

*Recenzja pracy doktorskiej mgr Hanny Golińska-Mażwa - „Nowe katalizatory amooksydacji  
propanu i glicerolu”*

*wykonanej pod kierunkiem naukowym Profesor dr hab. Marii Ziółek*

Po polipropylenie, największa konsumpcja propylenu związana jest z produkcją akrylonitrylu. Wynika to bezpośrednio z jego zastosowań w produkcji włókien akrylowych, żywic akrylonitrylo-butadienowo-styrenowych czy żywic styreno-akrylonitrylowych. Inne znaczące zastosowania dla akrylonitrylu to akryloamid, adyponitryl, czy nitrylowe elastomery. Produkcja akrylonitrylu odbywa się w dniu dzisiejszym prawie wyłącznie na drodze katalitycznej amooksydacji a starszy proces, dominujący do początku lat sześćdziesiątych, związany z hydrocyjanowaniem acetyleny ma tylko znaczenie historyczne. Bez wątpienia Standard Oil Company z Ohio (lepiej znana jako Sohio) obecnie BP America, była pionierem rozwoju technologii amooksydacji i według mojej wiedzy jest prawie wyłącznym licencjodawcą tej technologii w świecie. Podobnie jak propylen dogodnym substratem dla procesu amooksydacji może być również propan czy glicerol. Takie koncerny jak Monsanto, Power Gas, BP czy ICI starają się rozwinąć procesy katalitycznej amooksydacji propanu, kierując się świadomością ryzyka niedoboru surowca, jakim jest propylen jak i również rachunkiem ekonomicznym.

W tematykę tę wpisuje się przedstawiona do oceny rozprawa doktorska Pani mgr Hanny Golińskiej-Mażwa wykonana pod kierownictwem naukowym Pani Profesor Marii Ziółek. Warto podkreślić, że poszukiwanie katalizatorów alternatywnej drogi produkcji akrylonitrylu z propanu (mam tu na myśli świadomość intensywnych prac wspomnianych powyżej koncernów jak i napotykanne problemy związane z aktywacją wiązania C-H w alkanie), postawiło wysoko poprzeczkę przed doktorantką. O trudnościach tych, w formie

skrótowej, ale jednocześnie bardzo klarownej, pisze doktorantka we wstępie jak i informacjach ogólnych części literaturowej. Wydaje się, że w porównaniu tym wskazanie, że jak dotychczas wyraźna przewaga jest po stronie tego pierwszego tzn. propylenu jeszcze dobitniej unaoczniałaby ambitność postawionego zadania. W przypadku propanu, jako substancji wyjściowej, proces katalitycznej konwersji wymaga wyższych temperatur, a dla katalizatorów o najwyższych selektywnościach, które i tak są o około 30% niższe niż w przypadku zastosowania propylenu, dotychczasowe katalizatory są stosunkowo nisko aktywne. Nie bez znaczenia jest również fakt, że poszukiwania nowych katalizatorów amooksydacji doktorantka nie ogranicza się jedynie do propanu, ale bierze pod uwagę również i glicerol – główny produkt uboczny przy produkcji biodiesla.

Przy całkowitej objętości 227 stron, rozprawę podzielono w sposób typowy dla prac doświadczalnych, tym niemniej przyjęta przez mgr Hannę Golińską-Mażwa konwencja prezentacji rezultatów jak i sposób narracji pozwala na ich przejrzystą analizę. W zamieszczonym streszczeniu przedstawiona skrótowa informacja, o czym będą traktować kolejne rozdziały jest również dużym ułatwieniem dla recenzenta.

Część literaturowa podzielona jest na cztery podrozdziały i odnosi się procesów katalitycznego utleniania i amooksydacji, katalizatorów tego procesu jak i ich metod charakterystyki. Oparta jest ona na 260 pozycjach obejmujących również ostatnie doniesienia związane z realizowaną tematyką. Napisana jest on bardzo zwartym językiem z niewielką ilością własnego komentarza, który autorka wprowadza dopiero w części, gdzie odnosi swoje rezultaty do ogólnie panujących poglądów dotyczących procesów amooksydacji jak i utleniania. Pozwala to recenzentowi na wyrobienie sobie własnego poglądu w odniesieniu do rezultatów uzyskanych przez panią mgr Hannę Golińską-Mażwa. Tytuł dysertacji jednoznacznie wskazuje, że większość wysiłku zostanie skoncentrowana na projektowaniu i syntezie katalizatorów utleniania i amooksydacji stąd też informacje ogólne, dotyczące tych procesów, zostały skrócone do niezbędnego minimum nadając pracy dużą przejrzystość.

