



**AGH**

AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA  
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

Wydział Energetyki i Paliw

Katedra Technologii Paliw

Kraków, 13.12.2024

Dr hab. inż. Marek LEWANDOWSKI  
Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie  
Katedra Technologii Paliw  
Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków  
e-mail: [lewandowski@agh.edu.pl](mailto:lewandowski@agh.edu.pl)

## RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Marka Głównki pt.:

### ***„Preparatyka innowacyjnych heterogenicznych katalizatorów stosowanych do procesów hydrogenolizy”***

Promotor rozprawy: dr hab. inż. Tomasz Krawczyk, prof. Pol. Śl.

#### Podstawa opracowania recenzji

Podstawą opracowania niniejszej recenzji jest umowa z dnia 05.11.2024; Umowa o dzieło numer: UMC/4352/2024 pomiędzy Politechniką Śląską z siedzibą w 44-100 Gliwice, ul. Akademicka 2A reprezentowaną przez – Prof. dr hab. inż. Wojciecha Simkę, a mną na podstawie uchwały nr 55/2024 Rady Dyscypliny Inżynierii Chemicznej Politechniki Śląskiej z dnia 16 października 2024 w sprawie wyznaczenia recenzentów rozprawy doktorskiej mgr. inż. Marka Łukasza Głównki.

## Ogólna charakterystyka rozprawy doktorskiej

Przedłożona mi do recenzji rozprawa doktorska stanowi jednolity zwięzły, aczkolwiek pełny w swojej treści merytorycznej manuskrypt podzielony na cztery części: 1. *Część literaturowa*, 2. *Omówienie wyników z podsumowaniem*, 3. *Część doświadczalna*, 4. *Bibliografia i dorobek naukowy*. Łącznie rozprawa liczy sobie 158 stron w tym 28 rysunków, 21 wykresów oraz 26 tabel. Cytowana literatura obejmuje 212 pozycji literaturowych stanowiących fachowe piśmiennictwo dotyczące zagadnienia badawczego będącego tematem recenzowanej rozprawy doktorskiej. Zdecydowana większość pozycji literaturowych cytowanych w pracy stanowią pozycje z ostatnich 5-10ciu lat.

Pracę można umownie generalnie podzielić na dwie części: *pierwszą (rozdziały 1 do 3)*, a początek tej części pracy stanowi wykaz skrótów i symboli, po którym Doktorant prezentuje cel pracy. Następnie znajduje się opracowana na 46 stronach zwięzła część literaturowa.

*Część drugą* będącą stricte najważniejszą częścią pracy – stanowią rozdziały 4, 5 i 6 – omówienie wyników, część wdrożeniowa badań i podsumowanie. Zawiera ona ponadto opis procedur i technik analitycznych stosowanych przy preparatyce próbek i ich charakterystyce fizykochemicznej, oraz opis i rodzaj wykonanych testów katalitycznych (7. część doświadczalna). Całość pracy zakończona jest bibliografią (8) oraz przedstawieniem dorobku naukowego Doktoranta (9).

Recenzowana rozprawa doktorska, zawierająca duży ładunek badań eksperymentalnych i otrzymanych wyników jest logiczna, przemyślane zredagowana chronologicznie, jasna w czytaniu. Edytorsko staranna. Może jedynie wzbudza wątpliwość umieszczenie celu pracy jako pierwszego podrozdziału i część eksperymentalna umieszczona praktycznie na końcu pracy. Ale jest to kwestia techniczna nic nie ujmująca wartości pracy.

Zagadnienia omawiane przez Doktoranta w poszczególnych rozdziałach rozprawy:

