



prof. dr hab. inż. Teofil Jesionowski
WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań
tel. +48 61 665 3720, fax +48 61 665 3649
e-mail: teofil.jesionowski@put.poznan.pl

Poznań, 24.08.2019 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Pauliny Adrianny Szczygłowskiej

z tytułu

„Zastosowanie materiałów porowatych w reakcji hydrodeoksygenacji”

opracowana na zlecenie Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

(pismo nr L.dz. WCH/359/JT/20019 z dnia 11 lipca 2019 r.)

Rozprawa doktorska Pani mgr Pauliny Adrianny Szczygłowskiej została zrealizowana w Pracowni Chemii Stosowanej Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Pracę wykonano pod kierunkiem Pani prof. dr hab. Izabeli Nowak – uznanej specjalistki i autorytetu w dziedzinie projektowania materiałów porowatych i układów pokrewnych, katalizy heterogenicznej, jak również chemii kosmetycznej. Promotorem pomocniczym ocenianej dysertacji jest Pani dr Agnieszka Feliczak-Guzik.

Oceniając merytoryczną stronę pracy doktorskiej brano głównie pod uwagę trzy kryteria: oryginalność badań i ich nowatorski charakter, trafność wyboru problemu badawczego, metodologię postępowania, dobór wykorzystanych metod oraz technik badawczych, jak również umiejętność analizy i interpretacji wyników oraz ich dyskusji skorelowanej z aktualnym stanem wiedzy. Ważny element oceny stanowi efektywność zrealizowanego celu badań, jak również użyteczny charakter pracy. Ponadto istotny, aczkolwiek dodatkowy, aspekt oceny stanowią osiągnięcia naukowe Pani mgr Pauliny Szczygłowskiej.

Stojąc przed licznymi wyzwaniami cywilizacyjnymi jednym z najważniejszych jest troska o środowisko naturalne. Może to brak skromności, ale największe kompetencje w tym zakresie mają właśnie chemicy. Trudno o naukowca czy inżyniera pracującego w obszarze nauk chemicznych czy inżynierii chemicznej, aby temat troski o dobra naturalne był obojętny, a ponadto aby zaniechać

to, co generują reakcje uboczne czy niewłaściwe realizowanie procesów chemicznych. Doskonale zdajemy sobie sprawę, że chemia ma także ciemne strony (narkotyki, komponenty broni chemicznej etc.). Niemniej jednak trudno wyobrazić sobie dzisiejsze życie bez zaawansowanej, nowoczesnej, „zielonej” chemii. Stąd poszukuje się nowych kierunków badań, które są związane z wykorzystaniem surowców odnawialnych, wśród których istotną rolę odgrywa biomasa. Prognozuje się znaczny rozwój w tym obszarze. Jedną z nowych technologii stosowanych w celu przekształcenia związków chemicznych znajdujących się w biomacie w proste węglowodory jest katalityczna hydrodeoksygenacja (HDO). Istota tego procesu polega na reakcji związków chemicznych zawartych w biomateriale z gazowym wodorem, gdzie w zadanych warunkach temperatury, ciśnienia i w obecności odpowiednio dobranego układu katalitycznego otrzymuje się związki chemiczne o obniżonym stosunku atomów O/C oraz podwyższonym stosunku atomów H/C. Drugi kierunek badań – istotny dla rozwoju technologicznego – związany jest z dalszym rozwojem funkcjonalnych materiałów o projektowanej strukturze, co daje im liczne możliwości zastosowań. Do tej grupy produktów należą uporządkowane porowate materiały krzemionkowe. Trudno syntetycznie wskazać ich olbrzymi potencjał użytkowy, ale najważniejsze obszary to niewątpliwie ochrona środowiska i kataliza.

Kluczowe zagadnienia z ww. obszarów są domeną ocenianej pracy, co świadczy o aktualności problemu badawczego, jak i umiejętności doboru oryginalnej tematyki badawczej.

