



INSTYTUT KATALIZY I FIZYKOCHEMII POWIERZCHNI im. JERZEGO HABERA
POLSKIEJ AKADEMII NAUK
ul. Niezapominajek 8, 30-239 Kraków

Prof. zw. dr hab. inż. **Bogdan Sulikowski**
Kierownik Zespołu Chemii Zeolitów I

Tel.: (12) 6395 159; 6395 219 Faks: (12) 4251 923
Poczta elektroniczna: ncsuliko@cyf-kr.edu.pl

Kraków, dn. 7 maja 2012 r.

Recenzja dysertacji doktorskiej Pani Hanny Golińskiej-Mażwy

Tytuł rozprawy: „Nowe katalizatory amooksydacji propanu i glicerolu”

Dysertacja doktorska mgr Hanny Golińskiej-Mażwy została wykonana na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu pod kierunkiem Pani prof. dr hab. Marii Ziółek. Dysertacja liczy 227 stron i obejmuje streszczenie pracy w językach polskim i angielskim, dwustronicowy wstęp, rozwiązanie stosowanych skrótów i akronimów, obszerną część literaturową (70 str.), cel pracy, metodykę pracy (19 str.), wyniki badań i dyskusję (108 str.), wnioski (4 str.), obszerną bibliografię (299 cytowanych pozycji) oraz aneks zawierający spis publikacji Autorki.

Procesy utleniania przebiegające w obecności amoniaku są interesujące zarówno pod względem poznawczym, jak i praktycznym. Autorka w swojej dysertacji zajęła się dwiema reakcjami tego typu - amooksydacją propanu i amooksydacją glicerolu. Należy zauważyć, że w technologii chemicznej następują ciągłe zmiany w doborze surowców do syntez ważnych półproduktów przemysłu chemicznego. Na przestrzeni ostatnich kilkudziesięciu lat obserwuje się w przemyśle przejście od syntez wychodzących z acetylenu i jego pochodnych, poprzez procesy oparte na niższych olefinach, do procesów wykorzystujących niskocząsteczkowe alkany. Te ostatnie są dostępne na rynku w dużych ilościach, w związku z tym są stosunkowo tanie, a ich funkcjonalizacja jest ważnym zagadnieniem technologicznym, podejmowanym przez wiele grup badawczych na świecie. Podobnie przedstawia się sytuacja z glicerolem. Związek ten pojawił się na rynku w znacznych ilościach w związku z rozwojem technologii biopaliw. Wśród wielu możliwych dróg wykorzystania propanu i glicerolu (np. na drodze selektywnego utleniającego odwodornienia), wykorzystanie procesów amooksydacji jest szczególnie interesujące z poznawczego, a w dalszej perspektywie również praktycznego punktu widzenia. Dlatego obranie za temat rozprawy doktorskiej amooksydacji propanu i amooksydacji glicerolu uważam, w świetle powyższych uwag, za celowe, ambitne i w pełni uzasadnione.

Dysertacja doktorska jest napisana w układzie klasycznym i dzieli się na dwie główne części, czyli literaturową i doświadczalną. Rozprawę doktorską rozpoczyna krótkie *Streszczenie pracy*, w którym Autorka naświetla pokrótce zagadnienia, którymi postanowiła

się bliżej zająć i które rozwija bardziej szczegółowo we *Wstępie*, a potem w *Celu pracy* umieszczonym po części literaturowej. Dwa początkowe rozdziały są napisane jasno. Na str. 7 Autorka podaje, że cena glicerolu spadła gwałtownie, na poparcie tego stwierdzenia nie przytacza jednak źródłowych danych ilościowych.

W rozdziale 3 podano rozwiązania stosowanych skrótów i akronimów, przez co unika się zbędnych powtórzeń w tekście. Wszystkie otrzymane katalizatory i ich nośniki zebrano na początku rozdziału *Wyniki badań i dyskusja* (str. 102-104) w tabeli, podając ich symbole i krótkie schematy syntezy wraz z odnośnikami do opublikowanych prac własnych. Dodatkowo spis katalizatorów i nośników, co jest już tradycją prac wychodzących z UAM, Autorka dołączyła osobno. Ułatwia to znacznie analizę i ocenę całego tekstu.