Zdaję sobie sprawę, że produkcja akrylonitrylu tylko pośrednio związana jest z tematyką dysertacji, nie od rzeczy byłoby jednak zasygnalizowanie, że katalizatory amooksydacji propanu nie ograniczają się tylko do skomplikowanych układów zawierających wanad, jako pierwiastek kluczowy. Próby zastosowania układu soli stopionych jak np.  $KCl-CuCl-CuCl_2$  w jednoetapowym procesie amooksydacji propanu lub propenu są rozwijane przez Lummus Technology Inc.

Dużo bardziej szczegółowo opisana jest preparatyka katalizatorów na bazie mieszanych tlenków wanadowo-antymonowych jak i zawierających komponent niobowy, które obok katalizatorów molibdenianowych są najbardziej aktywne w przemysłowych aplikacja katalitycznej amooksydacji. Łącznie z paragrafem odnoszącym się do preparatyki aktywnych katalitycznie tlenkowych układów w formie rozproszonej na powierzchni nośnika stanowi to największy udział w części literaturowej. Przegląd tych metod preparatyki nie jest ich prostym wyliczeniem, ale starano się go zrobić w taki sposób, aby mógł on posłużyć również, jako wskazówki w projektowaniu nowej generacji katalizatorów. Nie wydaje mi się, że przedstawienie tych metod, co do najmniejszego detalu było konieczne, choć z drugiej strony może to stanowić bardzo dobrą bazę również i dla innych osób zajmujących się powyższą tematyką.

Z dokonanego przeglądu literaturowego odnoszącego się do katalizatorów amooksydacji wynika, że bardzo trudno jest uzyskać powierzchniowe rozwinięcie fazy aktywnej opartej na mieszaninie tlenkowych wanadowo-antymonowych z wykorzystaniem fazy nośnika. Prawie zawsze prowadzi to do drastycznego obniżenia jego powierzchni. Jednym z niewielu literaturowych przykładów, gdzie po naniesieniu fazy aktywnej nośnik w dalszym ciągu spełniał przeznaczoną dla siebie rolę było zastosowanie mezoporowatej krzemionki z uporządkowaną strukturą kanałów tzn. SBA-15. Jak można przypuszczać, doniesienia te były jedną z przesłanek zajęcia się wykorzystaniem materiałów mezoporowatych typu MCM-41 i MCM-48, jako nośników fazy aktywnej procesów amooksydacji.

Elementem spinającym część literaturową jest paragraf będący przeglądem metod fizyko-chemicznej charakterystyki układów będących w centrum zainteresowania doktorantki.

Sposób narracji ułatwia czytelnikowi zarówno poznanie motywów wyboru tematyki badań, ale również zrozumienie wyborów, jakimi się kierowano przy pisaniu części literaturowej. Z przyjemnością muszę stwierdzić, że niniejsza dysertacja należy do grupy tych nielicznych, w których recenzent od pierwszych stron dokładnie zna wizję autora, a nie dochodzi do niej w paragrafie „wnioski końcowe”.

Poprawność językowa nie budzi zastrzeżeń, a zauważone błędy są raczej wynikiem skrótów myślowych lub zbyt dosłownego tłumaczenia a nie konsekwencją braku warsztatu pisarskiego. Do takich skrótów należy np. użycie w zadaniu na str. 44 stwierdzenia: cyt.

„Zdaniem autorów może to świadczyć o małych rozmiarach tych tlenków, przez co nie są one identyfikowane w dyfraktogramach”, gdy najprawdopodobniej chodzi o małe rozmiary ugrupowania sformowanego przez fazę tlenkową. Podobnie w paragrafie opisującym preparatykę katalizatorów (str. 83) użycie słowa „odparowywano” w zdaniu dotyczącym kalcynowanego w 823K nośnika może być trochę mylące – nie wiem czy „standaryzacja” nie byłaby lepszą alternatywą.

Bardzo precyzyjnie i jasno przedstawia autorka cel pracy wskazując, że koncentrować się będzie otrzymaniu katalizatorów zawierających V, Sb i Nb o bardziej rozwiniętej powierzchni niż te znane z literatury. Pokazują jednocześnie, że cel ten będzie chciała osiągnąć wykorzystując mezoporowate krzemionki, niobokrzemiany i glinokrzemiany. Alternatywnym planem „B” powyższych zamierzeń, jest niebanalny czy raczej oryginalny pomysł syntezy fazy aktywnej (mieszanych tlenków metali) z użyciem templatów.