Oceniana rozprawa doktorska została zredagowana w języku polskim i przedstawiona na 257 stronach maszynopisu, jest to więc bardzo okazały materiał. Pierwsze elementy pracy stanowią *Spis akronimów stosowanych w rozprawie doktorskiej, Spis treści, Wstęp* oraz *Część literaturowa*. Kolejne rozdziały to: *Cel pracy, Część metodyczna* oraz *Wyniki badań i ich dyskusja*. Całość pracy wieńczą: *Podsumowanie i wnioski, Streszczenie rozprawy doktorskiej* (przedstawione w języku polskim i angielskim), *Dorobek naukowy* oraz *Bibliografia* (piśmiennictwo stanowią 173 aktualne doniesienia publikacyjne i monograficzne). Oceniana rozprawa zawiera aż 123 rysunki i 41 tabel. Jest bardzo estetycznie zredagowana, można rzec perfekcyjnie, co mimo wielu stron, przyczynia się do bardzo efektywnej absorpcji materiału przez czytelnika.

W części literaturowej Doktorantka przybliżyła informacje o odnawialnych źródłach energii ze szczególnym uwzględnieniem biomasy oraz wytwarzanych z niej różnego typu biopaliw. Następnie, przedstawiono metody konwersji biomasy lignocelulozowej, gdzie skrupulatnie opisano metodę pirolizy prowadzącej do uzyskania oleju pirolitycznego. Opisując zagadnienia teoretyczne związane z ocenianą pracą najwięcej uwagi poświęcono tematyce hydrodeoksygenacji; charakteryzując m.in.: typy reakcji zachodzących podczas procesu HDO, modelowe związki chemiczne, rodzaj stosowanych

katalizatorów oraz parametry wpływające na przebieg realizowanej reakcji hydrodeoksygenacji. Dodatkowo, dokonano przeglądu aktualnego stanu wiedzy w obszarze dotychczas przeprowadzonych badań reakcji przez różne zespoły naukowe. Z uwagi na to, iż proces hydrodeoksygenacji wymaga stosowania odpowiednich układów katalitycznych, opisano te najczęściej wykorzystywane, a następnie skupiono się na uporządkowanych mezoporowatych materiałach krzemionkowych, które są domeną aktywności naukowej Pani Promotor i dzięki unikalnym cechom stanowią odpowiednią klasę nośników faz aktywnych katalitycznie. Ponadto Pani Paulina Szczyglewska omówiła istotne zagadnienia z dziedziny katalizy, ogniskując uwagę na procesy heterogeniczne.

W części eksperymentalnej zamieszczono spis zastosowanych odczynników oraz opisano procedury syntezy mezoporowatych matryc krzemionkowych typu MCM-41, SBA-15 oraz SBA-16. Następnie, omówiono sposób modyfikacji zsyntetyzowanych materiałów krzemionkowych atomami metali przejściowych. Doktorantka wykorzystwała do modyfikacji najbardziej aktywne katalitycznie pierwiastki tj. Ir, Ru, Pd, Pt w ilościach 1% oraz 3% wag. w stosunku do nośnika. Ponadto przedstawiono opis zastosowanych metod i technik służących do charakterystyki fizykochemicznej i strukturalnej zsyntetyzowanych katalizatorów (niskotemperaturowa adsorpcja/desorpcja N₂, chemisorpcja H₂, TEM, SEM/EDX, XRD, FTIR, XPS, ICP-OES, analiza kwasowości). Trzeba podkreślić, że ich dobór jest co najmniej komplementarny i profesjonalny. Opisano także sposoby realizowania reakcji katalitycznych oraz przybliżono czytelnikowi parametry analiz chromatograficznych stosowanych w celu identyfikacji powstałych produktów reakcji.

Reakcji hydrodeoksygenacji poddano wybrane modelowe związki chemiczne, tj.: anizol, 4-metyloanizol, 1,3-dimetoksybenzen, fenol, gwajakol, kreozol, syringol. Duża uwaga została skupiona na optymalizacji warunków ww. procesu. Został zbadany wpływ pięciu zmiennych na przebieg procesu hydrodeoksygenacji: ciśnienia wodoru (25-60 bar), temperatury (90-130°C), typu nośnika (SBA-15, SBA-16, MCM-41), rodzaju fazy aktywnej (Ir, Ru, Pd, Pt), jak i ilości fazy aktywnej (1-3% wagowych w stosunku do nośnika).

