



UNIwersytet
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Prof. dr hab. Lucjan Chmielarz
Wydział Chemii
Uniwersytet Jagielloński w Krakowie

Recenzja Pracy Doktorskiej
Pani mgr Aleksandry Kirpszy

pt.

Wydział Chemii

**Kinetyka i mechanizm dehydratacji izopropanolu
na katalizatorach typu heteropolikwas-nośnik**

Pani mgr Aleksandra Kirpsza przygotowała swoją rozprawę doktorską w Instytucie Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera Polskiej Akademii Nauk w Krakowie. Praca doktorska została wykonana pod opieką promotorską Pani dr hab. inż. Anny Micek-Ilnickiej.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska podejmuje ważny problem rozpoznania kinetyki i mechanizmu procesu katalitycznej dehydratacji izopropanolu w obecności heteropolikwasów naniesionych na wybrane wysokopowierzchniowe nośniki. Tematyka rozprawy doktorskiej obejmuje zatem elementy projektowania i otrzymywania układów katalitycznych wraz z weryfikacją ich własności fizykochemicznych, badania katalityczne obejmujące określenie kinetyki reakcji dehydratacji izopropanolu przebiegającej w obecności katalizatorów typu heteropolikwas-nośnik oraz badania mechanizmów tej reakcji. Uważam, że podjęta tematyka badawcza jest bardzo istotna ze względu na poszerzenie wiedzy w zakresie własności katalitycznych heteropolikwasów oraz ważnej grupy procesów dehydratacji alkoholi. Heteropolikwasy, zaliczane do grupy polioksymetalanów, ze względu na swoje unikalne własności fizykochemiczne, a w szczególności własności kwasowe, są już od kilku dekad badane pod kątem ich potencjalnych zastosowań w katalizie. Pomimo dość znacznego zainteresowania tą grupą związków chemicznych wydaje się, że nadal ich ogromny potencjał aplikacyjny w tym obszarze nie został w pełni wykorzystany. Dlatego uważam podjęcie badań w tym zakresie za w pełni uzasadnione. Własności katalityczne układów katalitycznych zawierających heteropolikwasy były

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



UNIwersytet
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Wydział Chemii

weryfikowane w procesie dehydratacji izopropanolu. Oczywiście, jak Autorka Rozprawy Doktorskiej pisze w *Części literaturowej*, konwersja alkoholu izopropylowego, podobnie jak konwersja alkoholu metylowego i etylowego może być stosowana jako reakcja testowa do badań właściwości kwasowo-zasadowych i redukująco-utleniających stałych katalizatorów. Dlatego wspomniane powyżej reakcje stanowią doskonałe narzędzie w badaniach układów katalitycznych. Należy jednak zaznaczyć, że reakcje dehydratacji alkoholi, w szczególności metanolu i etanolu są bardzo ważną ścieżką ich konwersji do eteru dimetylowego i eteru dietylowego, które stanowią proekologiczne dodatki do paliw płynnych. Dlatego aspekt aplikacyjny procesów dehydratacji alkoholi jest również bardzo istotny. Biorąc pod uwagę przedstawione powyżej argumenty stwierdzam, że tematyka badań naukowych podjętych przez panią mgr Aleksandrę Kirpszę wpisuje się w aktualne nurty badawcze i odnosi się do istotnych problemów naukowych.

Przedstawiona do recenzji Praca Doktorska ma klasyczny układ, składający się z krótkiego *Wstępu*, *Części literaturowej*, a następnie *Części eksperymentalnej*, w której zostały zaprezentowane stosowane procedury badawcze. Kolejne trzy rozdziały Rozprawy Doktorskiej prezentują wyniki badań charakterystycznych katalizatorów, wyniki badań katalitycznych oraz badań mechanizmów reakcji. Rozprawę Doktorską zamyka krótkie podsumowanie, spis rysunków i tabel, bibliografia oraz streszczenia w języku polskim i angielskim.