W obszernej 70-stronicowej części literaturowej Autorka omawia na początku zagadnienia związane z procesami katalitycznymi utleniania metanolu i amooksydacji glicerolu oraz propanu. Przytacza mechanizmy reakcji i zestawia w tabeli 4.1 katalizatory amooksydacji propanu. Osobny podrozdział jest poświęcony roli niobu w katalizatorach.

W części dotyczącej amooksydacji glicerolu doktorantka podaje schemat reakcji. Schemat ten nie jest jednakże mechanizmem reakcji, co sugeruje tytuł podrozdziału 4.1.2.3, lecz prostym schematem przebiegu dwuetapowej reakcji. Etap I, czyli odwodnienie glicerolu, to proces dobrze znany. Procesy odwodnienia alkoholi jedno- i wielowodorotlenowych na centrach kwasowych są bowiem dobrze poznane i opisane w literaturze przedmiotu wraz z odpowiednimi mechanizmami reakcji.

Rozdział 4.1.3. dotyczy reakcji utleniania metanolu. Tutaj, po prawidłowo ujętym wstępie, Autorka omawia mechanizmy reakcji utleniania metanolu i przytacza równania reakcji. Dwa ostatnie paragrafy na stronie 21 i rysunek nr 4.6 na stronie 22 zawierają jednak błędne informacje. Eter dimetylowy nie jest produktem utleniania metanolu, jak podano w tekście i podpisie do rysunku. Rys. 4.6 pokazuje jedynie rozmaite transformacje metanolu. (por. uwagi w poprzednim paragrafie). Podrozdział 4.1.3.4 kończy krótkie zestawienie reakcji utleniania metanolu na katalizatorach wanadowych i wanadowo-antymonowych. Wśród wielu istotnych cytowań brak odnośników do prac przeglądowych dotyczących właściwości takich katalizatorów tlenkowych, które były przedmiotem wielu badań w ostatnich kilkudziesięciu latach [por. np. *Top. Catal.* **11/12**, 23-42 (2000); *Ann. Rep. Prog. Chem., Sect. C* **96**, 297-334 (2000), i odnośników tamże].

Preparatyce katalizatorów V-Sb poświęcono rozdział 4.2. W rozdziale tym Autorka, na podstawie wielu prac, zestawia dane nt. preparatyki i właściwości wielu mieszanych katalizatorów tlenkowych, dwu- i więcej składnikowych. Cytowane są tu wyczerpująco prace opublikowane przez znane zespoły badawcze, np. G. Centi, M.S. Park'a i V. Vislovskiy'ego. Rozdział ten jest raczej zestawieniem i omówieniem kolejno wybranych prac. Na początku rozdziału 4.2.2 brak ogólnego wprowadzenia informującego, na jakich nośnikach były dotąd osadzone mieszane tlenki. Omówione są kolejno rozmaite nośniki, a rozdział zaczyna się od omówienia kilku prac zespołu M. Bañaresa z ostatniego dziesięciolecia. Rozdział dotyczący preparatyki katalizatorów powinien kończyć się syntetycznym podsumowaniem, z którego

wynikałby jasno związek pomiędzy składem faz tlenkowych, ich morfologią, rodzajem nośnika, właściwościami katalitycznymi itd., a stosowanymi metodami syntezy takich układów. Podsumowanie takie w sposób bardziej naturalny doprowadziłoby Autorkę do sformułowania planu badań własnych.

Kolejny rozdział opisuje powstawanie i właściwości mezoporowatych sit molekularnych MCM-41 i MCM-48. Są one stosowane przez Autorkę jako matryce do nakładania aktywnych faz tlenkowych V-Sb. Dane odnośnie MCM-41 przytoczono obszernie i poprawnie, cytując najistotniejsze prace. Pewien niedosyt sprawia natomiast ubogi opis i charakterystyka materiału typu MCM-48, któremu poświęcono niecałą stronę 57. A jest to materiał o nadzwyczaj interesującej strukturze i właściwościach fizykochemicznych [por. np. wysoko cytowaną pracę V. Alfredsson, M.W. Anderson, *Chem. Mater.* **8**, 1141-1146 (1996)]. Taki stan rzeczy wynika być może ze zwrócenia większej uwagi w części doświadczalnej na matrycę MCM-41.

