



RECENZJA

pracy doktorskiej Pani mgr Pauliny Adrianny Szczyglewskiej zatytułowanej „Zastosowanie materiałów porowatych w reakcji hydrodeoksygenacji”, opracowana na zlecenie Dziekana Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu (L. dz. WCH/358/JT/2019) z dnia 11 lipca 2019 r.

Uwagi ogólne

Pani mgr Paulina Adrianna Szczyglewska wykonała pracę doktorską pod opieką promotora Pani Profesor dr hab. Izabeli Nowak oraz promotora pomocniczego Pani dr Agnieszki Feliczak-Guzik w Pracowni Chemii Stosowanej na Wydziale Chemii Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu. Tematyka recenzowanej pracy leży w zakresie badań prowadzonych w zespole kierowanym przez Panią Profesor Izabele Nowak i dotyczy syntezy nowych uporządkowanych mezoporowatych materiałów o właściwościach katalitycznych. Praca doktorska Pani mgr Pauliny Adrianny Szczyglewskiej doskonale wpisuje się w nurt badań związanych z aktualnym problemem wykorzystywania odnawialnych źródeł energii, i zwłaszcza biomasy jako wyjściowego surowca do wytwarzania biopaliw. W ramach przedstawianej pracy doktorskiej przeprowadzono kompleksowe badania obejmujące syntezę zaprojektowanych mezoporowatych krzemionek modyfikowanych atomami metali z grupy platynowców (Pt, Pd, Ru, Ir) w celu sprawdzenia ich właściwości katalitycznych w procesach hydrodeoksygenacji wybranych modelowych związków chemicznych składowych produkowanych z biomasy oraz skuteczności przekształcenia tych związków w proste węglowodory.

Ocena formalna i merytoryczna pracy.

Oceniana praca doktorska została przedstawiona w klasycznej formie zawierającej wszystkie niezbędne elementy rozprawy naukowej. Tytuł przedstawionej rozprawy jest poprawnie zdefiniowany i odpowiada stawianemu celowi oraz uzyskanym wynikom badań. Praca jest bardzo dobrze ustrukturyzowana w ramach określonego tematu zagadnienia. Jest bardzo obszerna, obejmuje 257 stron tekstu i składa się ze wstępu, kolejnych logicznie ułożonych rozdziałów części literaturowej (przeгляд literaturowy – 52 strony), uzasadnienia celu i poszczególnych zadań pracy, części eksperymentalnej zawierającej opis stosowanych w pracy metod badawczych (20 stron) oraz

dyskusję uzyskanych wyników w przeprowadzonych eksperymentach (122 strony), podsumowania i wniosków końcowych, streszczenia w języku polskim i angielskim, opis dorobku naukowego oraz bibliografię obejmującą 173 pozycji cytowania zróżnicowanych źródeł literaturowych dotyczących różnych aspektów omawianego tematu pracy, głównie artykułów naukowych i monografie. Dobór literatury wykorzystanej przy napisaniu pracy jest uzasadniony merytorycznie i świadczy o dobrej orientacji Doktorantki w podejmowanej problematyce badawczej. Na podkreślenie zasługuje dominujący wkład objętościowy w pracy części eksperymentalnej, około 4/5 całości manuskryptu rozprawy. Natomiast, w rozplanowaniu manuskryptu pracy, rozdział „opis dorobku naukowego” chyba bardziej by pasowało umieścić na koniec pracy jako dodatek.

Praca napisana jest poprawnym językiem naukowym w sposób przejrzysty, jednoznaczny i z zachowaniem spójności wypowiedzi. Trafnie ilustrowana wzorami, wykresami, schematami reakcji i tabelami które pomagają czytelnikowi lepiej się zorientować w treści prezentowanych wypowiedzi w tekście.

We Wstępie Doktorantka w klarowny sposób określa aktualność podejmowanej w pracy tematyki badawczej, związanej z problemem rosnącego zapotrzebowania energetycznego ludzkości, wykorzystywaniem odnawialnych źródeł energii, i zwłaszcza uzyskaniem biopaliwa z biomasy. Akcentuje uwagę na trudnościach technologicznych przekształcenia związków chemicznych znajdujących się w biomacie w kondycyjne biopaliwo wskazując na perspektywy wykorzystania w tym procesie katalitycznej hydrodeoksygenacji. Uzasadnia możliwości skutecznego wykorzystania w tym procesie nowych materiałów o właściwościach katalitycznych syntezowanych na podstawie uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych modyfikowanych przez metale szlachetne. Określa cele i główne etapy przeprowadzonych badań eksperymentalnych. Wstęp daje integralne przedstawienie o zasadności podjętego problemu badawczego i strukturze wykonanej pracy.