Cel Rozprawy Doktorskiej został przez panią mgr Aleksandrę Kirpszę zdefiniowany już we *Wstępie* i jest nim rozpoznanie wpływu rodzaju heteropolikwasu, jego zawartości w katalizatorze nośnikowym, rodzaju nośnika i techniki nanoszenia heteropolikwasu na nośnik na aktywność katalityczną układów heteropolikwas-nośnik w reakcji dehydratacji 2-propanolu. Ponadto, Doktorantka podjęła się sformułowania równań kinetycznych opisujących tę reakcję oraz rozpoznania jej możliwych mechanizmów.

W *Części literaturowej* Pani Aleksandra Kirpsza skoncentrowała się na dwóch zagadnieniach odnoszących się do syntezy, budowy oraz własności wybranych heteropolikwasów, jak również do reakcji konwersji alkoholu izopropylowego. Uważam, że zarówno dobór zagadnień opisanych w tej części, jak i sposób ich prezentacji stanowi doskonałe wprowadzenie do tematyki Rozprawy Doktorskiej oraz w pełni przygotowuje Czytelnika do dalszej jej lektury. Na szczególne podkreślenie zasługuje bardzo dobry dobór cytowanych w tej części pozycji literaturowych, wśród których znajdują się zarówno pozycje należące do kanonu tej tematyki naukowej, jak również najnowsze pozycje literaturowe. Pozwolę sobie jednak zwrócić uwagę na

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



pewne niekonsekwencje w stosowaniu jednostek w tym rozdziale. Doktorantka używa, jako wymiaru długości, zarówno Å , jak i nm . Podobnie nie ma konsekwencji w jednolitym stosowaniu jednostek ciśnienia. Oczywiście uwaga ta ma jedynie znaczenie marginalne i nie obniża mojej wysokiej oceny tej części Rozprawy Doktorskiej.

W kolejnym rozdziale Doktorantka w sposób zwięzły zaprezentowała procedury stosowane do otrzymania katalizatorów, techniki eksperymentalne stosowane w badaniach charakterystycznych oraz testach katalitycznych i badaniach mechanizmu reakcji. Jako składników aktywnych katalitycznie użyto dwóch heteropolikwasów – komercyjnego heteropolikwasu dodekawolframofosforowego typu Keggina ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) oraz, zsyntezowanego przez Doktorantkę, heteropolikwasu oktadekawolframofosforowego typu Wells-Dawsona ($\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$). Jako nośniki katalityczne zastosowano komercyjny tlenek krzemu(IV), tlenek tytanu(IV) – P25, nanorurki węglowe oraz, przygotowany przez Doktorantkę, tlenek cyrkonu(IV) o podwyższonej powierzchni właściwej. Heteropolikwasy zostały wprowadzone na powierzchnię nośników dwiema metodami – metodą impregnacyjną oraz metodą hydrotermalną. Doktorantka, uzyskane w ten sposób próbki, poddała badaniom charakterystycznym pod względem: struktury (XRD, FT-IR, RS), parametrów i własności teksturalnych (niskotemperaturowa sorpcja azotu) oraz morfologii próbek (SEM). Ze względu na istotną rolę centrów kwasowych w reakcji dehydratacji izopropanolu pewien niedosyt stanowi brak metod stosowanych do badań powierzchniowej kwasowości próbek. Badania katalityczne zostały przeprowadzone w układzie reaktora przepływowego z chromatograficzną analizą postępu reakcji. Z kolei badania z zastosowaniem metody FT-IR były stosowane do rozpoznania mechanizmu reakcji dehydratacji izopropanolu. Ten rozdział Rozprawy Doktorskiej został przygotowany w sposób bardzo zwięzły, ale zarazem staranny i przejrzysty. Mam natomiast pytanie odnoszące się do zawartości heteropolikwasów w katalizatorach zestawionych w tabeli 8 (str. 62-63). Czy odnoszą się one do zakładanych teoretycznie zawartości heteropolikwasów w katalizatorach, czy też są to wartości rzeczywiste uzyskane na podstawie analizy chemicznej próbek?