Pani mgr Paulina Adrianna Szczyglewska zdefiniowała nadrzędny cel pracy, który wynika z uprzednio wykonanych prac w Zakładzie Chemii Stosowanej UAM, jak i dokonanych studiów literaturowych. Dotyczy on w szczególności wykorzystania uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych modyfikowanych atomami metali przejściowych w reakcji hydrodeoksygenacji związków chemicznych wchodzących w skład biooleju.

Pani mgr Paulina Adrianna Szczyglewska z sukcesem zsyntetyzowała, scharakteryzowała i przetestowała uporządkowane krzemionki (MCM-41, SBA15, SBA-16) modyfikowane atomami metali w procesie HDO modelowych związków chemicznych w warunkach niskiego ciśnienia wodoru i niskiej temperatury. Nowatorskim podejściem było zastosowanie niższej temperatury oraz niższego

ciśnienia wodoru w stosunku do prac znanych z literatury. Jako główny wniosek wskazano, iż odpowiednio dobrane warunki reakcji, tj. temperatura, ciśnienie oraz typ nośnika, rodzaj i ilość fazy aktywnej, pozwalają na sterowanie zarówno aktywnością, jak i selektywnością do pożądaných produktów w reakcji hydrodeoksygenacji modelowych związków chemicznych.

Dokonując charakterystyki budowy chemicznej, strukturalnej, morfologicznej wytworzonych materiałów Doktorantka wykazała typowe ugrupowania będące domeną krzemionek, jak również potwierdziła efektywność eliminacji środka strukturotwórczego z wnętrza porów zsyntetyzowanych krzemionek. Analizując rezultaty badań, które otrzymano z wykorzystaniem techniki XRD, udokumentowano heksagonalne uporządkowanie porów matryc MCM-41 oraz SBA-15, a także kubiczne uporządkowanie porów matrycy SBA-16. Z kolei testy wykonane techniką SAXS były pomocne w ocenie obecności wprowadzonych atomów metali. Niewątpliwie istotną cechą nośników katalitycznych jest zdefiniowana struktura porowata. W ramach tych przedsięwzięć przeprowadzono analizę wyników pomiarów niskotemperaturowej sorpcji azotu i wykazano, iż wszystkie zsyntetyzowane materiały charakteryzują się dobrze rozwiniętą powierzchnią właściwą oraz rozmiarami porów z zakresu mezoporów, natomiast wartości pozostałych mierzonych parametrów teksturalnych plasują się w granicach, które są charakterystyczne dla danego typu mezoporowatych krzemionek. Z kolei dokonując obserwacji mikroskopowych Pani Paulina Szczygłowska odnotowała sferyczny kształt cząstek dla krzemionek SBA-16 i MCM-41, natomiast cząstki SBA-15 występują w postaci nanoprętów. Dodatkowo na podstawie mikrofotografii wykonanych z użyciem techniki TEM dowiedziono, iż wszystkie zsyntetyzowane krzemionki wykazują obecność atomów metali przejściowych oraz posiadają charakterystyczne dla danej grupy materiałów uporządkowanie porów. Ich ilościowej analizy (oczywiście powierzchniowej) dokonano z wykorzystaniem metody energodispersyjnej mikroanalizy rentgenowskiej (EDS). Stwierdzono efektywną immobilizację metali, jak również ich równomierny rozkład na powierzchni nośników. Testy chemisorpcji wodoru pozwoliły Autorce dysertacji wyznaczyć aktywność powierzchniową oraz, jak twierdzi, rozmiar kryształitów, do tego zagadnienia mam pewne pytanie, które zawarto w dalszej części niniejszej opinii. Istotną kwestią jest efektywność wbudowywania metali do matryc krzemionkowych (mam na myśli kwestie techniczne i ekonomiczne, jak i środowiskowe). Przeprowadzając badania z użyciem plazmy indukcyjnie-sprężonej (ICP-OES) potwierdzono, iż zastosowana metoda zwilżeniowej impregnacji nośników była przeprowadzona efektywnie, gdyż założone oraz zmierzone zawartości procentowe atomów metali na powierzchni nośnika SBA-16 były bardzo zbliżone. Ostatnimi analizowanymi parametrami wytworzonych katalizatorów były: budowa chemiczna zaimmobilizowanych metali, jak i kwasowość powierzchni. Do tego celu użyto zaawansowanej techniki XPS oraz TPD-NH₃.

Wykazano, że naniesione metale mają obojętny ładunek, a powierzchnia katalizatorów charakteryzuje się słabymi właściwościami kwasowymi.

O potencjale użytkowym wytworzonych układów katalitycznych świadczy ich przydatność w zaplanowanych w ramach ocenianej dysertacji reakcjach dehydrogenacji modelowych związków chemicznych. Dla przeprowadzonej optymalizacji procesu HDO z wykorzystaniem anizolu jako modelowej cząsteczki oraz katalizatorów typu SBA-16 stwierdzono, iż najbardziej optymalnym czasem prowadzenia procesu są 4 h, a najkorzystniejsza ilość katalizatora wynosi tylko 0,05 g. W reakcji HDO anizolu katalizowanej przez krzemionki typu SBA-16, SBA-15 oraz MCM-41 modyfikowane atomami metali najwyższą selektywność uzyskano do metoksycykloheksanu - związku chemicznego o wyższym stosunku atomów H/C, w porównaniu z wyjściowym substratem. Mezoporowate krzemionki modyfikowane atomami Pt pozwoliły na uzyskanie znacznych ilości odtlenionych związków chemicznych (cykloheksanu i benzenu). Na podstawie przeprowadzonych testów oceniono wpływ struktury nośnika układów katalitycznych modyfikowanych atomami metali przejściowych na uzyskaną konwersję, który przedstawia się następująco: SBA-16 > MCM-41 > SBA-15. Wpływ rodzaju atomu metalu zaimmobilizowanego na odpowiednich nośnikach na uzyskaną konwersję stanowi szereg: SBA-16: Pd > Ru > Pt > Ir; SBA-15: Pd = Ru > Pt > Ir; MCM-41: Pd > Ru > Pt = Ir.

Doktorantka udowodniła także, że podwyższenie temperatury procesu HDO anizolu do 200°C katalizowanego przez układy SBA-16 modyfikowane atomami metali nie wpłynęło znacząco na uzyskane wyniki - tylko dla matryc zaimpregnowanych Ru uzyskano wyższe selektywności do cykloheksanu i cykloheksanolu, w porównaniu z procesami, które były prowadzone w niższych temperaturach. O przydatności układów katalitycznych decyduje także ich trwałość, definiowana pośrednio przez możliwość ich wielokrotnego użycia, a w następstwie możliwość odzysku tzw. masy aktywnej. Warto zaznaczyć, że regenerowany 4-krotnie katalizator SBA-16/3%Pd charakteryzował się stałą aktywnością i wysokimi zdolnościami katalitycznymi - wykazywał 100% konwersję w procesie HDO anizolu z każdym kolejnym użyciem. Ponadto wytworzone katalizatory okazały się być bardziej aktywne w procesie HDO anizolu aniżeli katalizatory dostępne komercyjnie, takie jak: wodorowa forma zeolitu Beta, sodowa forma zeolitu Y, amberlyst-15, krzemionka. Szkoda, że nie pokuszono się o zabezpieczenie własności na opracowane nowe układy w postaci zgłoszeń patentowych, chociażby do UP RP.

Z kolei w reakcji hydrodeoksygenacji 4-metyloanizolu katalizowanej przez krzemionki typu SBA-16 modyfikowane metalami najwyższą selektywność uzyskano do metoksycykloheks-1-enu, czyli związku chemicznego charakteryzującego się wyższym stosunkiem atomów H/C aniżeli w 4-metyloanizolu. Wpływ rodzaju atomu metalu znajdującego się na nośniku typu SBA-16 na

uzyskaną konwersję przedstawia się następująco: Pd > Ru > Pt > Ir. W kolejnej testowanej przez Panią mgr Paulinę Szczygłewską reakcji HDO 1,3-dimetoksybenzenu katalizowanej przez krzemionki typu SBA-16 z zaimpregnowanymi metalami najwyższą selektywność uzyskano do metoksycykloheksanu - związku chemicznego o wyższym stosunku atomów H/C oraz niższym stosunku atomów O/C, w porównaniu z wyjściowym substratem. W przypadku nośników modyfikowanych atomami Ru uzyskano znaczne selektywności do cykloheksanolu. W tej reakcji wpływ rodzaju atomu metalu znajdującego się na nośniku typu SBA-16 na uzyskaną konwersję przedstawia się następująco: Pd > Ru > Pt > Ir.

