



Prof. dr hab. inż. Grażyna Gryglewicz  
Politechnika Wroclawska  
Wydział Chemiczny

Wroclaw, 3.02.2016

### RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Pauliny Rechni  
„Modyfikowane węgle aktywne jako potencjalne katalizatory w procesach  
otrzymywania komponentów paliw silnikowych”

Recenzowana praca doktorska została wykonana na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Mieczysława Kozłowskiego. Temat pracy związany jest z syntezą tlenowych komponentów paliw motorowych, eteru *tert*-amylo-metylowego i estrów metylo-wych kwasów tłuszczowych, w procesach katalizowanych węglem aktywnym modyfikowanym w kierunku nadania mu własności kwasowych lub zasadowych.

Eter *tert*-amylo-metylowy jest podstawowym, cennym komponentem paliw do silników z zapłonem iskrowym dodawanym, głównie w celu podniesienia ich liczby oktanowej. Produkowany jest z metanolu i izopentenu, w procesie katalizowanym silnie kwaśnymi żywicami jonowymiennymi, których istotną wadą jest wysoka cena rynkowa i słaba odporność termiczna (>120°C). Znalezienie innych efektywnych w reakcji eteryfikacji układów katalitycznych, pozbawionych tych wad jest niewątpliwie wyzwaniem. Jednym z obiecujących kierunków poszukiwań są katalizatory węglowe, których dodatkową zaletą jest łatwa utylizacja (kontrolowane spalanie) po czasie eksploatacji.

Z kolei estry metylo-wych kwasów tłuszczowych są dodatkiem do paliw do silników z zapłonem samoczynnym stosowanym ze względów środowiskowych. Standardowo reakcja alkoholizy olejów roślinnych metanolem, prowadząca do uzyskania estrów metylo-wych kwasów tłuszczowych, katalizowana jest roztworem wodorotlenku sodu w metanolu. Literatura jest bogata w doniesienia o próbach wprowadzenia w miejsce roztworu wodorotlenku sodu innych katalizatorów. Szczególna uwaga kierowana jest w stronę układów heterogenicznych z uwagi na możliwości ich wielokrotnego,

powtórnego użycia, a także regeneracji. Analizowane są zarówno katalizatory kwasowe jak i zasadowe. Te ostatnie są zwykle zdecydowanie bardziej efektywne i nie powodują korozji aparatury. W obydwóch przypadkach chodzi o procesy produkcyjne realizowane na świecie w skali wielu mln ton. Z powyższego krótkiego wstępu wynika, że tematyka pracy doktorskiej mgr inż. Pauliny Rechni jest ważna i bardzo aktualna.

Zagadnieniem badawczym podjętym w recenzowanej rozprawie doktorskiej było opracowanie i wytwarzanie węglowych katalizatorów, które mogą znaleźć zastosowanie w reakcjach eteryfikacji i transestryfikacji w syntezie komponentów paliw silnikowych. Celem pracy było otrzymanie i charakterystyka węgla aktywnych o kwasowym i zasadowym charakterze powierzchni oraz określenie ich katalitycznej aktywności w syntezie eteru *tert*-amyloowo-metylowego (TAME) i estrów metylowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego (FAME).

