

R E C E N Z J A

pracy doktorskiej mgr **Sebastiana Jarczewskiego** p.t.

„Nanoreplikacja strukturalna jako metoda syntezy mezoporowatych katalizatorów węglowych i tlenkowych do utleniającego odwodornienia etylobenzenu”

wykonanej w Zakładzie Technologii Chemicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego pod kierunkiem prof. dr hab. Piotra Kuśtrowskiego

Utleniające odwodornienie etylobenzenu do winylobenzenu jest uważane za najpoważniejszą alternatywę dla wykorzystywanych obecnie w przemyśle procesów produkcji styrenu, głównie z powodu wyższej stabilności termodynamicznej w porównaniu z klasycznym katalitycznym uwodornieniem. Mimo wielkiej liczby prac, poświęconych tej reakcji, ciągle trwają poszukiwania optymalnych katalizatorów, charakteryzujących się wysoką aktywnością, selektywnością do styrenu oraz odpornością na dezaktywację. Do najbardziej obiecujących i najczęściej badanych należą układy tlenkowe, zawierające wanad oraz różnego rodzaju katalizatory oparte na węglu, pozwalające na prowadzenie reakcji w niższej temperaturze. Badania przedstawione w recenzowanej pracy doktorskiej dotyczą więc tematyki bardzo ważnej i aktualnej.

Głównym celem rozprawy było otrzymanie metodą nanoreplikacji strukturalnej wybranych materiałów węglowych oraz tlenkowych oraz określenie ich właściwości katalitycznych w reakcji utleniającego odwodornienia etylobenzenu (ODH) do styrenu. Praca liczy 190 stron i zawiera wszystkie rozdziały i elementy typowe dla rozpraw doktorskich we właściwych proporcjach. Dodatkowo, na 14 stronach doktorant przedstawił swój, znaczący jak na tak wczesny etap pracy, dorobek naukowy.

W części literaturowej zawarte są ogólne wiadomości na temat ogromnego znaczenia przemysłowego winylobenzenu, metod jego produkcji z uwypukleniem reakcji ODH, jako obiecującej alternatywy obecnie stosowanych metod, testowanych katalizatorów reakcji ODH ze szczególnym uwzględnieniem katalizatorów węglowych oraz tlenkowych układów wanadowo-magnezowych. W ostatnim rozdziale części literaturowej doktorant omówił metodę nanoreplikacji strukturalnej, przede wszystkim w kontekście otrzymywania materiałów mezoporowatych typu CMK. Być może, rozdział ten powinien otwierać część literaturową, ponieważ taka kolejność umożliwiłaby wyjaśnienie znaczenia akronimów materiałów mezoporowatych (np. CMK, SBA) pojawiających się w tekście wcześniej (str. 27), niż zostały szczegółowo omówione w pracy (str. 31-35).

Część literaturowa została opracowana starannie, oparta jest na aktualnej literaturze, zawiera elementy dyskusji naukowej i stanowi więc bardzo dobre wprowadzenie do badań doktoranta, opisanych w kolejnych rozdziałach. Po bardzo szczegółowo przedstawionym celu i zakresie pracy zaprezentowane są wyniki badań własnych. W pierwszej kolejności opisane są wyniki badań nad syntezą i charakterystyką fizykochemiczną replik węglowych. Doktorant wstępnie zsyntetyzował materiały zeolitowe (MCM-48, SBA-15 oraz SBA-16) – szablony replik typu CMK-1, CMK-3 oraz CMK-6. Następnie otrzymał repliki, wykorzystując dwa sposoby wprowadzania zróżnicowanych prekursorów węgla do struktury szablonów krzemionkowych: - opracowaną w macierzystym Zespole Technologii Organicznej UJ metodą polikondensacji rozpuszczalnikowo-strącaniowej alkoholu furfurylowego oraz klasyczną metodą suchej impregnacji wodnym roztworem sacharozy. W odniesieniu do CMK-1 i CMK-6 metoda polikondensacji alkoholu furfurylowego została zastosowana po raz pierwszy. Otrzymane materiały zostały szczegółowo scharakteryzowane pod kątem ich właściwości strukturalnych (XRD), teksturalnych (niskotemperaturowa sorpcja N₂) oraz morfologicznych (TEM). Szczegółowe i bardzo dobrze zaplanowane badania, m.in. wpływu temperatury karbonizacji na właściwości strukturalne otrzymanych replik, zróżnicowanych oddziaływań prekursorów z powierzchniowymi grupami hydroksylowymi krzemionki, a także mechanizmu tworzenia się polialkoholu furfurylowego w porach umożliwiły wyciągnięcie szeregu ważnych wniosków odnośnie korzyści ale jednocześnie ograniczeń stosowania metody polikondensacji, wynikających ze zróżnicowanych właściwości przestrzennych matrycy krzemionkowej. Okazało się, że metodę tę można z sukcesem zastosować do syntezy repliki CMK-1, natomiast w odniesieniu do CMK-6 jest nieprzydatna. Oparte na wynikach pracy rozważania autora, dotyczące oceny stosowalności metody polikondensacji