W części literaturowej Pani mgr Paulina Adrianna Szczyglewska bardzo wnikliwie i w kompetentny sposób przedstawia zagadnienia określonego tematu. W pierwszym rozdziale Ona przedstawia informację o tradycyjnych reśursach nieodnawialnych źródeł energii i globalnych zagrożeniach ekologicznych związanych z ich wykorzystaniem oraz informację o alternatywnych, oszczędnych dla środowiska naturalnego, sposobach produkcji energii z surowców odnawialnych. Akcentując że wytwarzanie paliw ze źródeł odnawialnych jest zgodne z zasadami Zielonej Chemii. W kolejnym rozdziale konsekwentnie, w formie krótkich referatów charakteryzuje poszczególne odnawialne źródła energii (woda, wiatr, promieniowanie słoneczne, geotermia czy biomasa) oraz ich potencjał energetyczny. Przy tym Doktorantka stara się obiektywnie ocenić potencjał biomasy jako wyjściowego surowca do wytwarzania biopaliw będących alternatywą dla paliw ropopochodnych uwzględniając zalety jak również wady wynikające ze stosowania biomasy w produkcji biopaliw. W tych porównaniach (Tab. 1) może nie zbyt fortunnie takie pierwiastki jak

wapń i magnez są zaliczane do substancji lotnych, i też nie jestem pewien czy ograniczoną emisję niebezpiecznych substancji można traktować jako zaletę, a regionalną dostępność zaliczać do wad. Następnie Doktorantka przedstawiła najważniejsze zagadnienia dotyczące biopaliw, ich klasyfikacji według genezy wykorzystywanej biomasy i postaci wykorzystywania, charakterystyki najczęściej produkowanych aktualnie biopaliw (biodiesla, bioetanolu, biowodoru oraz biobutanolu) oraz zestawienia biopaliw z paliwami kopalnymi pod względem takich czynników jak: emisja CO₂, odnawialność, bezpieczeństwo oraz poprawa ekonomiczna. W tym zestawieniu (tab. 3) dwóch typów paliw w punkcie „Bezpieczeństwo” chyba nie zbyt jasne jest określenie „Produkcja biopaliw jest wysoce bezpieczna; wycieki biopaliw mogą być rozłożone i wchłonięte w naturalny sposób”. Czy wycieki biodiesla są tak bardziej bezpieczny za wycieki zwykłego oleju napędowego? Dalej Doktorantka uzasadniono przedziela znaczną uwagę opisu metod stosowanych w konwersji biomasy do biopaliw (termochemiczne metody, spalanie, gazyfikacja, upłynnianie hydrotermalne, piroliza) z omówieniem podstawowych właściwości biooleju (zawartość wody, zawartość tlenu, kwasowość, polarność, lotność oraz zawartość cząstek stałych) oraz opisu metod (sposobów) modernizacji biooleju (kraking katalityczny, reformowanie parą wodną, estryfikacja, ekstrakcja nadkrytyczna, emulsyfikacja, oraz hydrodeoksygenacja). Autorka w bardzo wnikliwy sposób zastanawia się na wykorzystanej w swojej pracy metodzie wodoroodtleniania (hydrodeoksygenacji) z dokładnym opisem typów reakcji zachodzących w procesach wodoroodtleniania (hydrodeoksygenacji – HDO). Konsekwentnie przedstawia bardzo wnikliwe i zwięzłe opracowanie literaturowe dotyczące charakterystyki związków chemicznych biopaliw, wpływu warunków eksperymentu na skuteczność przebiegu reakcji hydrodeoksygenacji (temperatura, ciśnienie wodoru, czas prowadzenia reakcji, rodzaj substancji aktywnej, rodzaj nośnika), zestawienia najczęściej wykorzystywanych układów katalitycznych w procesie hydrodeoksygenacji. Doktorantka też w kompletny sposób scharakteryzowała stan wiedzy o materiałach porowatych skupiając się na szczegółowym omówieniu właściwości uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych z grupy M41S i grupy SBA oraz metodach ich syntezy i funkcjonalizacji. W końcowym rozdziale Doktorantka zintegrowała literaturowe doniesienia dotyczące budowy i właściwości katalizatorów heterogenicznych, metodach charakterystyki katalizatorów heterogenicznych, etapach heterogenicznej reakcji katalitycznej i parametrach oceny skuteczność pracy katalizatora (aktywność, selektywność i stabilność

Podsumowując, można stwierdzić że przegląd literaturowy jest bardzo dobrym wprowadzeniem do podejmowanej w pracy tematyki badawczej tworząc szerokie kompetentne informacyjne tło dla badań eksperymentalnych i świadczy o dokonanej przez Doktorantkę rzetelnej analizie doniesień literaturowych.

W pracy zostało klarownie sformułowane cel badań i główne zadania badawcze części eksperymentalnej. Celem nadrzędnym rozprawy doktorskiej Pani mgr Pauliny Adrianny

Szczygłowskiej zadeklarowała: „wykorzystanie uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych modyfikowanych atomami metali przejściowych w reakcji hydrodeoksygenacji związków chemicznych wchodzących w skład biooleju w łagodnych warunkach eksperymentalnych”. Główne zadania badawczy Ona uzasadniono podzieliła na 4 konsekwentnych etapy: synteza uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych modyfikowanych atomami metali przejściowych; charakterystyka właściwości fizykochemicznych zsyntetyzowanych katalizatorów heterogenicznych; optymalizacja warunków reakcji hydrodeoksygenacji; badanie reakcji hydrodeoksygenacji wybranych związków chemicznych z zastosowaniem zsyntetyzowanych katalizatorów heterogenicznych w zmiennych warunkach eksperymentalnych.

Podstawowym założeniem zaplanowanych badań było prawidłowo przyjęto, że uporządkowane mezoporowate materiały krzemionkowe charakteryzuje dobrze rozwinięta powierzchnia właściwa, obecność systemu mezoporów i stabilność termiczna (prawidłowo dobrany nośnik) i zastosowanie tego typu materiałów w roli nośników pozwoli na dobrą dyspersję fazy aktywnej i wysoką efektywność układu katalitycznego. Dobór metali był odpowiedni wychodząc z ich zdolności do łatwego aktywowania wodoru w reakcjach w procesie HDO.

Część eksperymentalna pracy składa się z dwóch podstawowych rozdziałów zatytułowanych jako „Część metodyczna” i „Wyniki badań i ich dyskusja”. W rozdziale „Część metodyczna” Doktorantka na początku przedstawiła wykaz i oznaczenie wszystkich zsyntezowanych i stosowanych w pracy katalizatorów. Sprawia wrażenie taka duża ilość (30) zsyntezowanych nowych materiałów, które trzeba było zbadać pod kontem ich właściwości fizykochemicznych oraz przetestować w jakości katalizatorów. Następnie Doktorantka podaje w bardzo dokładny i rzetelny sposób opis procedur syntezy uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych typu MCM-41, SBA-15 oraz SBA-16 i ich form sfunkcjonalizowanych atomami metali przejściowych. Niestety w tekście nie zostało zaznaczone czy stosowane metodyki syntezy były opracowaniem oryginalnym Doktorantki, zespołu badawczego czy zapożyczeni z literatury. W opisie procedury suszenia zsyntezowanych katalizatorów wskazano, że „otrzymany katalizator suszono przez 1 h w temperaturze 30°C, 1 h w temperaturze 40°C, 18 h w temperaturze 60°C” co ciągnie za sobą pytanie: czym jest uzasadniono takie stopniowe suszenie w tak krótkich interwałach temperaturowych? W tym że rozdziale podano opis szeregu metod instrumentalnych stosowanych do charakterystyki właściwości fizykochemicznych badanych katalizatorów, a także oceny ich aktywności i stabilności (XRD, FTIR, TEM, SEM, SEM/EDX, ICP-OES, XPS, niskotemperaturowa adsorpcja/desorpcja azotu, chemisorpcja wodoru, temperaturowo programowana desorpcja amoniaku-TPD-NH₃). Stosowanie takiego szerokiego spektrum metod jest jak najbardziej uzasadniona i też świadczy o wysokim poziomie kompetencji profesjonalnej Doktorantki. Trzeba odznaczyć też staranny etapowy opis prowadzenia reakcji hydrodeoksygenacji z uzasadnieniem wybranych warunków reakcji (ciśnienie wodoru, temperatura, faza aktywna

katalizatora, ilość fazy aktywnej), modelowych związków biopaliw (anizol, 4-metyloanizol, gwajakol, 1,3-dimetoksybenzen, kreozol, fenol, syringol), optymalizacji procesu hydrodeoksygenacji z doбором optymalnego czasu prowadzenia eksperymentu i odpowiedniej ilości katalizatora. Niestety, w tym wypadku Doktorantka też nie daje jasności odnośnie genezy stosowanych metodyk. W opisie metody analitycznej stosowanej do analizy reagentów substratów i produktów reakcji katalitycznych zabrakło informacji o parametrach walidacji metody, zwłaszcza takich jak precyzja, granica oznaczalności czy granica wykrywalności.

W rozdziale „Wyniki badań oraz ich dyskusja” przedstawiono wyniki realizacji zaplanowanych zadań badawczych składających się z trzech konsekwentnie połączonych etapów. W pierwszej kolejności Autorka pracy prezentuje uzyskane rezultaty badań właściwości fizykochemicznych zsyntetyzowanych katalizatorów heterogenicznych z wykorzystaniem szeregu właściwie dobranych technik. Za pomocą metody spektroskopii w podczerwieni FTIR było potwierdzono usunięcie środka strukturotwórczego z zsyntetyzowanych materiałów krzemionkowych oraz obecność charakterystycznych dla uzyskanych materiałów ugrupowań strukturalnych. Dane analizy rentgenostrukturalnej XRD wykazały odpowiednie uporządkowanie strukturalne uzyskanych matryc krzemionkowych (zakresie wąskokątowy) – heksagonalne uporządkowanie porów matryc MCM-41, SBA-15 i kubiczne uporządkowanie porów matrycy SBA-16 oraz obecność i formy krystaliczne inkorporowanych wybranych atomów metali (zakres szerokokątowy). Pozostają pytania odnośnie widm szerokokątowego rozpraszania promieni X. Na uzyskanych w pracy dyfraktogramach występują refleksy które nie zostały zidentyfikowane i które nie są refleksami wzorców stosowanych metali (refleksy przy kącie $2\theta=28^\circ$, 36° , 55° dla materiałów zawierających ruten; refleksy przy kącie $2\theta=34^\circ$, 42° , 55° dla materiałów zawierających pallad; refleksy przy kącie $2\theta=28^\circ$, 34° , 55° dla materiałów zawierających iryd i platynę). Zastosowanie niskotemperaturowej sorpcji N_2 pozwoliło z kolei na uzyskanie parametrów struktury porowatej badanych materiałów (powierzchni właściwej, wielkości i objętości porów). Dane porozymetrii wykazały charakterystyczne parametry struktury porowatej dla badanego typu mezoporowatych krzemionek. Wykorzystanie technik mikroskopii elektronowej (SEM, TEM) pomogło Doktorantce w określeniu kształtu, morfologii i struktury cząstek zsyntetyzowanych materiałów oraz uzyskaniu cennych informacji o formie i dystrybucji w matrycę domieszkowanych metali. Na zdjęciach TEM dla wszystkich zsyntetyzowanych krzemionek było wykryto obecność domieszkowanych metali. Moim zdaniem na podstawie obserwacji zdjęć TEM jednoznacznie można stwierdzać że wprowadzone metali są zdyspergowane na powierzchni matrycy w postaci nanocząstek, jednak Doktorantka tej definicji niewiadomo dlaczego unika w swojej pracy. Bardzo dyskusyjnym wydaje się też postulat Doktorantki że „wszystkie fotografie modyfikowanych krzemionek wskazują na obecność zaimpregnowanych atomów metali, które dodatkowo odznaczają się dobrą dyspersją na matrycy”. Ale na przedstawionych zdjęciach TEM trudno zaobserwować

„zaimpregnowane atomy metali” raczej możemy konstatować dyspersji sformowanych się na powierzchni materiałów krzemionkowych nanocząstek (krystalitów) metali. Trudno też zaakceptować stwierdzenie „...iż wielkości atomów metali w obrębie jednej matrycy są porównywalne”. Przy takiej niskiej rozdzielczości aparatu jest to niemożliwe. Zawartość procentową inkorporowanych metali w strukturze matryc krzemionkowych sprawdzono na podstawie wyników stosowanej atomowej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukowanej ICP-OES. Dystrybucja oraz zawartość metali w matrycy było również sprawdzono stosując technikę SEM/EDX. Zawartości inkorporowanych metali w matrycach okazały się zbliżone do zaprojektowanych. Oceny kwasowości materiałów oraz powierzchnię aktywną dokonano stosując odpowiednie metodę TPD-NH₃ i metodę chemisorpcji H₂. Stopień utlenienia wprowadzonych atomów metali było sprawdzono na podstawie wyników badań spektroskopowych techniką fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem rentgenowskim (XPS) z potwierdzeniem że atomy wprowadzonych metali znajdują się na 0 stopniu utlenienia. Wskutek przeprowadzonych badań dowiedziono, że wszystkie zsyntetyzowane matryce krzemionkowe odznaczają się dobrymi parametrami strukturalno-teksturalnymi, typowymi dla danej klasy materiałów. Zastosowanie tego typu krzemionek w roli nośników pozwoliło dobrze zdyspergować fazę aktywną, którą stanowiły atomy metali przejściowych.

Realizacja kolejnego etapu polegała na zoptymalizowaniu warunków reakcji hydrodeoksygenacji poprzez modyfikację czasu prowadzenia procesu jak i ilości stosowanego katalizatora. Na podstawie wyniku przeprowadzonej optymalizacji procesu HDO z wykorzystaniem anizolu jako modelowej cząsteczki oraz katalizatorów typu SBA-16 Doktorantka stwierdziła, że zarówno czas prowadzenia reakcji jak i ilość użytego katalizatora mają wpływ w reakcji hydrodeoksygenacji. Niestety na wykresach skuteczności przebiegu reakcji HDO brakuje informacji o błędach pomiarowych (słupki SD) uzyskiwanych wartości konwersja/selektywność.

Finalny etap badań Doktorantki dotyczył przeprowadzenia właściwych reakcji hydrodeoksygenacji wybranych związków chemicznych z zastosowaniem zsyntetyzowanych katalizatorów heterogenicznych w zmiennych warunkach eksperymentalnych. Uzyskany w tym etapie wyniki pozwoliły Doktorantce postulować że manipulując warunkami reakcji hydrodeoksygenacji modelowych związków chemicznych (temperatura, ciśnienie, typ nośnika, rodzaj fazy aktywnej oraz jej ilość) można sterować aktywnością i selektywnością stosowanych katalizatorów.

Oceniając część eksperymentalną w całości podkreślam, że badania eksperymentalne zrealizowane przez Pani mgr Paulinę Adriannę Szczyglewską są oparte o klarownie określoną koncepcję, konsekwentny plan wykonania podstawowych zadań pracy oraz właściwie dobrane metodologię i metodyki badań. W rezultacie przeprowadzonych badań eksperymentalnych uzyskała Ona interesujące wyniki które zawierają też elementami nowości naukowej. Wyznaniem

wartościowości uzyskiwanych wyników przez Doktorantkę jest też ich publikowanie w czasopismach naukowych. Doktorantka jest autorem sześciu oryginalnych opublikowanych prac naukowych, z których trzy w czasopismach z bazy JCR. Ponadto swoje wyniki prezentowała na licznych jest międzynarodowych i krajowych konferencjach w postaci komunikatów ustnych (17) i posterów (35). Doktorantka jest również współautorką zgłoszenia patentowego, co potwierdza aplikacyjność Jej badań. Wskazane w recenzji uwagi mają charakter całkowicie dyskusyjny, i nie zmieniają bardzo pozytywnej oceny przedstawionej do oceny rozprawy doktorskiej.

Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska została przygotowana w sposób staranny od strony merytorycznej i edytorskiej. Zawiera pełną dokumentację przeprowadzonych badań, ciekawą i rzetelną dyskusję uzyskanych wyników, i uzasadnione wnioski. Rozprawa doktorska w pełni spełnia kryteria stawiane rozprawom doktorskim określone w art. 13 Ustawy z dnia 14.03.2003r. (Dz.U. 2003r. numer 65, poz. 595 z późniejszymi zmianami) o tytułach i stopniach naukowych i wnioskuję o dopuszczenie Pani mgr Pauliny Adrianny Szczyglewskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Toruń, 2019-08-10