W swojej pracy doktorantka zastosowała, co należy wyraźnie zaznaczyć, bogaty zestaw metod fizykochemicznych służących do badania otrzymanych próbek. I tak, doktorantka wykorzystwała następujące metody: dyfraktometrię proszkową, adsorpcję/desorpcję N₂, spektroskopie - FT IR, Ramana, UV-vis, EPR, XPS, ICP, XRF oraz mikroskopie elektronowe - skaningową i transmisyjną. Ilość wykonanych badań fizykochemicznych przekracza znacząco liczbę technik stosowanych zwykle w rozprawach doktorskich. Ostatni podrozdział części literaturowej omawia reakcje testowe stosowane dodatkowo w pracy w celu scharakteryzowania nośników i katalizatorów. Są to transformacje odpowiednio izopropanolu oraz 2,5-heksanodionu. W części literaturowej podano także krótkie charakterystyki substratów i najważniejszych produktów badanych reakcji.

Podsumowując część literaturową, uważam, że Autorka przedstawiła aktualny stan wiedzy w referowanej rozległej dziedzinie dot. mieszanych katalizatorów tlenkowych. Rozdział ten obejmuje, poza kilkoma wyjątkami omówionymi powyżej, dobrze udokumentowany materiał oparty na cytowaniach obszernej literatury źródłowej.

Cel pracy jest sformułowany na stronach 81-82. Podstawowym celem było otrzymanie nowych katalizatorów w oparciu o układ dwuskładnikowy V-Sb i trójskładnikowy V-Sb-Nb. Zastosowanie niobu do modyfikacji katalizatorów wpisuje się doskonale w wieloletnie badania prowadzone w tym zakresie w zespole Pani profesor Marii Ziółek. Badania katalityczne zaplanowano dla trzech reakcji, tytułowych amooksydacji propanu w fazie gazowej i glicerolu w fazie ciekłej, oraz dodatkowo utleniania metanolu. Należy zaznaczyć, że wykonanie badań katalitycznych procesu amooksydacji propanu było trudne pod względem technicznym, z uwagi na konieczność dokładnego, równoczesnego dozowania do reaktora czterech różnych gazów w wysokich temperaturach.

W odróżnieniu od większości prac dotąd opublikowanych, Autorka postanowiła otrzymać katalizatory o bardziej rozwiniętej powierzchni właściwej. W związku z tym do osadzenia faz aktywnych V-Sb-Nb zaplanowała zastosowanie matryc o wysokiej powierzchni z grupy mezoporowatych sit molekularnych typu MCM-41 i MCM-48. Kolejnymi matrycami były

nieuporządkowany krzemian niobu NbSiO_x oraz dla porównania komercyjny ditlenek krzemu. Zaplanowano wykonanie bogatej charakterystyki fizykochemicznej otrzymanych preparatów z wykorzystaniem metod podanych powyżej. W końcu, poza trzema głównymi reakcjami, doktorantka postanowiła scharakteryzować katalizatory w dwóch reakcjach testowych, mających na celu dodatkową ocenę ich właściwości kwasowych i redokсовых. Jako reakcje testowe zastosowała transformacje 2,5-heksanodionu i 2-propanolu.

Przechodzę do omówienia głównej, najobszerniejszej części rozprawy (108 str.), poświęconej opisowi i dyskusji wyników badań własnych doktorantki. Część doświadczalna napisana jest w sposób przyjęty w dysertacjach doktorskich i obejmuje omówienie wykonanych syntez matryc, ich modyfikacji, układów tlenkowych i katalizatorów, stosowanych metod badawczych, pomiarów fizykochemicznych i testów katalitycznych. Na wstępie omówione są w wyczerpujący sposób procedury otrzymywania nośników, faz aktywnych i materiałów zawierających fazy aktywne rozproszone w nośnikach. W przypadku MCM-41 na 1 g nośnika użyto 25 %wag. Sb i 5 %wag. V. Dla nośnika MCM-48 podano jedynie bezwzględne ilości Sb, V i Nb, bez podania sumarycznej ilości faz nakładanych na matrycę. Z ilości użytych odczynników przytoczonych w tekście można wnioskować, że ilości te są zbliżone do układu opartego na MCM-41.