Rozprawa doktorska została zredagowana w sposób klasyczny, obejmuje 220 stron tekstu, włącznie z pokazną bibliografią, która liczy 343 pozycje literaturowe. Są to głównie czasopisma zagraniczne wysoko cenione w zakresie omawianej problematyki, które ukazały się po 2000 roku. Warto podkreślić, że Autorka nie pominęła osiągnięć także polskich uczonych. Historia węgla aktywnego począwszy od starożytności rozpoczyna obszerny przegląd literatury przedstawiony na ponad 50 stronach. W pierwszym zasadniczym rozdziale Autorka omówiła chemiczną budowę i strukturę porowatą węgla aktywnych, w następnym zagadnienie chemicznej modyfikacji struktury ich powierzchni. Przedstawiła bardzo wnikliwą analizę literatury, obejmującą ponad 100 źródeł bibliograficznych dotyczących wprowadzania do struktury powierzchni węgla aktywnego heteroatomów, głównie grup funkcyjnych tlenu, azotu, siarki, fosforu i chloru. Jest to bardzo ważny rozdział mając na uwadze fakt, że przeważająca część pracy eksperymentalnej dotyczyła kształtowania właściwości powierzchniowych węgla aktywnego na drodze chemicznej modyfikacji. Należy tutaj podkreślić dużą wartość merytoryczną tego rozdziału, opracowanego bardzo kompetentnie, ze zrozumieniem i dużą wnikliwością. W omówieniu kolejnego zagadnienia, a mianowicie zastosowania węgla aktywnych, Autorka podkreśliła znaczenie węgla aktywnego jako nośnika katalizatorów i jako katalizatora. Ostatni rozdział przeglądu literaturowego dotyczy wybranych aspektów związanych z tlenowymi dodatkami do paliw silnikowych, a w szczególności wytwarzania eterów alkilowych i estrów metylowych kwasów tłuszczowych oraz układów katalitycznych w tych procesach. Uzupełniła ten rozdział o omówienie publikacji na temat wykorzystania zmodyfikowanych węgla aktywnych jako katalizatorów, podkreślając, że stosunkowo niewiele jest prac dotyczących tego zagadnienia. Po lekturze przeglądu literaturowego pozostaje przekonanie, że porowate materiały węglowe o określonych właściwościach powierzchniowych mogą mieć duży potencjał w zakresie ich wykorzystania jako katalizatorów w produkcji wybranych tlenowych dodatków do paliw motorowych.



W Części doświadczalnej Doktorantka przedstawiła stosowaną metodykę modyfikacji struktury chemicznej powierzchni węgla aktywnego, co jest bardzo istotnym elementem tej pracy. Wyjściowy węgiel aktywny otrzymała z zaimpregnowanych solami wapnia trocin drewna jesionowego, poddanych procesowi aktywacji ditlenkiem węgla. Istotną cechą tego materiału była rozwinięta struktura mezoporów. W tym miejscu należy podkreślić trafność doboru węgla aktywnego do planowanych badań, z uwagi na duże wymiary cząsteczek stosowanych reagentów na etapie modyfikacji, jak i reakcji transestryfikacji z udziałem wyższych kwasów tłuszczowych. Przygotowała serię katalizatorów węglowych o różnej mocy centrów kwasowych, wprowadzając do struktury powierzchni węgla grupy sulfonowe, fosforanowe i karboksylowe. W tym celu wykorzystwała klasyczne metody, jak działanie kwasem siarkowym, jak i metody oryginalne zaczerpnięte z publikacji innych autorów, niejednokrotnie je modyfikując. Węgłe aktywne o charakterze zasadowym uzyskała wprowadzając do struktury powierzchni azotowe grupy funkcyjne w reakcjach z amoniakiem, aniliną, melaminą, benzeno-1,4-diaminą, (3-aminopropyl)trietoksysilanem (APTES), 1,5,7-triazabicyklo(4.4.0)dek-5-enem (TBD) i pochodnymi guanidyny (TMG i GPTES). Warto podkreślić, że Doktorantka skrupulatnie zaznaczała źródło literaturowe, z którego korzystała przy opracowaniu sposobów modyfikacji węgla aktywnego. Właściwości kwasowe i zasadowe otrzymanych materiałów oznaczała metodą miareczkowania potencjometrycznego. W celu poznania zmian w strukturze powierzchni węgla aktywnego w wyniku modyfikacji zastosowała rentgenowską spektroskopię fotoelektronów (XPS), spektroskopię w podczerwieni (FTIR) i spektroskopię magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR). Zmiany tekstury porowatej określiła metodą sorpcji azotu w 77 K.