*W części pierwszej*, w której najważniejszym rozdziałem jest rozdział omawiający dotychczasową istniejącą literaturę w tematyce będącym zagadnieniem badawczym recenzowanej pracy doktorskiej. W niej Doktorant zapoznaje czytelnika z katalizatorami heterogenicznymi i ich znaczeniem. Następnie pokrótce omawia z punktu widzenia przemysłowego ich otrzymywanie rodzaje nośników i ich właściwości istotnie wpływające na aktywności i selektywności katalizatora. Omawia klasyfikację składników aktywnych katalizatorów oraz przedstawia najczęściej stosowane metody przemysłowej syntezy katalizatorów – współstrącanie i impregnacja wraz z ich wadami i zaletami. Wspomina ponadto o promotorach komercyjnych katalizatorów jak i sygnalizuje istnienie nowych metod syntezy odnosząc się do pozycji literaturowych 22 i 23. Świadczy to o ciągłym śledzeniu przez Doktoranta danych literaturowych związanych z tematem dysertacji. W związku z wadami obu najczęściej stosowanych metod syntezy wspomnianych wcześniej – współstrącanie i impregnacja Doktorant proponuje alternatywną metodę syntezy (w aspekcie syntezy przemysłowej) polegającą na bezpośrednim wprowadzeniu prekursorów metali podczas etapu formowania nośników katalizatora głównie na bazie pseudoboehmitu ( $\alpha$  - AlOOH) omawiając zalety proponowanej syntezy. Omawia dość szczegółowo stosowane metale jako faza aktywna w otrzymywaniu 1,2-propanodiolu z surowców biomasowych, ze szczególnym uwzględnieniem miedzi jako fazy metalicznej wyjaśniając wady i zalety stosowania poszczególnych metali. Przedstawia rodzaje i właściwości nośników, ich znaczenie i wpływ na aktywność katalizatorów. Doktorant szczególnie zwraca uwagę na rolę kwasowości/zasadowości nośnika. W tym aspekcie Doktorant skupił się już na katalizatorach miedziowych. W dalszej kolejności dokonał szczegółowego dobrego rozeznania patentowego

wraz z podsumowaniem i konstruktywną krytyką rozpatrywanych zgłoszeń patentowych. Doktorant w swojej krytyce omówił przedstawione w patentach rozwiązana procesu otrzymywania 1,2-propanodiolu uwzględniając aspekt technologiczny, surowcowy, ekonomiczny i środowiskowy proponowanych rozwiązań. Nie omieszczał pokrótce zapoznać czytelnika z technologią istniejących już instalacji przemysłowych – Air-Liguid/BASF i ADM produkcji 1,2-propanodiolu. W dalszej kolejności opracował przegląd katalizatorów stosowanych w procesie hydrogenolizy glicerolu wraz z ich krytyczną oceną w aspekcie przyszłej komercjalizacji. Konkludując, Doktorant stwierdził, że proponowane katalizatory i warunki ich stosowania nie mogą stanowić bezpośredniej podstawy do skalowania procesu. Ponadto porusza kwestię otrzymywania 1,2-propanodiolu z zastosowaniem wodoru otrzymanego w warunkach *in situ* i jakie tu mogą być stosowane katalizatory. Na koniec tej części dysertacji Doktorant omawia aspekty skomercjalizowania technologii otrzymywania 1,2-propanodiolu z glicerolu w porównaniu do technologii bazującej na tlenku propylenu. W ten sposób Doktorant pokazał przewagę hydrogenolizy glicerolu jako surowca nad hydratacją tlenku propylenu pod względem zarówno surowcowym, jak i energii. Stwierdził również, że produkcja 1,2-propanodiolu z gliceryny ma pozytywny wpływ na środowisko. Na koniec opracowania literaturowego Doktorant zapoznaje czytelnika z zagadnieniem otrzymywania 1,2-propanodiolu z innych surowców niż gliceryna, a mianowicie: z pochodnych celulozy, samej celulozy, sorbitolu, glukozy, ksylitolu, czy też metodami biotechnologicznymi. Pragnę nadmienić, że opracowana część literaturowa została w większości opublikowana jako praca przeglądowa w renomowanym czasopiśmie ACS Sustainable Chemistry and Engineering w 2023 z dobrym IF=8.4. Tak więc, wydana publikacja jest również dobrym „recenzentem” rozeznania zagadnienia przez Doktoranta.

Sformułowany cel pracy pomimo tego, że został umieszczony przed opracowaniem literaturowym wynikał i miał uzasadnienie właśnie w tym opracowaniu literaturowym. Jest zrozumiałą i w swojej głównej tezie, a mianowicie opracowanie nowego komercyjnego katalizatora do procesu hydrogenolizy glicerolu, ale takiego który pozwala na osiągnięcie konwersji glicerolu minimum 70%, przy selektywności do 1,2-propanodiolu minimum 90%. Ten ogólny cel pracy Doktorant chce osiągnąć poprzez: (i) opracowanie preparatyki zaproponowanego katalizatora miedziowo-cynkowego osadzonego na  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  stosując metodą domieszkowania składników fazy aktywnej do aktywowanego kwasowo nośnika (ii) pod względem badawczym na określeniu korelacji pomiędzy właściwościami fizykochemicznymi, rodzajem użytych składników i ich ilości, a aktywnością i selektywnością katalizatora w procesie hydrogenolizy glicerolu do 1,2-propanodiolu.

Część druga, którą stanowią zasadniczo podrozdziały w postaci obszernego omówienia wyników i część doświadczalna. Omówienie obszernego materiału wyników jest wnikliwie i szczegółowe, podparte licznymi danymi eksperymentalnymi z punktu widzenia charakterystyki fizykochemicznej otrzymanych katalizatorów wraz z dużym ładunkiem przeprowadzonych wielogodzinnych i wielkoskalowych testów katalitycznych w reakcji hydrogenolizy gliceryny jak również D-sorbitolu. Biorąc pod uwagę specyfikę dysertacji jako „doktorat wdrożeniowy” w tej części, konkretnie w omówieniu wyników Doktorant zaprezentował w całej okazałości swoją wiedzę związaną z zagadnieniem badawczym oraz swoje doświadczenie praktyczne w zakresie preparatyki katalizatorów w skali przemysłowej. Na podstawie przedstawionego przeglądu literaturowego związanego z wyborem rodzaju fazy metalicznej i tu wybrał miedź oraz prekursora nośnika – pseudoboehmit na stronie 58 (rysunek 9) przedstawił ogólny schemat preparatyki katalizatorów miedziowych według którego otrzymał całą serię katalizatorów. Po tym przedstawił wyniki i omówił wpływ szeregów parametrów na właściwości katalityczne spreparowanej serii katalizatorów. W tym aspekcie były to rodzaj użytego pseudoboehmitu,



środek żelujący, rodzaje i ilość promotorów, rodzaj i ilość prekursora miedzi, a także dodatek substancji organicznych i ich ilość. Takie wyczerpujące podejście z punktu widzenia przemysłowej preparatyki katalizatorów znaczenia wyżej wymienionych parametrów świadczy o dużej wiedzy teoretycznej, a przede wszystkim praktycznej Doktoranta w obszarze „rzemiosła” komercyjnej syntezy katalizatorów. Doktorant wie, co opracowując technologię skalowania syntezy katalizatora jest ważne, celowe do wykonania, jakie etapy syntezy są konieczne do przeprowadzenia, a więc Doktorant jak wspomniałem wcześniej zna z praktycznego punktu widzenia bardzo dobrze „rzemiosło” przemysłowej preparatyki katalizatorów. Na uwagę zasługują punkty w omówieniu wyników dotyczące skalowania preparatyki, testów wielkolaboratoryjnych i testów w skali ćwierć technicznej. Większa część omówienia głównie miała na celu wyselekcjonowanie katalizatora w punktu widzenia ilości miedzi i dodatku cynku, czynnika żelującego i jego ilości, oraz rodzaju zastosowanego pseudobohemitu. Interpretacja wyników zdaniem recenzenta jest wyczerpująca, a całość jest przedstawiona w sposób chronologiczny. Tak obszernie omówienie wyników jest zakończone częścią wdrożeniową zawierającą schemat ideowy procesu wytwarzania katalizatora docelowego, schemat technologiczny otrzymywania katalizatora w skali ćwierćtechnicznej oraz schemat ideowy technologii procesu otrzymywania 1,2-propanodiolu z gliceryny. A całość omówienia zakończona jest zwięzłym podsumowaniem.

Przed bibliografią Doktorant w manuskrypcie pracy umieścił część doświadczalną opisującą wybór materiałów wyjściowych i odczynników do preparatyki katalizatorów. Opisuje stosowaną preparatykę katalizatorów domieszkowanych. Doktorant przedstawia techniki i metody badawcze jakie stosował w celu określenia istotnych właściwości fizykochemicznych badanych preparatów a mianowicie: niskotemperaturowa sorpcja azotu – tekstura preparatów, badania redukcji wodorem (TPR-H<sub>2</sub>), chemisorpcja pulsacyjna podtlenkiem azotu rentgenowska dyfrakcja proszkowa (XRD), badania SEM-EDS, atomowej spektroskopii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukowanej ICP-OES, badania wytrzymałościowe, procedury przeprowadzenia testów katalitycznych w skali laboratoryjnej, wielkolaboratoryjnej i ćwiećtechnicznej wraz z analizą chromatograficzną produktów. Dobór przez Doktoranta technik charakterystyki jest adekwatny. Może jedynie pomiary kwasowości były by tu również wskazane.

### **Analiza i ocena rozprawy doktorskiej**

Analizę przedłożonej do recenzji pracy doktorskiej przeprowadzono biorąc pod uwagę następujące czynniki: zasadność podjętego do realizacji zagadnienia badawczego, staranność wykorzystania cytowanej literatury, sposób realizacji celu pracy i jego zakresu, zastosowaną metodykę badawczą i techniki charakterystyki próbek preparowanych katalizatorów klarowność interpretacji wyników i umiejętność formułowania wniosków końcowych – jako wyznacznik znajomości przez Doktoranta zagadnień związanych z pracą.

*Zasadność podjętego do realizacji zagadnienia badawczego.*

Produkcja 1,2-propanodiolu staje się coraz bardziej znaczącym procesem syntezy przemysłowej, ze względu na rosnące znaczenie tegoż związku chemicznego. A tradycyjna metoda jego otrzymywania z surowca naftowego poprzez produkcję tlenku propylenu i jego hydrolizę, jako metoda energochłonna i nie pro środowiskowa staje się nieopłacalna i niezgodna z założeniami polityki w obszarze zrównoważonej chemii przemysłowej oraz opłacalności wykorzystania surowców pochodzenia biomasowego do otrzymania tegoż produktu.

A zatem współczesne kierunki badań nad katalityczną hydrogenolizą surowców otrzymanych z biomasy w tym przypadku gliceryny do 1,2-propanodiolu w skali przemysłowej dotyczą ogólnie dwóch aspektów:

1. Doboru składników w ilościach gwarantujących wysoką aktywność katalizatora.
2. Opracowanie technologii (sposobu) preparatyki katalizatora w skali przemysłowej, jako jednego z etapów komercjalizacji w tym przypadku katalizatora konwersji gliceryny do 1,2-propanodiolu o wysokiej aktywności i selektywności.

A podjęty przez Doktoranta do realizacji temat rozprawy doktorskiej opracowania składu i preparatyki katalizatora w skali komercyjnej określenie jego właściwości fizykochemicznych i katalitycznych jest jak najbardziej zasadny. Pragnę podkreślić, że zrealizowanie przez Doktoranta badań związanych z zagadnieniem badawczym wiązało się z ogromnym wkładem pracy włożonej przez Doktoranta w realizację tegoż zadania. Łącznie otrzymał On na podstawie zestawienia składu badanych katalizatorów 34 preparaty do badań (str. 132). Wziąwszy dodatkowo jeszcze pod uwagę dość szeroki zakres technik analitycznych stosowanych do charakterystyki materiałów i ilość przeprowadzonych wielogodzinnych testów katalitycznych „ładunek” doświadczalny pracy jest bardzo duży.

#### *Sposób realizacji celu pracy i jej zakresu.*

Celem pracy było opracowanie nowej preparatyki komercyjnej katalizatora miedziowo-cynkowego konwersji gliceryny do 1,2-propanodiolu, skalowanie syntezy opartej o metodę bezpośredniego domieszkowania składników aktywnych. Dla jego osiągnięcia Doktorant podjął się wykonania i przeprowadził badania w zakresie który obejmował następujące etapy realizacji tematu pracy doktorskiej:

1. Wybór materiałów do syntezy katalizatora – miedź, cynk, pseudoboehmitu i inne,
2. Synteza próbek katalizatorów o różnej zawartości metali (Cu i Zn), czynników żelujących, rodzaj i ilość promotorów, rodzaj prekursora miedzi, rodzaj i ilość substancji organicznych oraz określenie ich właściwości fizykochemicznych,
3. Przeprowadzenie długotrwałych testów konwersji gliceryny w skali laboratoryjnej,
4. Opracowanie preparatyki katalizatora o składzie dającym największą aktywność, selektywność i stabilność pracy, skalowanie preparatyki,
5. Przeprowadzenie testów w skali wielkolaboratoryjnej i ćwierćtechnicznej.

A zatem, sformułowany cel pracy jest jak najbardziej zasadny z punktu widzenia sposobu komercjalizacji dla potrzeb katalizy heterogenicznej, jak i dla celów poznawczych, a wykonany zakres badań w pełni odzwierciedla osiągnięcie celu pracy.

