procesem utleniającego odsiarczania ropy naftowej. Wyszła z założenia, że utleniające odsiarczanie jest bardziej przyjazną dla środowiska alternatywą w porównaniu do procesu hydroodsiarczania, który prowadzony jest w stosunkowo wysokiej temperaturze i pod podwyższonym ciśnieniem. Utleniające odsiarczanie może natomiast zachodzić w znacznie łagodniejszych warunkach, dzięki czemu możliwe jest zmniejszenie ilości niezbędnej energii do przeprowadzenia procesu. Dodatkowo, pozytywnym aspektem jest możliwość wyeliminowania reakcji ubocznych zachodzących podczas hydroodsiarczania.

Należy pamiętać o tym, że wydajność procesu utleniającego odsiarczania jest w znacznej mierze uzależniona od rodzaju zastosowanego katalizatora. Jego aktywność

z kolei zależy od charakteru centrów aktywnych oraz rodzaju zastosowanego nośnika. W związku z powyższym Pani mgr Ardian Nurwita jako cel swojej pracy doktorskiej wybrała opracowanie nowych katalizatorów procesu utleniającego odsiarczania, które wykazywałyby zarówno dużą aktywność jak i stabilność w badanej reakcji. Katalizatory te zawierały wanad i molibden, które zostały osadzone na powierzchni mezoporowatych materiałów krzemionkowych typu SBA-15 i MCF poddanych modyfikacji poprzez:

- wprowadzenie na ich powierzchnię (3-sulfonopropyl)trihydroksylanu (TPS),
- funkcjonalizację materiału SBA-15 poprzez wprowadzenie TPS (centra kwasowe typu Brønsteda) oraz wanadu (centra typu redoks),
- wprowadzenie TPS (centra kwasowe typu Brønsteda) i heptamolibdenianu amonu (centra kwasowe typu Lewisa) na powierzchnię MCF,
- funkcjonalizację silylowanego i niesilylowanego nośnika SBA-15 poprzez wprowadzenie (3-merkaptopropyl)trihydroksylanu (MPTMS), TPS i heptamolibdenianu amonu.

W celu identyfikacji struktury oraz składu otrzymanych katalizatorów Doktorantka zastosowała różnorodne techniki analityczne, takie jak: niskotemperaturowa adsorpcja/desorpcja azotu, XRD, analiza elementarna, ICP-OES, XPS, UV-Vis, FTIR + adsorpcja pirydyny, pomiar kątów zwilżenia. Aktywność zsyntezowanych katalizatorów w procesie utleniającego odsiarczania określiła stosując mieszaninę dibenzotiofenu (DBT) i n-dodekanu oraz nadtlenu wodoru jako utleniacza.

Napisana w języku angielskim rozprawa doktorska Pani mgr Ardian Nurwity zawiera 180 stron i składa się z rozdziałów zawierających wstęp literaturowy, metodykę badań, opis uzyskanych wyników, wnioski końcowe, spis rysunków i tabel, dorobek naukowy Doktorantki oraz bibliografię.

W części literaturowej Autorka zawarła informacje na temat związków siarki, które mogą występować w ropie naftowej oraz procesów jej odsiarczania, Szczególną uwagę poświęciła omówieniu czynników wpływających na wydajność procesu utleniającego odsiarczania, takich jak rodzaj stosowanego utleniacza, rozpuszczalnika oraz katalizatora. Ponadto opisała strukturę oraz metody modyfikacji mezoporowatych materiałów krzemionkowych (SBA-15 i MCF). Przedstawione informacje stanowią bardzo użyteczny wstęp do omówienia wyników badań zamieszczonych w kolejnych rozdziałach pracy.

W części doświadczalnej Doktorantka przedstawiła szczegóły dotyczące syntezy materiałów przygotowanych podczas realizacji pracy oraz opisała metodykę badawczą. Przeprowadzone badania wykazały pozytywny wpływ funkcjonalizacji mezoporowatych krzemionek na aktywność katalizatorów w procesie utleniającego odsiarczania

dibenzotiofenu. Katalizator zawierający MCF modyfikowany TPS pozwalał na osiągnięcie większej wydajności wspomnianego procesu niż układ przygotowany z wykorzystaniem SBA-15. Według Autorki związane to było z mniej intensywną agregacją cząstek katalizatora w mieszaninie reakcyjnej obserwowaną w przypadku układu TPS/MCF, dzięki mniejszej hydrofilowości tego materiału. Ponadto, należy zauważyć, że TPS/MCF posiadał większy rozmiar porów niż TPS/SBA-15, co z kolei ułatwiało dyfuzję reagentów do jego porów w porównaniu do drugiego ze wspomnianych materiałów. Okazało się również, że MCF funkcjonalizowany grupami sulfonowymi (kwas Brønsteda) i heptamolibdenianu amonu (kwas Lewisa) charakteryzuje się zwiększoną wydajnością katalityczną w utlenianiu dibenzotiofenu niż materiały zawierające tylko jeden rodzaj centrum aktywnego. Przeprowadzone badania potwierdziły także pozytywny wpływ hydrofobowości katalizatora, która może być generowana w procesie siliowania. Wyższa aktywność katalityczna siliowanych materiałów wskazuje na znaczącą rolę hydrofobowości katalizatora w zwiększaniu dyspersji wodnego nadtlenu wodoru i ułatwianiu dyfuzji hydrofobowego dibenzotiofenu. Badane katalizatory pozwoliły na uzyskanie 100% jego konwersji już w temperaturze 60°C.