W następnej części tekstu rozprawy Autorka zestawiała zwięzłe opisy badań fizykochemicznych wykonanych przy użyciu bogatej palety metod doświadczalnych. W opisach analiz chemicznych zawartych w podrozdziale 6.2.1. nie podała jednak dokładności poszczególnych oznaczeń. Jest to istotne np. w metodzie XRF, gdzie wykonano krzywe kalibracyjne z mieszanin odpowiednich tlenków, ale z tekstu czytelnik nie dowiaduje się już, na ilu punktach oparte były krzywe kalibracyjne, jakie są odchylenia standardowe i w końcu jaka była dokładność oznaczenia. Te same uwagi odnoszą się do dokładności wyznaczenia stopnia konwersji i selektywności w poszczególnych reakcjach testowych.

W podrozdziale 4.4.4. na str. 67 brakuje krótkiego omówienia rodzaju źródeł wzbudzenia stosowanych w spektroskopii Ramana. Długość fali promieniowania wzbudzającego przejścia ramanowskie ma bowiem duże znaczenie w odniesieniu do katalizatorów tlenkowych, zwłaszcza zawierających wanad.

Tabletki do badań w podczerwieni wykonywano stosując ciśnienie prasowania ok. 15 MPa (str. 90). Nasuwa się pytanie, czy pod takim wysokim ciśnieniem nie nastąpiło częściowe załamanie struktury, zwłaszcza sił molekularnych typu MCM ?

W opisie procesu amooksydacji glicerolu określono ilość substratu dodawaną do reaktora jako 0,5 mmola, czyli ok. 0,03 do 0,04 g (str. 99). Taka ilość glicerolu to zaledwie ułamek jednej kropli, w związku z tym nasuwa się pytanie o sposób dozowania substratu, powtarzalność dozowania i w końcu wielkość błędu przy tym popełnianego. (Zakładam, że nie jest to błąd powstały podczas edycji tekstu.) Jeden mol glicerolu to 92 g, zatem 0,5 mmola to 0,046 g. W rzeczywistości do reakcji testowej używano 0,03–0,04 g, czyli od 0,33 do 0,43 mmola glicerolu, a nie 0,5 mmola, jak podano w tekście rozprawy. Przy opisie testów katalitycznych ilość glicerolu dodawana do reaktora jest jednym z najważniejszych parametrów procesu.

Rozdział dotyczący układów V-Sb na MCM-41 jest bardzo dobrze udokumentowany wynikami badań fizykochemicznych i katalitycznych, na podstawie których Autorka pisze podsumowanie tego rozdziału zamieszczone na str. 137. Jednym z zasadniczych wniosków jest wykazanie, że niob w sicie molekularnym MCM-41 stabilizuje strukturę igłowych kryształów fazy antymonowo-wanadowej $Sb_{0,95}V_{0,95}O_4$ o strukturze rutyłu. Fazy antymonowo-wanadowe osadzone na glinowej formie [Si,Al]-MCM-41 wykazują wysokie selektywności tworzenia formaldehydu. Rozdział ten skłania do postawienia kilku pytań szczegółowych. Czy można uniknąć tworzenia się fazy $NaSb_5O_{13}$ usuwając sól z sita MCM-41 po syntezie? Dlaczego objętość porów w próbce 0,5VSb/MCM-41 wynosi aż $0,90\text{ cm}^3/\text{g}$ (w porównaniu do czystej matrycy $0,70\text{ cm}^3/\text{g}$, Tabela 7.3) ? We wszystkich pozostałych preparatach obserwuje się bowiem systematyczne obniżanie objętości porów po osadzeniu fazy wanadowo-antymonowej. Mikrofotografie otrzymane metodą TEM wskazują, że w wyniku zastosowania bardzo dużej ilości fazy VSb możemy mieć do czynienia z mieszaniną fizyczną *MCM-41+faza VSb obecna w jego porach*, oraz drugiego układu, stanowiącego *odrębną fazę VSb*, która nie mogła zostać osadzona w kanałach MCM-41 ze względu na dużą ilość. Sześciowierszowy opis zdjęć TEM w podrozdziale 7.2.1.4 jest nazbyt lakoniczny i nie rozwiewa wątpliwości w tym zakresie.