#### *Przyjęte metody badawcze.*

Doktorant przedstawił w pracy merytoryczną koncepcję badań wraz z wzajemną korelacją poszczególnych jej elementów to znaczy powiązania aktywności i selektywności katalitycznej z właściwościami fizykochemicznymi. A dobrany do charakterystyki materiałów szeroki zakres narzędzi badawczych - *niskotemperaturowa sorpcja azotu – tekstura preparatów, badania redukcji wodorem (TPR-H<sub>2</sub>), chemisorpcja pulsacyjna podtlenkiem azotu rentgenowska dyfrakcja proszkowa (XRD), badania SEM-EDS, atomowej spektroskopii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukowanej ICP-OES, badania wytrzymałościowe, procedury przeprowadzenia testów katalitycznych w skali laboratoryjnej, wielkolaboratoryjnej*



*i świecotechnicznej wraz z analizą chromatograficzną produktów* był jak najbardziej odpowiedni z punktu widzenia określenia tychże istotnych właściwości fizykochemicznych serii preparatów, a szczególnie tych decydujących o aktywności katalitycznej próbek katalizatorów w przeprowadzonych wielogodzinnych i wielkoskalowych testach katalitycznych. Może jedynie jak wspomniałem wcześniej brak jest badań kwasowości.

#### *Znajomość przez Doktoranta zagadnień związanych z pracą*

Po starannym zapoznaniu się z manuskryptem rozprawy doktorskiej stwierdzam, że Doktorant wykazał się dużą wiedzą teoretyczną, a przede wszystkim doświadczeniem praktycznym z technologii chemicznej, katalizy przemysłowej, analizy instrumentalnej.

Moje stwierdzenie opieram w szczególności na analizie opracowanego wstępu teoretycznego, jakości cytowanej literatury i jak wspomniałem wcześniej wśród 212 pozycji literaturowych około 80% stanowią pozycje z ostatnich 5-10ciu lat.

Ponadto opinię recenzenta podaną w pierwszym zdaniu niniejszego akapitu potwierdza akceptowalny dorobek naukowy Doktoranta zamieszczony na końcu rozprawy doktorskiej obejmujący 5 publikacji w tym dwie znaczące w czasopiśmie ACS Sustainable Chemistry and Engineering, oraz jest współautorem 5 zgłoszeń patentowych. Ponadto swoją działalność naukową pokazuje udziałem w 19tu konferencjach krajowych i zagranicznych.

Podsumowując, mogę stwierdzić, że Doktorant w sposób jasny i logiczny zinterpretował obszerny materiał doświadczalny, wykorzystując przy tym przeprowadzone badania charakterystyki fizykochemicznej badanych próbek katalizatorów oraz wyciągając prawidłowe wnioski. Praca wnosi bardzo duży wkład aplikacyjny przede wszystkim związany z otrzymaniem katalizatora przemysłowego i jego komercjalizacją według nowej procedury syntezy wraz z komercjalizacją procesu hydrogenolizy glicerolu

#### Uwagi krytyczne dotyczące rozprawy

Na wstępie należy podkreślić, że rozprawa pracy doktorskiej została przygotowana bardzo starannie pod kątem edytorskim, ułożenia chronologicznego etapów wykonania części badawczej, omówienia wyników, dyskusji i stanowi logiczną całość.

Recenzent nie dopatrywał się istotnych błędów, poza jedynie relatywnie w małej ilości tak zwanych „literówek”, które pozwala sobie poniżej wyszczególnić:

Strona 12, tabela 1 4 kolumna jest  $\text{CoS}_2$  – raczej powinno być np.  $\text{CoS}$ ,  $\text{Co}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{S}_4$ ,  $\text{Co}_9\text{S}_8$  albo faza niestechiometrycznych siarczków  $\text{NiMoS}$ ,  $\text{CoMoS}$ ,

Strona 15, 8 linijka od góry jest „miedzy” powinno być między,

Strona 27, 7 linijka od góry jest „acetonu” powinno być acetonu,

Strona 40, 4 linijka od dołu jest „ produkcja 1,2-propanodiolu z glikolu propylenowego ma pozytywny wpływ” powinno być produkcja 1,2-propanodiolu z glicerolu.....,

Strona 40, ostatnia linijka jest „1,2-propandiolu” powinno być 1,2-propanodiolu,

Strona 44, 14 linijka od góry jest „na potencjał ekonomicznym” powinno być na potencjał ekonomiczny,

Strona 44, 2 linijka od dołu jest „rozkładu wiązań” raczej wskazanym byłoby napisać „rozbitcia wiązań”,

Strona 50, tabela 8 3 kolumna brak „%”,

Strona 52, 8 linijka od dołu jest „wydają się” powinno być wydaje się,

Strona 53, tabela 9 2 kolumna, 3 wiersz jest „wglan sodu” powinno być węglan sodu,