rozpuszczalnikowo-strąceniowej mogą być pomocne w określaniu strategii i wyboru odpowiedniej metody syntezy innych replik węglowych typu CMK.

Przedmiotem badań katalitycznych było porównanie właściwości replik węglowych CMK-1 i CMK-3, otrzymanych obiema metodami. Badane katalizatory wykazywały stosunkowo wysoką początkową konwersję etylobenzenu (od kilkunastu do trzydziestu kilku procent) w zależności od zastosowanej repliki węglowej, metody wprowadzania prekursora węgla i temperatury karbonizacji. Selektywność do winylobenzenu była bardzo wysoka dla wszystkich katalizatorów. Ogólnie bardziej aktywne okazały się repliki CMK-1 otrzymane metodą suchej impregnacji wodnym roztworem sacharozy. Konwersja etylobenzenu maleje wykładniczo w funkcji czasu trwania reakcji, osiągając w miarę stabilny poziom po ok. 400 min. Najbardziej interesującym elementem dyskusji wyników katalitycznych jest powiązanie wyższej, w porównaniu z CMK-3, aktywności katalitycznej repliki CMK-1 ze zróżnicowaną dla obu diskutowanych materiałów strukturą i orientacją przestrzenną porów.

Lektura tej części pracy nasuwa kilka uwag:

- stężenie powierzchniowych grup karbonylowych lub chinonowych określono na podstawie oznaczenia stężenia CO powstałego w wyniku rozkładu tych grup. Był to więc proces temperaturowo-programowanej dekompozycji a nie desorpcji,
- wyciąganie jakichkolwiek wniosków (w tym przypadku dotyczących wpływu odkładania się depozytu węglowego na selektywność do styrenu) na podstawie bardzo małych (dla większości próbek < 1%) różnic selektywności jest nieracjonalne,
- badanie depozytu węglowego na katalizatorach węglowych jest zadaniem bardzo trudnym. Autor podjął interesującą próbę rozwiązania tego problemu. W jaki sposób określone były zmiany masy katalizatorów przedstawione na rys. 3-41?
- pomimo, że po 400 min prowadzenia reakcji konwersja etylobenzenu ulega stabilizacji, interesujące byłoby przeprowadzenie choćby kilku testów aktywności w dłuższym czasie, w celu sprawdzenia, czy katalizatory nie ulegają dalszej deaktywacji.

Kolejnym zamierzeniem badawczym autora była synteza uporządkowanej, mezoporowatej struktury MgO z wykorzystaniem otrzymanych wcześniej replik węglowych CMK-1 i CMK-3, jako szablonów, w oparciu o metodę opisaną w literaturze. Choć próby otrzymania MgO metodą nanoreplikacji nie powiodły się, badania autora, zmierzające do

przewycięzenia niepowodzenia zasługują na uznanie. Autor wykorzystał różne sposoby modyfikacji syntezy, przedstawione szczegółowo na rysunku 3-48. Wykazał niezwykłą docieklivość, próbując wyjaśnić przyczyny nieudanych syntez. W rezultacie doszedł do wniosku, że prawdopodobnym powodem niepowodzenia były reakcje utleniania szkieletu węglowego szablonu przez silnie utleniające destrukty prekursora $\text{MgO} - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, w szczególności NO_x i O_2 .