W kolejnych trzech rozdziałach Doktorantka zaprezentowała i omówiła wyniki swoich prac badawczych. W pierwszym z nich przedstawiła wynik badań charakterystycznych katalizatorów, skupiających się głównie na ich analizie strukturalnej, oddziaływaniach heteropolikwasów z powierzchnią nośników, morfologią próbek oraz powierzchniową dystrybucją osadzonych na nośnikach heteropolikwasów. Wszystkie te zagadnienia są ważne z punktu

Wydział Chemii

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



widzenia zrozumienia zarówno aktywującego wpływu nośników na katalityczne działanie heteropolikwasów, jak i możliwych mechanizmów reakcji.

W kolejnym rozdziale pani mgr Aleksandra Kirpsza zaprezentowała wyniki badań katalitycznych, które zostały przeprowadzone w reżimie reaktora różniczkowego. Jest to w pełni zrozumiałe i uzasadnione w przypadku badań ukierunkowanych na określenie równań i parametrów kinetycznych dla reakcji dehydratacji izopropanolu. Badania katalityczne zostały przeprowadzone zarówno w warunkach politermicznych (60-120°C), jak i izotermicznych (80°C). Na podstawie tych badań określono postaci równania kinetycznego oraz rzędu reakcji, wartość stałych szybkości i pozornych energii aktywacji reakcji przebiegających w obecności czystych heteropolikwasów oraz uzyskanych na ich bazie katalizatorów nośnikowych. Jak wykazały wyniki badań przeprowadzonych przez Doktorantkę szybkość dehydratacji izopropanolu wzrasta wraz ze zwiększającym się ciśnieniem parcyjnym tego alkoholu. W przypadku reakcji prowadzonej w obecności czystych heteropolikwasów rząd reakcji względem ciśnienia alkoholu izopropylowego jest zbliżony do 1. Dla heteropolikwasu dodekawolframofosforowego osadzonego na nośnikach szybkość reakcji była niezależna od ciśnienia alkoholu, co sugeruje zerowy rząd reakcji. Z kolei w przypadku katalizatorów nośnikowych zawierających heteropolikwas oktadekawolframofosforowy rząd reakcji dehydratacji izopropanolu zawiera się w przedziale od 0.3 do 0.9. Heteropolikwas oktadekawolframofosforowy zarówno w formie czystej, jak i osadzony na nośnikach wykazywał większą aktywność katalityczną niż heteropolikwas dodekawolframofosforowy i katalizatory nośnikowe uzyskane na jego bazie. Niezwykle istotnym wnioskiem tej części prac badawczych było wykazanie aktywującego wpływu osadzenia heteropolikwasu dodekawolframofosforowego na wszystkich przebadanych nośnikach oraz podobnego efektu dla heteropolikwasu oktadekawolframofosforowego na nośnikach $\text{SiO}_2(\text{IV})$ oraz $\text{TiO}_2(\text{IV})$. Ponadto, wykazano zależności pomiędzy zawartością heteropolikwasu w katalizatorze, a jego aktywnością katalityczną. Na tej podstawie zaproponowano, w grupie przebadanych próbek, katalizator o najbardziej obiecujących własnościach.

Ostatni etap prac eksperymentalnych dotyczył rozpoznania możliwych mechanizmów reakcji dehydratacji alkoholu izopropylowego w obecności badanych układów katalitycznych. Głównym narzędziem badawczym zastosowanym w tych badaniach była spektroskopia FT-IR pozwalająca na ciągłą analizę składu fazy gazowej przy zmieniającej się temperaturze reakcji. Na podstawie tych badań pani mgr Aleksandra Kirpsza wykazała, że propylen

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



powstaje głównie w wyniku dehydrogenacji eteru diizopropylowego (równanie 4.9). Druga ścieżka reakcji prowadząca do propylenu, prawdopodobnie o mniejszym znaczeniu, przebiega poprzez dehydratację jonu propoksoniowego, $(C_3H_7OH)H^+$. Doktorantka zaproponowała mechanizmy oddziaływania alkoholu izopropylowego z heteropolikwasami, co stanowi uszczegółowienie zaproponowanych mechanizmów reakcji.