Omówienie uzyskanych rezultatów jest odwzorowaniem szablonu zastosowanego w części literaturowej, co nadaje pracy logicznej spójności a jednocześnie świadczy o nieprzypadkowym doborze aplikowanych badań. Przy zastosowaniu tych samych metod badawczych, autorka stara się dokonać porównania parametrów katalizatora będących konsekwencją użycia MCM-41 lub MCM-48 w charakterze nośnika. Oceny tej dokonywano stosując zarówno dyfrakcję promieniowania rentgenowskiego w zakresie nisko jak i szeroko kątowym, spektroskopię FT-IR i Ramana, spektroskopię UV-Vis, skaningową i transmisyjną mikroskopię elektronową jak i metody prowadzące do powstania mierzalnego promieniowania wtórnego jak np. XPS. Prowadzone testy katalityczne związane były zarówno z oszacowaniem formowania się centrów kwasowych i zasadowych w reakcji rozkładu alkoholu izopropylowego, czy cyklizacji i odwodnienia 2,5-heksanodionu. Finalnie, właściwości katalityczne testowane były w procesach katalitycznego utleniania takich jak amooksydacja propanu i glicerolu jak i w prostym utlenieniu metanolu. W podobny sposób omówione zostały katalizatory oparte na amorficznym niobokrzemianie jak i badania odnoszące się nienośnikowanej fazy aktywnej. Warto zauważyć, że każdy z czterech wymienionych paragrafów mógłby sam w sobie stanowić wystarczającą bazę dysertacji doktorskiej. Wśród wielu wniosków zawartych w kończących rozdział podsumowaniach niektóre z nich mogą mieć istotne zarówno w projektowaniu katalizatorów jak i wytyczaniu kierunków badań nad tą klasą katalizatorów. Przykładem takim jest wykazanie możliwości sterowania tworzeniem się pożądaných faz podwójnych tlenków wanadowo-antymonowych. Ma to swoje bezpośrednie przełożenie na aktywność katalityczną podobnie jak wykazanie roli

niobu w nośniku NbMCM-41 stabilizujące strukturę rutylu w kryształach  $Sb_{0,95}V_{0,95}O_4$  a przez to efektywność tworzenia nitryli w procesie amooksydacji. Wykorzystanie materiałów mezoporowatych, jako nośników katalizatorów utleniania i amooksydacji, nie doprowadziło do otrzymania katalizatorów o powierzchniach zbliżonych do powierzchni wyjściowego nośnika. Z drugiej strony, mając na uwadze fakt, że wytworzenie aktywnej fazy w binarnym układzie tlenkowym wymaga zastosowania wysokich temperatur trudno było takiego przełomu oczekiwać. Do pełnej oceny, związanej z powyższym aspektem, zabrakło mi informacji (lub cierpliwości w jej znalezieniu) dotyczącej powierzchni właściwej samego nośnika MCM-41 lub MCM-48 po ich kalcynacji w temperaturze 923 K. Chciałbym zauważyć jednak, że ciekawość ta towarzyszyła również i doktorantce, gdy na stronie 108 interpretując dyfraktogramy w zakresie małokątowym pisze: cyt., „ ...co świadczy o załamaniu heksagonalnego uporządkowania struktury bądź całkowitym wypełnieniu mezoporów fazą naniesioną”.

Oceniając zakres podjętych badań, nie ulega wątpliwości, że w części doświadczalnej Kandydatka wykonała olbrzymią pracę. Uzyskane wyniki analizowane były nie tylko w aspekcie nowej tematyki naukowej, ale również z punktu widzenia potencjalnego praktycznego ich. Generalnie, wykonane badania wnoszą wiele istotnych informacji w odniesieniu do katalizatorów utleniania i amooksydacji opartych na bazie mieszanych tlenków wanadowo-antymonowych.

Sumując, przedstawiona do oceny praca wykonana została starannie, przy znikomej liczbie potknięć redakcyjnych. Szatę graficzną, rysunki i tabele przygotowano w sposób czytelny. Złożone, trudne cele badawcze zostały przez Autorkę wykonane. Wybrane metody i techniki są adekwatne do realizowanych zadań naukowych, a praca zawiera szereg elementów nowości naukowych o istotnym znaczeniu poznawczym. Zamieszczone w niniejszej recenzji uwagi czy wątpliwości mają charakter polemiczny i nie wpływają w żaden sposób na wartość naukową rozprawy. Materiał w niej zawarty został już częściowo zaprezentowany w 10 oryginalnych publikacjach w renomowanych czasopismach naukowych jak i 4 wydawnictwach zbiorowych.

Biorąc pod uwagę całość dokonań, ważkość problemu jak i znajomość podjętych problemów badawczych, oceniam pracę jednoznacznie bardzo pozytywnie i wnioskuję o wyróżnienie niniejszej pracy doktorskiej.

Reasumując, przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska w pełni spełnia wymogi stawiane tego typu pracom, a zawarte w Dz.U. nr 65, Ustawa 595 z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki a także Rozporządzenie Ministra Edukacji Narodowej i Sportu z dnia 15 stycznia 2004 r /Dz.U. 15 poz.128/. Tak, więc wnioskuję o dopuszczenie Panią mgr Hanę Golińską-Mażwa do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

A handwritten signature in black ink, appearing to be the initials 'HGM' or similar, written in a cursive style.