Badania teksturalne otrzymanych próbek MgO dowiodły, że posiadają one znacznie rozwiniętą powierzchnię właściwą ($160\text{-}225 \text{ m}^2/\text{g}$) a ponadto zawierają domeny o częściowo uporządkowanej strukturze. Stanowiły więc obiecujący materiał jako nośnik tlenkowych katalizatorów wanadowych. Autor otrzymał znaczną liczbę katalizatorów o zawartości wanadu 2-30% mas. Po wstępnej selekcji, opartej głównie na testach katalitycznych, do dalszych badań, jako optymalne, wybrał katalizatory na nośniku uzyskanym w procesie syntezy z udziałem repliki węglowej CMK-3, kalcynowane po naniesieniu wanadu w temperaturze $550 \text{ }^\circ\text{C}$. Wybrane katalizatory zostały bardzo starannie scharakteryzowane z wykorzystaniem metod XRF, XRD, TPR_{H_2} , UV-Vis oraz XPS.

Przeprowadzone w temperaturze $550 \text{ }^\circ\text{C}$ testy katalityczne wykazały, że konwersja etylobenzenu zmienia się w granicach 40-64 %, zaś selektywność do styrenu 76-87 %. W porównaniu z danymi literaturowymi konwersja jest zbliżona, natomiast selektywność nieco niższa. Niewątpliwym osiągnięciem doktoranta jest, udokumentowane wynikami, powiązanie optymalnych właściwości katalitycznych katalizatora o zawartości wanadu 10 % mas. z występowaniem na powierzchni izolowanych form VO_4 oraz wykazanie synergii pomiędzy aktywną fazą wanadową a nośnikiem MgO . Przeprowadzone testy regeneracji, polegające na cyklicznym (co 2,5 godz.) utlenianiu powietrzem (przez 30 min.) tworzącego się depozytu węglowego potwierdziły, że w takich warunkach ulega on całkowitemu wypaleniu. Szkoda jednak, że doktorant nie przeprowadził testów aktywności katalizatorów w dłuższym czasie.

Praca napisana jest poprawnym językiem, znamionującym duże zaangażowanie autora w wykonywane badania i ich opis. Usterki językowe są nieliczne; z obowiązku recenzenta podaję kilka dostrzeżonych błędów lub niefortunnych sformułowań:

str. 14 – *nieodwracalne formowanie się KOH*

str. 27 – *mezoporowate materiały węglowe w roli katalizatorów*

str. 40 – *wytworzona standardowym podejściem replika*

str. 113 – *celem wyeliminowania*

W kilku miejscach zamiast *liczba* stosowany jest wyraz *ilość*, np. str 132 - *duża ilość katalizatorów*. Nie jestem również zwolennikiem zapożyczonych z innych języków konstrukcji składniowych, np.: „*Najważniejszym wydaje się być ten związany z naturą chemiczną*”. Niezbyt fortunny jest również umieszczenie opisów przeprowadzonych syntez oraz metodyki na końcu pracy, nie ułatwiające lektury pracy.

Przedstawione uwagi nie mają wpływu na ogólnie wysoce pozytywną ocenę rozprawy. Pan mgr Sebastian Jarczewski przedstawił rozprawę doktorską na bardzo dobrym poziomie naukowym. Za największe osiągnięcie uznaję przeprowadzenie (w dwóch przypadkach po raz pierwszy z zastosowaniem metody polikondensacji alkoholu furfurylowego) trudnych syntez replik węglowych typu CMK ich szczegółową i wnikliwą charakteryzację oraz udowodnienie, że otrzymane materiały mają potencjalne znaczenie jako katalizatory utleniającego odwodornienie etylobenzenu do styrenu.

Na szczególne podkreślenie zasługują następujące umiejętności doktoranta:

- właściwego wykorzystania w badaniach wielu trudnych metod instrumentalnych,
- trafnej i wyważonej interpretacji i dyskusji uzyskanych rezultatów, na tle literatury światowej,

przekonującego i jasnego opisu wyników pracy.

Stwierdzam więc, że rozprawa spełnia bez zastrzeżeń wszelkie wymagania, stawiane pracom doktorskim przez ustawę z dnia 14 marca 2003 r. (Dz.U. nr 65 poz. 595 z późniejszymi zmianami) o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki i z przekonaniem wnoszę do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego o jej przyjęcie i dopuszczenie Pana mgr inż. Sebastiana Jarczewskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