Zaprezentowane powyżej rozdziały Rozprawy Doktorskiej odnoszące się do prezentacji i analizy uzyskanych wyników badawczych zostały przygotowane w sposób bardzo staranny i przejrzysty. Doktorantka odnosi wyniki swoich prac badawczych do rezultatów literaturowych, pokazując tym samym swój wkład w rozwój tej tematyki badawczej oraz tłumaczy rozbieżności w wynikach badań i ich interpretacji. To świadczy o dużej dojrzałości naukowej Doktorantki. Zaproponowane przez panią mgr Aleksandrę Kirpszę hipotezy badawcze są zweryfikowane przeprowadzonymi przez nią badaniami, a wnioski końcowe świadczą o jej bardzo dobrej znajomości tematyki objętej realizowaną Rozprawą Doktorską. Pomimo, mojej zdecydowanie pozytywnej oceny tej części Rozprawy Doktorskiej chciałbym skierować do Doktorantki kilka pytań i uwag:

- Czy wykonano badania nośnika $TiO_2(IV)$ i katalizatorów nośnikowych uzyskanych na jego bazie metodą spektroskopii Ramanowskiej w celu identyfikacji składu fazowego próbek. Użyty przez Doktorantkę nośnik P-25 najprawdopodobniej zawiera w swoim składzie zarówno anataz, jak i rutil. Czy rodzaj fazy $TiO_2(IV)$ może wpływać na aktywację katalityczną osadzonych na nim heteropolikwasów?
- Czym można wytłumaczyć „niedomknięte” pętle histerezy na izotermach zaprezentowanych na rysunkach 52 i 53?
- Czy rzeczywiście można zaniedbać aktywność katalityczną nośników w badanej reakcji? W szczególności odnosi się to do nośników $TiO_2(IV)$ oraz $ZrO_2(IV)$, które prawdopodobnie również wykazują obecność centrów kwasowych.

Przedstawione powyżej pytania wynikają jedynie z ciekawości Recenzenta i mogą zostać potraktowane jako inspiracja od dalszej dyskusji zaprezentowanych przez Doktorantkę wyników badawczych.

Rozprawę Doktorską zamyka *Podsumowanie*, spis rysunków i tabel, bardzo obszerna *Bibliografia* (236 pozycji), oraz streszczenia w języku polskim i angielskim.

Jak już powyżej wspominałem, wysoko oceniam poziom naukowy poszczególnych części przedstawionej do recenzji Rozprawy Doktorskiej, dlatego również jej końcowa, całościowa ocena jest zdecydowanie pozytywna.



UNIwersytet
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Wydział Chemii

Badania naukowe zostały przeprowadzone z dużym rozmachem i odnosiły się do ważnych zagadnień, dotychczas nieopisanych lub jedynie jedynie częściowo opisanych w literaturze naukowej, co jednoznacznie świadczy o ich innowacyjnym charakterze. Do najważniejszych osiągnięć badawczych zaliczam wykazanie wpływu i roli nośników na właściwości katalityczne heteropolikwasów (w szczególności ich aktywującej roli), sformułowanie równań kinetycznych dla procesu dehydratacji izopropanolu dla czystych heteropolikwasów i katalizatorów nośnikowych (w szczególności wykazanie zmiany rzędu reakcji po osadzeniu heteropolikwasów na nośnikach), wykazanie zależności pomiędzy zawartością osadzonego na nośnikach heteropolikwasu, a jego aktywnością katalityczną, jak również zaproponowanie możliwych ścieżek konwersji alkoholu izopropylowego do propylenu.

Analiza i interpretacja wyników badań, jak również ich dyskusja w odniesieniu do doniesień literaturowych i trafność proponowanych hipotez badawczych świadczy o dużej dojrzałości naukowej doktorantki i gotowości do podjęcia wyzwań badawczych.

Podsumowując, uważam, że rozprawa doktorska przygotowana przez panią mgr Aleksandrę Kirpszę całkowicie spełnia ustawowe i zwyczajowe wymogi stawiane doktorantom (art. 16 i 17 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2003 r. Nr 65 poz. 595 ze zm. Dz. U. z 2005 r. Nr 165 poz. 1365) i stawiam wniosek o dopuszczenie Pani mgr Aleksandry Kirpszy do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Kraków, 17 kwietnia 2020 r.

prof. dr hab. Lucjan Chmielarz

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl