



Poznań, 03.02.2016 r.

Prof. UAM dr hab. Robert Pietrzak
Pracownia Chemii Stosowanej
Tel. 61 829 1581
E-mail: pietrob@amu.edu.pl

RECENZJA

pracy doktorskiej Pani mgr Pauliny Rechni

**pt.: „Modyfikowane węgle aktywne jako potencjalne katalizatory w procesach
otrzymywania komponentów paliw silnikowych”**

Rozprawa doktorska mgr Pauliny Rechni została zrealizowana w Zakładzie Technologii Chemicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu pod kierunkiem naukowym prof. dr hab. Mieczysława Kozłowskiego. Recenzowana rozprawa dotyczy otrzymywania węgla aktywnych z materiału odpadowego jakim są trociny drewna jesionowego, modyfikacji otrzymanych materiałów, a następnie zastosowania ich w katalitycznej reakcji transestryfikacji oleju rzepakowego metanolem oraz w syntezie eteru tert-amilo-metylowego. Tematyka recenzowanej rozprawy wchodzi w istotny obszar zarówno technologii otrzymywania materiałów węglowych jak i katalizy i leży w zakresie badań prowadzonych przez grupę badawczą Promotora, a dotyczących otrzymywania i zastosowania katalizatorów węglowych.

Przedmiot pracy doktorskiej jest niezwykle interesujący, ponieważ łączy w sobie dwa bardzo istotne aspekty współczesnej cywilizacji, a mianowicie wykorzystanie materiałów odpadowych oraz otrzymywanie i wzbogacanie komponentów paliw silnikowych. Obydwa te aspekty są niezwykle ważne zarówno pod kątem ochrony środowiska i ekologii jak i pod kątem ekonomicznym.

Węgle aktywne można otrzymywać z różnych materiałów pochodzenia organicznego takich jak drewno, torf, węgle kopalne. Ze względu na rosnące zapotrzebowanie na adsorbenty węglowe, związane z rozwojem wielu gałęzi przemysłu i jednoczesnym zaostreniu wymagań odnośnie ochrony środowiska, poszukuje się nowych surowców i nowych technologii do ich produkcji. Duże znaczenie ekonomiczne i ekologiczne ma wykorzystanie do tego celu różnych surowców odpadowych, których utylizacja, a więc przemysłowe i nieprzemysłowe wykorzystanie, bezpieczne składowanie, a także unieszkodliwianie staje się coraz poważniejszym problemem ekologicznym. W związku z tym bardzo uzasadnionym wydaje się być utylizacja surowców w postaci materiałów odpadowych poprzez zastosowanie ich jako prekursorów do produkcji węgla aktywnych.

Szczególnie dużym zainteresowaniem wśród węgla aktywnych cieszą się materiały zawierające w swej strukturze różnego rodzaju heteroatomowe grupy funkcyjne, w postaci połączeń węgiel-tlen, węgiel-azot, węgiel-siarka czy też węgiel-halogen. Poprzez odpowiednią modyfikację prekursorów, czy też gotowych węgla aktywnych można bowiem uzyskać materiały o znacznie lepszych właściwościach adsorpcyjnych i katalitycznych lub o ściśle określonym charakterze kwasowo-zasadowym czy też hydrofobowo-hydrofilowym. Węgle aktywne mogą być wykorzystywane nie tylko jako adsorbenty, ale również jako katalizatory, nośniki katalizatorów lub też czynniki redukujące. I właśnie wykorzystanie ich jako katalizatorów lub nośników katalizatorów w procesach produkcji biopaliw i bezołowiowych komponentów paliw zaczyna cieszyć się coraz większym zainteresowaniem. Do biopaliw płynnych zaliczamy: bioetanol, olej roślinny, biopaliwo z olejów roślinnych (biodiesel), biometanol oraz bioolej. W skali światowej największe znaczenie ma bioetanol i biodiesel. Jednym z najważniejszych, otrzymywanym na skalę przemysłową, biopaliwem do silników wysokoprężnych są estry alkilowe kwasów tłuszczowych (biodiesel), które stosuje się w czystej postaci lub jako dodatek do paliwa pochodzenia petrochemicznego, czyli oleju napędowego. Biodiesel jest uważany za bardzo dobrą alternatywę dla paliw ze źródeł nieodnawialnych, gdyż jest produktem wysokoenergetycznym, odnawialnym, biodegradowalnym i nietoksycznym. W kontekście

tego ulepszanie już istniejących i wdrażanie nowych technologii związanych z produkcją biopaliw jest jak najbardziej uzasadnione.

Powyższe fakty potwierdzają zasadność podjętego tematu i przedstawionego w ramach przedłożonej do recenzji dysertacji mgr Pauliny Rechni.

Przedłożona do recenzji praca doktorska jest obszernym opracowaniem liczącym 220 stron, zawierającym 81 rysunków oraz 16 tabel. Tytuł rozprawy został sformułowany poprawnie i odpowiada przedstawionym wynikom badań. Praca napisana jest w języku polskim, w układzie klasycznym i podzielona jest na rozdziały:

- wprowadzenie (1,5 strony)
- przegląd literatury (55 stron)
- cel pracy (2 strony)
- część doświadczalna (20 stron)
- omówienie wyników (84 strony)
- podsumowanie badań i wnioski (2,5 strony).

Całość pracy poprzedzona jest streszczeniem w języku angielskim, a zakończona wykazem cytowanej literatury, który liczy 343 pozycje.

Przegląd literatury mgr Paulina Rechni rozpoczęła od wyjaśnienia terminu „węgiel aktywny” i przedstawienia krótkiej historii wykorzystania, zastosowania i roli węgla aktywnego jaką odgrywał i odgrywa w codziennym życiu od starożytności po czasy współczesne. Następnie doktorantka przedstawiła charakterystykę węgla aktywnych skupiając się na tak ważnych parametrach jak ich struktura porowata i budowa chemiczna. W kolejnym podrozdziale części literaturowej mgr Paulina Rechni skupiła się na chemicznych modyfikacjach struktury węgla aktywnych. Zebrała i szczegółowo przedstawiła dane literaturowe dotyczące utleniania i azotowania węgla aktywnych oraz modyfikacji ich za pomocą związków siarki, fosforu i halogenów. Ten fragment części literaturowej dotyczącej charakterystyki węgla aktywnych zakończyła podrozdziałem opisującym ich zastosowania, w procesach adsorpcji i katalizy. Kolejne podrozdziały doktorantka poświęciła tematyce związanej z biodieslem i tlenowymi dodatkami przeciwstukowymi do paliw silnikowych.

Szczególne uwagę zwróciła na metody i katalizatory stosowane do ich otrzymywania. Mgr Paulina Rechnia omówiła zarówno tradycyjne jak i węglowe katalizatory stosowane w syntezie eterów tert-alkilowo-alkilowych i estrów metylowych wyższych kwasów tłuszczowych.

Podsumowując część literaturową można powiedzieć, że została ona dobrze zaplanowana i przedstawiona w sposób bardzo przejrzysty, czytelny i interesujący. Zawiera dobrze dobrane i odpowiadające tematyce rozprawy podrozdziały oparte na wielu pracach naukowych.

W kolejnym rozdziale dysertacji mgr Paulina Rechnia przedstawiła cele pracy, które sformułowała w sposób jasny i wyczerpujący.

Część eksperymentalną Doktorantka rozpoczęła od wymienienia stosowanych w swoich badaniach odczynników, następnie omówiła przebieg i wykonanie preparatyki prowadzącej do otrzymania wyjściowego katalizatora węglowego oraz sposoby jego modyfikacji w celu uzyskania kwasowych i zasadowych katalizatorów węglowych. Na koniec tej części przybliżyła metody badawcze jakie stosowała i które miały pomóc w osiągnięciu założonych celów.

Część pracy poświęcona otrzymanym wynikom badań i ich omówieniu została podzielona przez Autorkę na dwie części (jest to podział bardzo czytelny obejmujący – charakterystykę otrzymanych katalizatorów i testy katalityczne), które stanowią zamkniętą i wzajemnie uzupełniającą się całość.

W pierwszej części omówienia wyników otrzymane katalizatory węglowe zostały scharakteryzowane przez Doktorantkę za pomocą analizy elementarnej, technicznej, teksturalnej i termograwimetrycznej oraz badań przy użyciu spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR), rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS),

spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR), dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD) i skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Druga część omówienia wyników została poświęcona testom katalitycznym. Doktorantka przedstawiła i omówiła w niej wyniki uzyskane w reakcji otrzymywania eteru tert-amylometylowego i reakcji transestryfikacji oleju rzepakowego metanolem.

Do najważniejszych osiągnięć recenzowanej pracy doktorskiej mgr Pauliny Rechni zaliczam:

1. Zastosowanie nowych katalizatorów węglowych w reakcji transestryfikacji oraz syntezy eterów.
2. Wykazanie, że reakcję transestryfikacji można prowadzić w podwyższonej temperaturze i ciśnieniu.

Obowiązkiem recenzenta jest również wskazanie pewnych niedokładności, błędnych sformułowań, niejasności i błędów czy też fragmentów polemicznych. W recenzowanej pracy te, które zwróciły moją uwagę podczas czytania dysertacji są następujące (w kolejności występowania):

- Uwaga dotycząca całej pracy: skróty pochodzące od nazw angielskich powinny zostać wytłumaczone np.: dla estrów metylowych wyższych kwasów tłuszczowych autorka używa (i słusznie) skrótu FAME jednak nie zaznacza, że jest to skrót od nazwy angielskiej *fatty acid methyl esters*, podobnie jest w innych przypadkach
- Ponadto proponowałbym przyjąć w całej pracy jednakowe zasady stosowania/używania skrótów albo od nazw angielskich albo polskich. W większości są skróty pochodzące od nazw angielskich ale np. na str. 72 dla wolnych kwasów tłuszczowych jest stosowany skrót WKT, a na str. 73 Autorka napisała „...na powierzchni nanorurek węglowych (CNT)...”, nie każdy czytający musi wiedzieć, że skrót CNT pochodzi od „carbon nanotubes”

- str. 35 i 37, rys. 10 i 11 – mają opisy w języku angielskim, a powinny być w języku polskim.
- str. 69 w drugim akapicie Autorka napisała „Wśród stałych kwasów testowanych w reakcji...” według mnie powinno być „Wśród stałych katalizatorów testowanych w reakcji...”
- str. 74 sformułowanie „przyłączonych do powierzchni katalizatora CNT zasadowych grup...” nie jest zbyt fortunne. CNT można odebrać jako nazwę własną jakiegoś katalizatora
- str. 82 „Preparatyka katalizatorów” dlaczego w procesie aktywacji za pomocą CO₂ zastosowano taką samą temperaturę jak w procesie karbonizacji. Dlaczego ta temperatura była taka niska (800°C), jeżeli aktywatorem był CO₂ i dlaczego zastosowano przy takiej temperaturze czas procesu – 30 min, a dla karbonizacji 60 min. Jaki wpływ na strukturę i właściwości otrzymanych węgli aktywnych ma tak przeprowadzona karbonizacja (po wcześniejszej impregnacji za pomocą CaCl₂) a jaki wpływ tak przeprowadzona aktywacja.
- str. 86 „4.2.1.4 Węgiel aktywny modyfikowany kwasem fosforowym(V)” – co oznacza sformułowanie „impregnacja kwasem fosforowym(V) (13,7%, 38 g)”. Jaki był stosunek węgla aktywny/czynnik modyfikujący? Podobna sytuacja ma miejsce na str. 92 podrozdział 4.2.2.7 w przypadku modyfikacji N,N'-dicykloheksylokarbodiimidem.
- str. 87, dlaczego utlenianie mieszaniną H₂SO₄/HNO₃ prowadzono przez 1,5 i 20 godz? Jaki wpływ na właściwości otrzymanego węgla ma proces utleniania prowadzony w temperaturze 30°C (atm. obojętna - argon) a jaki proces suszenia tego katalizatora w temp. 110°C w powietrzu (atm. utleniająca).
Podobnie w przypadku utleniania za pomocą peroksydisiarczanu(VI) diamentu – reakcja utleniania w temp. 40°C, a suszenie 110°C.
- str. 88 „4.2.2.1 Węgiel aktywny modyfikowany gazowym amoniakiem” – dlaczego zdecydowano się na modyfikację w temperaturach wyższych (850 i 950°C) niż

