



AGH

AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki
KATEDRA CHEMII NIEORGANICZNEJ
Prof. zw. dr hab. inż. Marta Radecka

Kraków 02.05.2020

RECENZJA

Rozprawy doktorskiej mgr Aleksandry Kirpszy pt. "Kinetyka i mechanizm dehydratacji izopropanolu na katalizatorach typu heteropolikwas-nośnik"

W grupie tlenków metali można wyróżnić polioksoetalany (POM), które oferują szeroki zakres struktur i interesujące właściwości. Najczęściej badanymi materiałami POM są heteropolikwasy (HPA), które klasyfikuje się w oparciu o symetryczny „macierzysty” polianion, w tym struktury Keggina czy Wells-Dawsona. Możliwość zastosowania heteropolikwasów w obszarze katalizy wynika z wysokiej mocy kwasowej jak również zdolności redoks, co predysponuje te materiały do użycia jako katalizatory dwufunkcyjne. Istotny jest również aspekt ekonomiczny i ekologiczny, ponieważ większość polioksoetalanów jest niedroga i przyjazna środowisku. Ponadto heteropolikwasy wykazują aktywność fotokatalityczną zarówno w układach homo- jak i heterogenicznych co w połączeniu z półprzewodnikowymi tlenkami metali jako nanośnikami poprawia właściwości katalityczne.

Czyste heteropolikwasy typu Keggina i Wells-Dawsona charakteryzują się bardzo małą powierzchnią właściwą (ok. $5\text{m}^2/\text{g}$), niską porowatością i stabilnością termiczną co znacznie utrudnia ich zastosowanie jako katalizatory heterogeniczne. Proponuję się więc dyspersję heteropolikwasów na nośniku o dużym rozwinięciu powierzchni, który nie będzie jednak zmieniał ich struktury. Strategia taka ma na celu osiągnięcie jak najlepszych właściwości katalitycznych to jest wysoką aktywność, selektywność i stabilność. W literaturze prezentowane są jednak również wyniki badań wskazujące na możliwość występowania oddziaływania nośnika z HPA, które może być zdeterminowane właściwościami fizykochemicznymi i mikrostrukturalnymi nośnika.

Praca doktorska Pani mgr Aleksandry Kirpszy zatytułowana "Kinetyka i mechanizm dehydratacji izopropanolu na katalizatorach typu heteropolikwas-nośnik" bardzo dobrze wpisuje się w trend badań w tym obszarze tematycznym.

Rozprawa doktorska Pani mgr A. Kirpszy zrealizowana została w Instytucie Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera, Polskiej Akademii Nauk w Krakowie pod kierunkiem dr hab. inż. Anny Micek-Ilnickej.

Przedmiotem pracy są katalizatory nośnikowe; faza aktywna to heteropolikwasy o strukturze Keggina/Wells-Dawsona, natomiast funkcję nośnika pełniły tlenki metali (SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2) oraz nanorurki węglowe. Celem pracy było określenie wpływu rodzaju heteropolikwasu oraz nośnika na aktywność katalityczną badanych układów w reakcji dehydratacji 2-propanolu. Katalizatory, dla których przeprowadzono testy katalityczne, zaproponowano równania kinetycznych szybkości dehydratacji izopropanolu oraz pozorną energię aktywacji dla tej reakcji, różniły się rodzajem nośnika, zawartością heteropolikwasu oraz techniką jego nanoszenia. Mechanizm reakcji odwadniania alkoholu z udziałem katalizatora opisano w oparciu o badania *in-situ* reagentów reakcji metodą spektroskopii w podczerwieni oraz przy zastosowaniu chromatografii gazowej.

Rozprawa posiada typowy układ i składa się z pięciu rozdziałów, poprzedzonych wstępem i wykazem skrótów. Całość pracy kończy podsumowanie wraz ze spisem rysunków, tabel oraz bibliografią. W tej części zamieszczono również streszczenie dysertacji w języku polskim i angielskim. W rozdziale II (część literaturowa) omówiona zostały budowa i otrzymywanie heteropolikwasów o strukturze typu Keggina i Wells-Dawsona, własności strukturalne i kwasowe heteropolikwasów, typy reakcji katalitycznych z ich udziałem oraz reakcja konwersji alkoholu izopropylowego. Część literaturowa świadczy o rozległej wiedzy Doktorantki w zakresie podjętego tematu badań. Zaprezentowane zostały zarówno wiadomości podręcznikowe, na poziomie akademickim, jak i szczegółowe dane dotyczące badanych materiałów i zjawisk, których źródłem są publikacje w renomowanych czasopismach. Rozdział III (część eksperymentalna) Autorka rozpoczyna od opisu metod charakterystyki katalizatorów a następnie omawia aparaturę katalityczną i sposób otrzymania/preparatyki katalizatorów. Opisy są jasne, precyzyjne i nie pozostawiają najmniejszych wątpliwości, że Pani mgr Aleksandra Kirpsza doskonale opanowała warsztat badawczy. Rozdział ten jest pomocny w zrozumieniu dalszych działań Doktorantki. Wyniki badań własnych wraz z ich analizą zawarto w rozdziałach IV-VI dysertacji. Autorka omawia własności fizykochemiczne nośników i katalizatorów, testy katalityczne oraz mechanizm dehydratacji 2-propanolu. Rozdział VII to podsumowanie.

Obiektami badań są złożone katalizatory, gdzie fazą aktywną jest heteropolikwas dodekawolframofosforowy typu Keggina $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (HPW) lub kwas oktadekawolframodifosforowy typu Wells-Dawsona $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ (HP2W). Jako materiały nośnikowe o dużej powierzchni właściwej ($50\text{-}517\text{ m}^2/\text{g}$) użyto tlenki metali: SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 oraz wielościenne nanorurki węglowe CNT. Doktorantka zarówno w przypadku fazy aktywnej jak i nośnika zastosowała preparaty komercyjne jak i syntezowane w ramach tej pracy. Katalizatory otrzymano poprzez pokrycie powierzchni nośnika heteropolikwasem HPW w ilości jednej monowarstwy metodą impregnacji i hydrotermalną. W przypadku kwasu typu Wells-Dawsona nośnik pokryto tylko poprzez impregnację. Dodatkowo dla dwóch nośników tj SiO_2 oraz CNT za pomocą metody mokrej impregnacji naniesiono taką ilość

kwasów HPW i HP2W, która odpowiada pół-monowarstwowemu pokryciu. Całkowita liczba otrzymanych do badań katalizatorów wynosiła 17. Własności fizykochemiczne nośników i katalizatorów określono w oparciu o klasyczne metody badawcze. W pierwszej kolejności dyskutowana jest struktura krystaliczna (XRD, spektroskopia w podczerwieni oraz Ramana). W dalszej części morfologia oraz rozkład pierwiastków (SEM) oraz badania powierzchni właściwej i porowatości (BET) zarówno nośników jak i katalizatorów. Analiza uzyskanych wyników została podsumowana na końcu tego rozdziału. Niezależnie od metody pokrywania, powierzchnia właściwa S_{BET} katalizatorów nośnikowych jest większa niż powierzchnia właściwa zastosowanych heteropolikwasów. We wszystkich przypadkach powierzchnia S_{BET} katalizatora nośnikowego jest niższa od powierzchni właściwej nośnika ale znacznie wyższa od S_{BET} kwasu HPW czy HP2W. Co bardzo istotne z punktu widzenia „pracy katalizatora” struktura heteropolikwasów została zachowana a katalizatory HPK-nośnik są materiałami mezoporowatymi.

Rozdział 5 zatytułowany „Testy katalityczne” rozpoczyna się od opisu doboru masy katalizatora do testów. Następnie zaprezentowane są wyniki aktywności katalitycznej heteropolikwasów w reakcji dehydratacji 2-propanolu w fazie gazowej oraz testy stabilności katalitycznej kwasów w konwersji alkoholu. Parametry charakteryzujące katalizatory (wyrażone w procentach) to konwersja 2-propanolu X_{IPA} , selektywność do propylenu $C_3 Sel_{C_3}$ oraz do eteru dizopropylowego $DIPE Sel_{DIPE}$. Analiza tych badań pokazuje, że katalizatory w formie kwasów są stabilne o wyższej selektywności do C_3 niż DIPE. Konwersja 2-propanolu na HP2W jest dwukrotnie wyższa w stosunku do katalizatora HPW. W dalszej części tego rozdziału Autorka prezentuje wyniki testów stabilności katalitycznej katalizatorów z SiO_2 jako nośnikiem. Układy te są stabilne i charakteryzują się wyższą konwersją alkoholu w prówaniu z kwasami. Równania kinetyczne szybkości dehydratacji alkoholu dla katalizatorów w formie kwasów oraz kwas-nośnik wyznaczono w oparciu o izotermiczne testy katalityczne reakcji dehydratacji 2-propanolu. Z powodu niemonotonicznego charakteru zmian szybkości konwersji alkoholu w zakresie ciśnień cząstkowych alkoholu 4-14 kPa dla HPW i HP2W ograniczony został zakres wyznaczania parametrów równania kinetycznego do ciśnień cząstkowych alkoholu od 4 do 7kPa w przeciwieństwie do katalizatorów nośnikowych, gdzie zakres ciśnień w większości przypadków wynosił 6-14 kPa. Następny etap prac eksperymentalnych miał na celu wyznaczenie pozornej energii aktywacji reakcji odwadniania alkoholu zarówno dla katalizatorów w formie heteropolikwasów (HPW, HP2W) jak i HPA-nośnik, co wymagało informacji o zależności stałej szybkości reakcji od temperatury. Autorka pracy wyznaczyła energie aktywacji w oparciu o analizę zależności szybkości reakcji (przy stałym ciśnieniu cząstkowym alkoholu) od temperatury (60-90°C) w układzie Arrheniusa. Tak jak w przypadku rozdziału 4 w tej części pracy również zamieszczono podsumowanie. W przypadku reakcji dehydratacji 2-propanolu z katalizatorami na bazie kwasów rząd reakcji wynosi 1, a heteropolikwas HP2W wykazuje wyższą aktywność w odniesieniu do izopropanolu, stosunek stałych szybkości $k_{HPW2}/k_{HPW}=3.62$. Katalizatory kwas-nośnik charakteryzują się wyższą aktywnością katalityczną od czystych heteropolokwasów. Obniżenie zaobserwowano tylko dla katalizatorów, gdzie na nośniki SiO_2 oraz CNT metodą impregnacji naniesiono monowarstwę kwasu typu Wells-Dawsona (HP2W). Wartości pozornej energii aktywacji badanej reakcji

przy zastosowaniu katalizatorów nośnikowych są niższe od energii aktywacji uzyskanej dla katalizatorów tylko w postaci to heteropolikwasów.

Przebieg katalitycznej reakcji dehydratacji 2-propanolu monitorowano *in-situ* rejestrując widma IR fazy gazowej nad katalizatorem 1,0HPW/SiO₂-I w zakresie temperatur 25-150 °C). Analiza charakterystycznych pasm na widmach IR uzyskanych w różnych temperaturach (etapach reakcji) w porównaniu z widmami alkoholu izopropylowego jak również ewentualnych produktów reakcji tj. eteru dizopropylowego (DIPE), propylenu (C3) i acetonu (Ac) stała się podstawową zaproponowania mechanizmu dehydratacji 2-propanolu. Wyniki testów katalitycznych z użyciem chromatografu gazowego potwierdziły, że powyżej 90°C eter DIPE ulega rozkładowi z utworzeniem propylenu. Doktorantka zaproponowała mechanizm dehydratacji 2-propanolu z udziałem katalizatora heteropolikwas-nośnik, wskazując, że powstanie produktów reakcji, propylenu C3 oraz eteru DIPE związane jest z tworzeniem produktu pośredniego w postaci jonów propoksyliowych .

Rozprawa kończy się wnioskami zawartymi w rozdziale VII. Autorka wyodrębniła 16 głównych wniosków podsumowujących wyniki przeprowadzonych badań. Za najważniejsze osiągnięcie uważam zaproponowanie mechanizmu dehydratacji izopropanolu z udziałem katalizatorów typu heteropolikwas-nośnik.