Efektom części preparatywnej pracy było 17 węgli aktywnych o charakterze kwasowym powierzchni i 11 węgli o charakterze zasadowym. Wszystkie materiały były testowane jako katalizatory w syntezie eteru *tert*-amyloowo-metylowego i/lub w reakcji transestryfikacji oleju rzepakowego metanolem. Uzyskane wyniki badań i ich dyskusję przedstawiono w dwóch rozdziałach, zajmujących 85 stron z 40 rysunkami i 14 tabelami. Pierwszy dotyczy charakterystyki wyjściowego węgla aktywnego i węgli aktywnych po modyfikacji, a drugi oceny właściwości katalitycznych tych materiałów w wybranej reakcji eteryfikacji i transestryfikacji. Wszystkie zastosowane metody modyfikacji mające na celu podwyższenie kwasowości powierzchni węgla aktywnego przyniosły pozytywny skutek. Kwasowość całkowita wzrosła z 0,2 do 1,47 mmol/g, głównie za sprawą wygenerowanych grup sulfonowych. Autorka analizowała nie tylko zawartość grup sulfonowych, ale i stosunek zawartości siarki do tlenu.

Interesujące wyniki uzyskała z analizy węgli aktywnych modyfikowanych związkami wprowadzającymi zasadowe grupy funkcyjne. Okazało się, że nie zawsze wzrost zawartości azotu oznaczał zwiększenie zasadowości powierzchni.

Dla najbardziej obiecujących materiałów z punktu ich zastosowania jako katalizatorów, określono rodzaje grup funkcyjnych metodami spektroskopowymi XPS i FTIR. W mojej opinii ta część pracy zasługuje na szczególne wyróżnienie. Dyskusja wyników jest bardzo wnikliwa, prowadzona w nawiązaniu do licznie cytowanych prac, co świadczy o dużej wiedzy i dojrzałości Autorki. Wszystkie zastosowane modyfikacje struktury chemicznej, z wyjątkiem reakcji z amoniakiem, powodowały obniżenie powierzchni właściwej, a w niektórych przypadkach całkowitą blokadę mikroporów. Każda istotna zmiana w strukturze porowatej była interpretowana przez Autorkę.

Węgłe aktywne o kwasowym charakterze powierzchni były badane jako katalizator w syntezie eteru *tert*-amyloowo-metylowego, a węgle aktywne o kwasowym i zasadowym charakterze w reakcji transestryfikacji oleju rzepakowego metanolem. Uzyskana wydajność syntezy TAME z udziałem najaktywniejszego węglowego katalizatora (AW-BDS-20°C-20h) była dwukrotnie niższa w porównaniu do przemysłowego katalizatora (Amberlyst-15). Bardziej porównywalne wydajności z procesem przemysłowym uzyskano w syntezie FAME w obecności katalizatora węglowego o zasadowym charakterze powierzchni (AW-NH<sub>3</sub>-950°C-8h, AW-APS-CPTES-TBD-105°C-24h). To rezultat spodziewany. Reakcje estryfikacji są względnie dobrze katalizowane niekoniecznie silnymi kwasami i zasadami (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, preparaty enzymatyczne, żywice jonowymiennne, alkaliczne tlenki i wodorotlenki metali). Bez wątplenia, prezentowane wyniki badań zachęcają do kontynuacji badań w kierunku poprawy aktywności katalitycznej katalizatorów węglowych w omawianych procesach poprzez zwiększenie zawartości grup sulfonowych w przypadku wytwarzania TAME, a zasadowości katalizatora dla syntezy FAME.

Praca jest napisana bardzo ładnie, zarówno pod względem językowym jak i edytorskim. Doktorantkę cechuje „lekkie pióro”, z zachowaniem precyzyjności i jasności w interpretacji wyników badań, co nie jest powszechną umiejętnością wśród młodych ludzi. Należy też podkreślić wnikliwość w interpretacji uzyskanych wyników, częste powoływanie się na inne prace i krytyczną dyskusję, co świadczy o bardzo dobrej znajomości tematyki rozprawy doktorskiej. Nie mam uwag do strony edytorskiej pracy, jest zredagowana w zasadzie bezbłędnie. Poniżej przedstawiam kilka uwag merytorycznych do rozważenia/skomentowania przez Doktorantkę:

1. Komentarz do drugiego akapitu na str. 24. Węgłe aktywne nie mają budowy krystalicznej, co najwyżej można określić ich budowę jako mikrokryształiczną, a jednostki struktury mikrokryształitami. Zdecydowanie na wyrost mówi się o „strukturze krystalicznej katalizatora węglowego” (str. 131).
2. Do interpretacji izoterm sorpcji azotu w 77 K stosowano równanie BET i metodę t-plot. Objętość całkowitą porów wyznaczono przy  $p/p_0$  bliskim 1, co odpowiada sumie objętości mikroporów, mezoporów i wąskich makroporów. W tabelach 4, 7 i 10 podano więc jedynie wartości  $S_{BET}$ ,  $V_{całk}$ ,  $V_{mikro}$  i  $S_{zewn}$ . Zachęcałabym do bardziej wnikliwej interpretacji izoterm w



przyszłości, tj. wyznaczenia objętości mezoporów, dystrybucji szerokości mikroporów i mezoporów, wykorzystując metodę BJH i QSDFT, które są dostępne w aparacie Autosorb IQ firmy Quantachrome. Być może ostatni (14) wniosek pracy dotyczący drugorzędowego wpływu tekstury porowatej katalizatora węglowego na aktywność katalityczną brzmiałby inaczej.


3. Dyskusyjne jest stwierdzenie, że wysoka zawartość części lotnych prekursora sprzyja rozwinięciu struktury porowatej materiału węglowego (str. 105).
4. Jaka była struktura porowata karbonizatu drewna jesionowego w temperaturze 800°C, a jaki był ubytek masy po 30 min aktywacji ditlenkiem węgla w tej temperaturze.
5. Zwraca uwagę znaczące zmniejszenie powierzchni właściwej katalizatora AW-NH<sub>3</sub>-950°C-8h po reakcji, z 1640 do 400 m<sup>2</sup>/g – marginalnie skomentowane (str.187). Czy tu nie należy upatrywać spadku aktywności katalizatora w zmniejszeniu dostępnej powierzchni aktywnej z powodu fizycznego blokowaniem dostępu do centrów aktywnych przez depozyty produktów ubocznych, których źródłem jest substrat (naturalne domieszki triglicerydów, polimeryzacja wiązań wielokrotnych
6. Szkoda, że przynajmniej w przypadku procesów o najwyższej wydajności TAME(AW-BDS-20°C-20h i Amberlyst-15) nie podano pełnego składu produktów. Analiza intensywności reakcji ubocznych jest zawsze interesująca i obrazuje selektywność stosowanych układów katalitycznych. Tu można się spodziewać w produktach obecności alkoholu amylogowego, eteru dimetylogowego i eteru diamylogowego.
7. Zastanawiający jest też duży spadek aktywności najbardziej efektywnego katalizatora AW-BDS-20°C-20h przy kolejnych próbach jego powtórnego zastosowania, mimo formalnie niewielkich zmian jego właściwości fizykochemicznych. Wydaje się, że autorka oceniając żywotność katalizatora powinna raczej zdecydować się na proces ciągły w reaktorze przepływowym, w miejsce serii procesów periodycznych (przerywanie reakcji, przenoszenie katalizatora, kontakt z zewnętrznym środowiskiem itd.).
8. Zabrakło mi w prezentacji przykładowych chromatogramów z analizy produktów reakcji, przynajmniej dla najaktywniejszych katalizatorów.

Podsumowując moja opinię, stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr Pauliny Rechni spełnia wszystkie wymogi stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z Ustawą z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki, i wnoszę o dopuszczenie jej do publicznej obrony.

### **Wniosek o wyróżnienie**

Zgłaszam wniosek do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pani mgr Pauliny Rechni.

Uzasadnienie: Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr Pauliny Rechni prezentuje wysoki poziom naukowy, zawiera interesujący materiał doświadczalny z wnikliwą i dojrzałą interpretacją, a także istotne elementy nowości. Duży dorobek publikacyjny Doktorantki, 8 prac w czasopismach o IF >3, w których jest współautorką wskazuje, że jest w pełni przygotowana do podjęcia samodzielnej działalności badawczej.



Prof. dr hab. inż. Grażyna Gryglewicz