Na stronie 118 Autorka pisze: „W widmach wszystkich modyfikowanych materiałów zaobserwowano niewielkie przesunięcia pasm od struktury rutyłu, co może świadczyć o oddziaływaniu nośnika z naniesioną fazą Sb-V-Ox.” Jak duże są te przesunięcia?

Wyniki testów katalitycznych zostały ujęte w tabelach i na rysunkach w układzie współrzędnych stosowanym zwykle w takich reakcjach, czyli selektywność w funkcji konwersji. Wnioski z tej części badań zebrane w podsumowaniu są poprawne.

Kolejny rozdział omawia wyniki badań układu VSb/MCM-48. W porównaniu z matrycą MCM-41 zwraca uwagę większe zachowanie objętości porów po naniesieniu fazy aktywnej. Omówienie wyników badań metodą TEM obejmuje zaledwie pięć wierszy. Na rys. 7.34 pasma zinterpretowane jako pochodzące od fazy SbO_x przy 782 i 602 cm^{-1} są niewidoczne i według mnie stanowią szum linii podstawowej.

Po eksploracji układów V-Sb opartych na mezoporowatych sitach molekularnych typu MCM, w następnym rozdziale Autorka ujęła zastosowanie w roli nośników katalizatorów matryc krzemionkowych typu $NbSiO_x$ i SiO_2 . Rozdział ten napisany jest w podobnym jak poprzednio układzie tematycznym. Proces amooksydacji propanu na katalizatorach z tej grupy zachodzi nieselektywnie. Nośnik $NbSiO_x$ i preparaty na nim oparte dają w temp. 773 K głównie produkt odwodornienia propanu (propen), akrylonitryl (na 0,5VSb) i aldehyd octowy (na nośniku i 1VSb). Natomiast SiO_2 i układy binarne VSb na nim oparte prowadzą prawie wyłącznie do propenu. Dlaczego tak się dzieje pozostaje w zasadzie niewyjaśnione, pomimo wykonanych wielu badań charakteryzujących te układy, omówionych w poprzednich rozdziałach.

W procesie amooksydacji glicerolu obserwuje się niską selektywność do akrylonitrylu (poza preparatem 0,5VSb/ SiO_2). Na katalizatorach tej serii tworzy się przede wszystkim

akroleina, a także w mniejszych ilościach 1,2-propanodiol i propanal. Opis tych wyników jest bardzo krótki i ogranicza się do opisu zaobserwowanych faktów.

Na tych samych układach VSb opartych na matrycach krzemionkowych przebiega natomiast bardzo dobrze konwersja metanolu, z wysoką selektywnością do formaldehydu, ok. 90 % i wyżej. Niski wzrost konwersji metanolu po podwyższeniu temperatury o 50 stopni może wskazywać na przebieg procesu w obszarze dyfuzyjnym, zwłaszcza na matrycy NbSiO_x i katalizatorze 0,5VSb (Tabela 7.2.5). W podsumowaniu tego rozdziału zamieszczonym na str. 179-180 brak ciągłości wyводу.

Ostatni rozdział części doświadczalnej jest poświęcony syntezie binarnych tlenków wanadu i antymonu. Syntezy prowadzono w obecności *Pluronicu 123*, co miało doprowadzić do uzyskania wyższej powierzchni otrzymanych układów VSb, które posłużyły z kolei do naniesienia na ich powierzchnię fazy NbO_x . W ten sposób otrzymano bardzo ciekawy układ „odwrócony” w stosunku do uprzednio opisanego katalizatora VSb/ NbSiO_x . Zastosowanie organicznego szablonu *Pluronic* doprowadziło, zgodnie z oczekiwaniami, do uzyskania preparatów o wyżej rozwiniętej powierzchni właściwej. We wszystkich otrzymanych katalizatorach była obecna faza antymonowo-wanadowa o strukturze rutylu. Zidentyfikowano też drugą fazę tlenku antymonu Sb_2O_4 . W procesie amooksydacji propanu obserwowano stosunkowo wysokie selektywności do akrylonitrylu, dochodzące do 57 %, przy niskiej konwersji. Na jednym z preparatów tworzył się w dużej ilości, obok propenu, aldehyd octowy. Wprowadzenie niobu do preparatów prowadziło do wyższej kwasowości i obniżało selektywności do pożądaných produktów amooksydacji propanu i glicerolu. Katalizatory otrzymane w oparciu o *Pluronic* okazały się atrakcyjne w reakcji utleniania metanolu. Doktorantka wykonała dla tej serii preparatów szczegółowe badania w atmosferze zawierającej tlen, a także w warunkach beztlenowych. Stosowała też „zatrucie” centrów kwasowych pirydyną, dyskutując właściwości aktywnego tlenu na powierzchni katalizatora. Wyniki z tego rozdziału pracy zostały ogłoszone w renomowanym czasopiśmie *Journal of Catalysis*.

W rozdziale 8. *Wnioski* Autorka podsumowała najważniejsze wnioski wynikające z przeprowadzonych badań. Rozdział ten przedstawia i podsumowuje wyniki w podziale na tlenki VSb nośnikowane i tlenki o rozwiniętej powierzchni. Wnioski są sformułowane jasno i przejrzysto. Rozdział ten kończy się zwięzłym podsumowaniem całości rozprawy doktorskiej.

Literatura przedmiotu licząca 299 pozycji jest cytowana poprawnie i obejmuje także starsze, klasyczne prace opublikowane przed rokiem 1990. Znalazłem tylko nieliczne pominięcia istotnych cytowań. W dyskusji wyników zabrakło nawiązania do kilku wcześniejszych artykułów np. I. Wachsa, poświęconych badaniom katalizatorów tlenkowych osadzanych na różnych nośnikach, w tym również na SiO_2 , metodą spektroskopii Ramana. Zagadnieniu zwilżalności tlenków przez tlenki poświęcono obszerną literaturę źródłową, zebraną np. w przeglądzie Xie i Tang'a zamieszczonym w *Adv. Catal.* **37**, 1 (1990). Przy opisie fazy antymonowo-wanadowej brakuje odnośnika do oryginalnej pracy Hansen'a *et al.* dotyczącej oznaczenia struktury krystalicznej $\text{Sb}_{0,92}\text{V}_{0,92}\text{O}_4$, a opublikowanej w *J. Solid State*

Chem. **102**, 340-348 (1993). W końcu przy omawianiu roli fazy Sb_2O_4 brakuje odnośnika i nawiązania do koncepcji B. Delmona i współpracowników, zwanej w literaturze pod określeniem *remote control mechanism* [np. *Appl. Catal A* **81**, 141 (1992)].

Pewne fragmenty pracy czyta się trudno. Z korzyścią dla całości tekstu byłoby na przykład zgrupowanie w jednym miejscu, w części doświadczalnej, informacji zawartych w rozdziale 4.4. *Metody charakterystyki...* znajdujących się na stronach 58–79, oraz opisu badań wykonanych przy użyciu tych metod ujętych w rozdziale 6.2. *Charakterystyka otrzymanych katalizatorów* na stronach 88-101.

Dysertacja doktorska mgr Hanny Golińskiej-Mażwy zawiera pewne nieścisłości i błędy różnej natury, które z obowiązku recenzenta muszą wymienić, niezależnie od pozytywnej oceny całości rozprawy. Nomenklatura chemiczna używana jest na ogół poprawnie. W tekście naukowym należy jednak unikać określeń potocznych lub zwyczajowych, pisząc np. *acetaldehyd* zamiast aldehydu octowego, *templat* (bardzo niefortunna kalka z języka angielskiego - *template*) zamiast szablonu organicznego lub czynnika strukturotwórczego. (O „surfaktancie – środku ukierunkowującym” Autorka pisze prawidłowo w jednym miejscu na str. 83.)

Na str. 7 doktorantka używa określenia *admolekuły* - będące neologizmem.

We wzorach na str. 11 używa sumarycznych wzorów typu „ C_3H_3N ”, „ C_2H_3N ” zamiast poprawnych $CH_2=CH-CN$, CH_3-CN .

W wielu miejscach rozprawy Autorka określa *fazę antymonowo-wanadową $Sb_{0,95}V_{0,95}O_4$* o strukturze *rutylu* zbyt daleko idącym skrótem myślowym *faza rutylu* lub *rutyl*. Otóż *rutyl* jest nazwą jednej z trzech odmian polimorficznych ditlenku tytanu TiO_2 i dlatego używanie nazwy *rutyl* lub *faza rutylu* w stosunku do *fazy antymonowo-wanadowej* wprowadza czytającego w błąd.

Oznaczenie faz $SbVO_x$ dodatkowymi symbolami *Ta* lub *Tb* jest niefortunne, ponieważ skróty te oznaczają odpowiednio pierwiastki tantal i terb.

Nieprawidłowe jest rozpoczynanie zdania od przysłówka pytajnego *kiedy*, zamiast poprawnego *gdy* lub *podczas gdy* (np. na stronach 137, 210).

W tekście spotyka się często niefortunne sformułowania: „...bazujące na tlenku krzemu,...bazujące na tlenku tytanu,...katalizatorów bazujących na NbMCM-41...”, obecne nawet w tytule rozdziału „7.4. Katalizatory bazujące na $NbSiO_x$ i SiO_2 ...”. Występują też błędy edycyjne słów lub fragmentów, trudne do uniknięcia w tekście o takiej dużej objętości.

Stwierdzam, że poza wyżej wymienionymi usterkami rozprawa jest zredagowana poprawnie i posiada przejrzysty układ graficzny. Wymienione niedociągnięcia edycyjne nie umniejszają zawartości merytorycznej dysertacji doktorskiej. Należy podkreślić, że doktorantka zaplanowała i zrealizowała bardzo obszerny, monotematyczny i ambitny program badań dotyczący syntezy i właściwości mieszanych katalizatorów tlenkowych wanadowo-antymonowych. Katalizatory te oraz wyjściowe matryce zostały bardzo dokładnie zbadane w trzech głównych procesach, a także w dwóch reakcjach pomocniczych. Wyniki badań doprowadziły do sformułowania interesujących wniosków, stanowiących nowość

naukową w zakresie mieszanych układów tlenkowych VSb i VSbNb. Ilość badań fizykochemicznych wykonanych i opisanych w tekście jest imponująca i znacznie przewyższa tę stosowaną zwykle w rozprawach doktorskich, i nie tylko. Przedstawiona charakterystyka fizykochemiczna katalizatorów tlenkowych jest najpełniejsza spośród znanych mi artykułów i opracowań. Taki stan rzeczy musiał znaleźć swoje odzwierciedlenie w ogłoszeniu szeregu interesujących publikacji. Pani mgr Hanna Golińska-Maźwa jest współautorką dziesięciu artykułów opublikowanych w czasopismach o cyrkulacji międzynarodowej, w tym:

- * pięciu w ***Catalysis Today***,
- * dwóch w ***Applied Catalysis A: General***, i po jednym odpowiednio w:
 - * ***Journal of Catalysis***;
 - * ***Studies in Surface Science and Catalysis***;
 - * oraz ***Topics in Catalysis***.

Są to czołowe czasopisma z dziedziny katalizy umieszczone na liście filadelfijskiej i posiadające wysokie IF (*impact factor*). Cztery dalsze doniesienia Autorka opublikowała w krajowych i zagranicznych materiałach konferencyjnych.

Podsumowując stwierdzam, że założone cele pracy doktorskiej zostały w pełni osiągnięte. Przedstawiona do oceny dysertacja doktorska Pani Hanny Golińskiej-Maźwy zatytułowana „*Nowe katalizatory amooksydacji propanu i glicerolu*” reprezentuje wysoki poziom merytoryczny i spełnia wszelkie wymagania odnośnie rozpraw doktorskich określone w *Ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki* (Dz.U. nr 65 z 14.03.2003 r., poz. 595, oraz Dz.U. nr 164 z 27.07.2005 r., poz. 1365, wraz z późniejszymi zmianami w Dz.U. nr 84, poz. 455 z 18.03.2011 r.).

W związku z powyższym **wniosuję o dopuszczenie** Pani mgr Hanny Golińskiej-Maźwy do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Ponadto, biorąc pod uwagę całokształt przedstawionej mi do oceny rozprawy i uwagi sformułowane w poprzednim paragrafie, **wniosuję o wyróżnienie rozprawy doktorskiej.**



Prof. zw. dr hab. inż. Bogdan Sulikowski