Analizując przedstawione w rozprawie informacje i wyniki badań, stwierdzam, że niektóre z nich wymagają ze strony Doktorantki pewnych wyjaśnień:

- Czym kierowano się przy wyborze katalizatora do badania *in-situ* przebiegu reakcji dehydratacji 2-propanolu ?
- Zdaniem Doktorantki „*Osadzanie heteropolikwasów na nośnikach hydrofobowych skutecznie zapobiega dezaktywacji ich centrów kwasowych przez wodę w reakcjach dehydratacji izopropanolu*” (wniosek 8 strona 148). Wniosek ten wynika z analizy wartości energii aktywacji dehydratacji alkoholu na katalizatorach HPW/nośnik dla nośników różniących się kątem zwilżania wody. W tabeli 36 (strona 142) zestawiono literaturowe wartości kątów zwilżania dla zastosowanych nośników, klasyfikując je jako hydrofilowe (SiO₂ – 52°), hydrofobowe (ZrO₂ – 70°, TiO₂-Evonik P25– 80°) oraz super hydrofobowe (CNT – 163°). Z danych literaturowych (np. Superhydrophobic materials and coatings:a review, Rep. Prog. Phys. 78 (2015) 086501 (14pp)) wynika, że charakter hydrofilowy występuje dla kątów zwilżania (0-90°), hydrofobowy (90-150°) a superhydrofobowy dla kątów większych od 150°. Co oznacza, że wszystkie tlenki należałoby zakwalifikować do materiałów hydrofilowych. Dodatkowo tlenek tytanu(IV) P25 firmy Evonik stosowany szeroko jako wzorcowy fotokatalizator ma własności hydrofilowe (kąąt zwilżania ~30 °). Z drugiej strony nośniki o własnościach hydrofilowych powinny umożliwiać lepszą dyspersję heteropolikwasu. Czy zweryfikowano wartości kątów zwilżania stosowanych nośników w celu potwierdzenia wniosku?

Rozprawa napisana jest jasnym i ścisłym językiem. Tekst opracowany jest starannie zarówno pod względem edytorskim jak i merytorycznym. Praca zawiera jednak pewne błędy, niektóre z nich zostały przedstawione poniżej:

- Jednostka szybkości reakcji mol/g/h zamiast mol/(g·h) lub mol·g⁻¹ h⁻¹
- Błędna numeracja rysunków, równań i tabeli w stosunku do opisu w tekście: np. strona 57-Rys.26(7), 103-Rys.67B i 68B, strony 108, 110-Rys.68,71, strona 109-równanie 2.5, strona 119-Tabela 28.
- Strona 128, 144- pomiar energii aktywacji zamiast np. wyznaczenie energii aktywacji

Nie są to jednak błędy poważne i w żadnym razie nie wpływają na całościową ocenę pracy, która w moim przekonaniu jest świadectwem naukowej dojrzałości Autorki. Poziom pracy i wartość naukową uzyskanych wyników oceniam wysoko. Praca została logicznie zaplanowana i konsekwentnie zrealizowana. Doktorantka przeprowadziła obszernie badania fizykochemiczne i opanowała liczne techniki pomiarowe. Praca Pani mgr A. Kirpszy zawiera ogromny materiał doświadczalny, wzbogacający wiedzę na temat możliwości zastosowania heteropolikwasów w katalizatorach typu HPA-nośnik. Dyskusja wyników została przeprowadzona w oparciu systematyczne badania i obejmuje opis zachodzących procesów oraz relacje pomiędzy właściwościami otrzymanych grup katalizatorów a ich aktywnością katalityczną.

Wniosek końcowy

Biorąc pod uwagę wszystkie powyższe przesłanki jestem w pełni przekonana, że rozprawa doktorska mgr Aleksandry Kirpszy spełnia warunki postawione w art.13 ustawy o tytule naukowym i stopniach naukowych z dnia 14 marca 2003 (Dz.U.Nr 65, 595 z późn. zm.) i zwracam się do Rady Naukowej Instytutu Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera, Polskiej Akademii Nauk z wnioskiem o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Małgorzata Rodzicka