Oceniając rozprawę doktorską Pani mgr Ardian Nurwity należy zauważyć, że została ona przygotowana bardzo starannie. Tabele i wykresy są czytelne oraz estetyczne wykonane. Praca zawiera niewielką liczbę drobnych błędów edytorskich. Pojawiają się również drobne błędy w spisie literatury. Moim zdaniem należałoby także wyróżnić cel prowadzonych badań w pierwszej części pracy, a nie dopiero w ostatnim fragmencie zawierającym wnioski. Uwagi te nie wpływają jednak na końcową ocenę dysertacji.

Przedstawioną do oceny pracę przeczytałem z zainteresowaniem. Praca ma charakter eksperymentalny. Zamieszczony materiał badawczy jest bogaty i obejmuje różnorodne zagadnienia związane z optymalizacją katalizatorów procesu utleniającego odsiarczenia. Kierowany ciekawością, podczas publicznej obrony pracy, proszę Panią mgr Ardian Nurwitę o odniesienie się do następujących kwestii.

W rozdziale 3 Doktorantka omawia wyniki badań dotyczących charakterystyki katalizatorów SBA-15 poddanych modyfikacji przy użyciu TPS oraz prekursora zawierającego wanad. Zastanawiam się, czy wykonane zostały również testy katalityczne tych materiałów? Ponadto, rozdziały 3 i 5 zawierają informacje dotyczące podobnych układów katalitycznych. Uprzejmie proszę o wyjaśnienie dlaczego Autorka zdecydowała się na rozdzielenie opisu ich wyników.

W rozdziale 6 Pani mgr Ardian Nurwita opisuje wyniki badań rentgenograficznych katalizatorów przygotowanych z wykorzystaniem modyfikowanego materiału krzemionkowego typu MCF wspominając o obecności na dyfraktogramie refleksów pochodzących od molibdenu (Rysunek 6.2). Proszę o uściślenie, które dokładnie refleksy Doktorantka miała na myśli.

W tym samym rozdziale Autorka przedstawiła wyniki testów stabilności katalizatorów Mo/MCF oraz Mo/TPS/MCF. Uzyskane wyniki wykazały znaczne różnice w konwersji dibenzotiofenu osiągane w kolejnych cyklach reakcyjnych w przypadku zastosowania obu wspomnianych materiałów. Zastanawiam się jakie mogą być tego przyczyny?

Podczas opisywania wyników testów katalitycznych Autorka wspomina o roli centrów kwasowych katalizatora w analizowanej reakcji. Czy można określić, który z rodzajów tych centrów w większym stopniu przyczynia się do zwiększenia aktywności badanych katalizatorów?

Zastanawiam się także, czy podczas prowadzenia badań Doktorantka zauważyła jakiś związek pomiędzy charakterem cząstek wprowadzonego metalu (np. stopniem utlenienia), a aktywnością katalizatora w procesie utleniającego odsiarczania dibenzotiofenu. Czy istnieją jakieś dane literaturowe na ten temat?

Podsumowując, należy zauważyć, że oceniana praca doktorska dotyczy aktualnej i bardzo istotnej z punktu widzenia ochrony środowiska tematyki związanej z opracowaniem innowacyjnych katalizatorów do procesu utleniającego odsiarczania paliw pochodzących z ropy naftowej. Jej realizacja umożliwiła opracowanie efektywnych układów zawierających mezoporowate materiały krzemionkowe poddane modyfikacji przy użyciu (3-sulfonopropylo)trihydroksysilanu (TPS), (3-merkaptopropylo)trihydroksysilanu (MPTMS) oraz prekursorów zawierających wanad i molibden.

Zgodnie z wykazem załączonym do pracy Pani mgr Ardian Nurwita jest współautorką 6 artykułów naukowych, w tym 2 bezpośrednio dotyczących jej dysertacji doktorskiej (z których jedna została już opublikowana, a druga wysłana do czasopisma i znajduje się w recenzji). Doktorantka była również współautorką wystąpień konferencyjnych, zarówno krajowych jak i zagranicznych. W 2022 roku odbyła kilkumiesięczny staż w National Institute of Chemistry w Ljubljanie (Słowenia). W latach 2021/2022 oraz 2022/2023 otrzymała także stypendium Rektora Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, co świadczy o jej dużym zaangażowaniu w działalność naukową. Biorąc to pod uwagę uważam, że przedstawiona do recenzji praca doktorska spełnia całkowicie wymagania określone w Ustawie – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (art.187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku).

W związku z tym, zwracam się do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu z wnioskiem o dopuszczenie Pani mgr Ardian Nurwity do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Groms Jacek