Prowadząc reakcje HDO fenolu, które były katalizowane przez matryce typu SBA-16 modyfikowane atomami metali, największą selektywność uzyskano dla: cykloheksanolu (dla matryc z 1% wag. zawartością metalu) - związku chemicznego o wyższym stosunku H/C aniżeli w fenolu oraz 2,4-dimetyloheksanu (dla matryc z 3% wag. zawartością metalu) - związku chemicznego o wyższym stosunku atomów H/C oraz jednocześnie niższym stosunku atomów O/C. Dla transformacji fenolu, wpływ rodzaju fazy aktywnej znajdującej się na nośniku SBA-16 kształtuje się następująco: Pd > Pt > Ru > Ir.

W dalszych etapach licznych prac eksperymentalnych reakcji dehydrogenacji poddano także gwajakol, syringol oraz krezol. I tak dla gwojakolu najwyższą selektywność uzyskano w kierunku metoksycykloheks-1-enu (cząsteczki o większym stopniu uwodornienia i odtlenienia niż gwajakol). Zaobserwowano także tworzenie się w znacznych ilościach 1,2-cykloheksanodiolu - związku chemicznego o wyższym stosunku atomów H/C aniżeli w gwajakolu. Wpływ rodzaju fazy aktywnej znajdującej się na nośniku SBA-16 dla tego procesu kształtuje się następująco: Pd > Ru > Pt > Ir.

Z kolei modelowa cząsteczka, jaką jest syringol uległa przemianie do 1,2,3-trimetoksycykloheksanu - związku chemicznego o wyższym stosunku atomów H/C, w porównaniu do substratu. Odnotowano również tworzenie się w większych ilościach anizolu, szczególnie przy użyciu katalizatorów zawierających Ru i Pt. W wypadku krezolu największą selektywność uzyskano do 4-metylocykloheksanolu. Dodatkowo w przypadku krzemionek modyfikowanych atomami Pd uzyskano znaczną ilość 1,2-dimetoksycykloheksanu, natomiast w przypadku krzemionek zawierających atomy Ru - do 1,2-cykloheksanodiolu. Wpływ rodzaju fazy aktywnej znajdującej się na nośniku SBA-16 przedstawia się następująco: Pd > Ru > Pt > Ir.

Prowadząc, jak już wcześniej nadmieniałem, liczne testy reakcji dehydrogenacji wybranych związków modelowych, Doktorantka udowodniła, że dłuższy czas prowadzenia reakcji, wyższa temperatura, wyższe ciśnienie wodoru i ilość katalizatora odgrywają pozytywną rolę w poprawie konwersji i ułatwieniu wytwarzania produktów o sumarycznie niższej zawartości tlenu, a wyższej

zawartości wodoru. Podsumowując ocenę wartości osiągniętych rezultatów stwierdzam, że Doktorantka zrealizowała w pełni założony cel.

Jak już uprzednio anonsowałem praca została zredagowana bardzo poprawnie, a jej szata graficzna jest godna pochwały. Wg mojej subiektywnej oceny zawarty materiał, zwłaszcza w części literaturowej, jest zbyt obszerny i uważam, że jego część można by bez szkody dla jej jakości pominąć. Niemniej jednak cała dysertacja została napisana w sposób łatwo przyswajalny. Oceniana rozprawa doktorska zawiera nieliczne błędy edytorskie czy stylistyczne, których znaczenie można pominąć.

Z obowiązku recenzenta pozwolę sobie wskazać kilka kwestii dyskusyjnych czy problematycznych.