- temperatura otrzymywania węgla aktywnego? Już sama zastosowana temperatura wpływa na zmiany zarówno struktury jak i właściwości materiału wyjściowego.
- brak odnośników w tekście do rys. 26, 27, 28, 29, 31, 32.
 - str. 91 czwarty wers od dołu, Autorka napisała „przemito gorącym suchym toulenem” według mnie powinno być „przemito gorącym osuszonym toulenem”
 - str. 95 „Badania struktury porowatej” – próbki odgazowywano w temp. 150°C, ale czy do osiągnięcia i utrzymywania się stałego ciśnienia czy przez określony czas?
 - str. 98 „XPS” – w części doświadczalnej powinny zostać umieszczone wartości energii wiązań charakterystyczne dla poszczególnych fotoelektronów C 1s, O 1s, N 1s, S 2p i P 2p.
 - W części doświadczalnej brakuje opisu wykonania oznaczenia grup sulfonowych.
 - str. 113 tabela 5, wysuwanie wniosków dotyczących wprowadzenia do struktury węgla grup funkcyjnych na podstawie zmiany masy próbki o 1, 2 ,3 itd. % jest dość dyskusyjne jeżeli masa próbki wyjściowej wynosi 3,5g. Zmiana o 1% to 0,035 g, nie tylko należy uwzględnić błędy eksperymentatorskie ale również fakt, iż próbki były suszone jak napisano w części doświadczalnej przez noc, a nie do stałej masy.
 - wyniki otrzymanych analiz XPS oraz ich omówienie byłyby pełniejsze gdyby Autorka zestawiała w formie tabel ilości procentowe poszczególnych ugrupowań na powierzchni katalizatorów.
 - strona 137, co według Autorki oznacza sformułowanie „znaczne zmniejszenie” skoro zmniejszenie z 5,5% na 3,2% (jest to ponad 40%) opisuje jako „nieznaczne zmniejszenie”
 - „Testy katalityczne” – szkoda, że Doktorantka przedstawiła wykresy tylko w postaci wydajności otrzymywania produktów, a nie przedstawiła jaka jest konwersja.
 - Czy były prowadzone jakieś badania dotyczące sprawdzenia właściwości otrzymanego biodiesla.



Powyższe uwagi i zapytania nie zmniejszają wartości i istoty prezentowanych wyników oraz mojej bardzo pozytywnej oceny recenzowanej pracy. Cel pracy został osiągnięty i praca posiada elementy nowości. Dysertacja napisana jest starannie, logicznie i poprawnym językiem, a ilość sformułowań żargonowych oraz tzw. „literówek” jest znikoma.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr Pauliny Rechni zgodnie z rozporządzeniem MENiS z dnia 15 stycznia 2004 (Dz. U. z 2004 r., nr 15 poz. 128 z późniejszymi zmianami) oraz art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2003 r., nr 65 poz.595 z późniejszymi zmianami) w pełni odpowiada wymogom określonym przez wyżej wymienione ustawy. Wnioskuje zatem o przyjęcie pracy i dopuszczenie Pani mgr Pauliny Rechni do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto biorąc pod uwagę istotę pracy doktorskiej i jej wysoką jakość merytoryczną wnioskuje do Rady Wydziału Chemii UAM o wyróżnienie przedstawionej do recenzji dysertacji.