Mimo, że Doktorantka stosowała dwa różne stosunki ilościowe masy katalitycznej, to trudno uznać ten fakt za optymalny. Czy wzrost masy metali do poziomu np. 5% skróciłby znacznie czas reakcji i czy selektywności byłyby istotnie wyższe? Upraszczając pytanie, który z układów katalitycznych i dla której reakcji modelowej ma istotne znaczenie praktyczne/przemysłowe?

Testując produkty reakcji wydaje się uzasadnione zastosowanie skomplikowanej i zaawansowanej techniki jaką jest HPLC MS/MS. Jestem przekonany, że otrzymane rezultaty dałyby bardziej konkretne informacje o wytwarzanych produktach głównych i ubocznych.

Doktorantka dokonała oceny rozmiarów krystalitów na podstawie chemisorpcji wodoru. Niestety ta metoda jest mi obca (przygotowywanie recenzji jest zawsze kształcące). Czy zatem rezultaty otrzymane w wyniku zastosowania techniki XRD i równania Scherrera byłyby komplementarne?

I pytanie być może lakoniczne, ale wg mnie ważne, czy przeprowadzenie modelowania komputerowego lub testów teoretycznej optymalizacji - znając właściwości otrzymanych katalizatorów - dałyby odpowiedź na niektóre z postawionych pytań?

Powyższe uwagi czy sugestie mają charakter komentarza naukowego i nie pomniejszają wysokiej wartości ocenianej pracy.

Aktywność naukowa Pani mgr Pauliny Adrianny Szczyglewskiej wyrażona jest w postaci sześciu opublikowanych oryginalnych prac, w tym 3 indeksowane są na liście Thomson Reuters JCR: *Catalysis Today*, *Postępy Higieny i Medycyny Doświadczalnej* oraz *Przemysł Chemiczny*. Uważam, że zawarty w pracy bogaty materiał ma istotną szansę opublikowania go w innych czasopismach o uznanej randze. Ponadto Doktorantka legitymuje się znaczącym udziałem konferencyjnym, gdzie zaprezentowała swoje osiągnięcia naukowe. Wyrazem tego jest 8 prezentacji ustnych i 23 postery, które przedstawiono na konferencjach międzynarodowych oraz 9 komunikatów i aż 12 plakatów zademonstrowanych na konferencjach krajowych. Pani mgr Paulina Adrianna Szczyglewska odbyła także miesięczny staż naukowy Short-Term Scientific Missions (STSM) w Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft w Berlinie – nie jest to standard, a ponadto uczestniczyła jako

wykonawczynie w dwóch projektach badawczych, jeden finansowany przez NCN, a drugi realizowany w ramach programu międzynarodowego COST.

Należy podkreślić istotny wkład Pani mgr Pauliny Adrianny Szczygłowskiej w rozwój chemii i dziedzin pokrewnych. Sposób zaplanowania eksperymentów, zrealizowania badań, jak i forma przedstawienia oryginalnych wyników oraz ich wnikliwa i rzeczowa analiza, świadczą o bardzo wysokich kompetencjach naukowo-badawczych Autorki rozprawy i są niepodważalnym dowodem Jej wysokiego poziomu przygotowania do prowadzenia dalszych badań naukowych czy pracy w jednostkach działalności gospodarczej.

Na podstawie oceny pracy doktorskiej Pani mgr Pauliny Adrianny Szczygłowskiej zatytułowanej „Zastosowanie materiałów porowatych w reakcji hydrodeoksygenacji” jednoznacznie stwierdzam, że recenzowana rozprawa spełnia wszystkie wymogi Ustawy z dnia 14 marca 2003 roku „o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule naukowym w zakresie sztuki” (Dz. U. nr 65, poz. 595 z 16.04.2003 r., wraz z późniejszymi zmianami), wnioskuję ponadto do Wysokiej Komisji Doktorskiej oraz do Wysokiej Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o przyjęcie pracy i przeprowadzenie dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc pod uwagę niepodważalny wkład w rozwój uprawianej przez Panią mgr Paulinę Adriannę Szczygłowską dziedziny naukowej potwierdzoną licznymi osiągnięciami, a w szczególności wykazaną ambicję i rzetelność naukową stawiam wniosek o wyróżnienie dysertacji.