Strona 64, 3 linijka od dołu, czy nie powinno być zamiast wykres 3b tabela 12 ????,

Strona 65, rysunki 3a i 3b są najprawdopodobniej zamienione,  
Strona 66, 3 linijka od góry jest „mają najwyższą dyspersję” sędzę, że powinno być mają największą dyspersję,  
Strona 68, 13 linijka od góry jest „powstawanie 1,2-propanolu” raczej może 2-propanolu lub 1-propanolu ??,  
Strona 71, ostatnia linijka od dołu jest „aktywności miedzi” powinno być aktywna miedzi,  
Strona 79 cały akapit pod rysunkiem 12, Autor używa pojęcia „pików” prawidłowo powinno być użycie słowa „refleksów”,  
Strona 85, 2 linijka od dołu jest „cząsteczki miedzi” raczej wskazanym jest stosowanie cząstki miedzi, klastery, domeny miedzi,  
Strona 92 ostatnie zdanie przed tabelą 18 „To z kolei może wynikać z gorszego wbudowywaniu cynku w strukturę katalizatora” raczej powinno być: To z kolei może wynikać z gorszego wbudowywania się cynku w strukturę katalizatora,  
Strona 97 6 linijka od góry jest „tlenku azotu” powinni być tlenku azotu (I) nomenklatura,  
Strona 100, 4 linijka przed tabelą 20 jest „następuję” powinno być następuje,  
Strona 109 12 linijka od dołu jest „na Rysunku 27” powinno być na Rysunku 28,  
Strona 117 2 linijka od dołu przed rysunkiem 24 jest „wydarzenia brązowych” powinno być wydarzeniach brązowych,  
Strona 119, 4 linijka od góry jest: „Uzyskane wyniki wykazują wysoką stabilność przez długi okres i oferują alternatywę dla komercyjnie stosowanych katalizatorów – wyniki nie mogą wykazywać wysokiej stabilności tylko katalizator, więc np. powinno być: Uzyskane wyniki wskazują, że badany katalizator wykazuje wysoką stabilność przez długi okres itd.....”,  
Strona 120, schemat procedury nie jest na rysunku 8, a na rysunku 9,  
Strona 134 literatura [10] chyba brak numerów stron,  
Strona 136 literatura [32] brak doi,  
Strona 137 literatura [36] i [41] brak numerów stron, literatura [45] i [46] brak doi,  
Strona 139, literatura [61] brak czasopisma, woluminu, nr. stron, jest tylko rok 2020, a [63] brak czasopisma, pozycje literaturowe: 65,79,82,110,130,135,203 – brak numerów stron lub doi, pozycja literaturowa [76] powinno być: Catal. Lett. (2022) 152, 2155-2163.

Lektura recenzowanej pracy doktorskiej prowadzi jednak do kilku spostrzeżeń i uwag merytorycznych do których Doktorant powinien się ustosunkować:

1. Na stronie 13 Doktorant pisze „modyfikatory ujemne” prośba o podanie przykładów?
2. Na stronie 29 Doktorant pisze: „Niezależnie od zastosowanego nośnika, katalizatory miedziowe są dezaktywowane głównie poprzez spiekanie” a może chodzi bardziej o aglomerację zdyspergowanych klastrów miedzi? Nawet Doktorant porusza tę kwestię na stronie 45 w kontekście stosowania promotorów. Prośba o komentarz.
3. Strona 61 część dotycząca interpretacji izotermy i pętli histerezy próbek, proponuję zamiast pozycji literaturowej [178] zamienić na publikację z 2015 roku - M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol and K. S. W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) Pure Appl. Chem. 2015; 87(9-10): 1051–1069. DOI 10.1515/pac-2014-1117 będzie przydatna do przyszłych publikacji Doktoranta i wtedy izoterma jest izotermą IVa.
4. Na stronie 67 Doktorant porusza kwestię kwasowości katalizatora jako istotną, co jest prawdą. Dlatego też jaka jest przyczyna nieoznaczenia tego parametru w odniesieniu do charakterystyki fizykochemicznej – np. TPD-NH<sub>3</sub>? Prośba o komentarz.
5. Uwaga ogólna – wskazane byłoby skalę na wykresach czasami zawęzić, celem uwidocznienia różnic.



6. Strona 120. Czy pomiędzy etapami suszenia/kalcynacji stosowano jakiś programowany narost temperatury np. przy przechodzeniu od 100 do 250°C i dalej do 550°C ?
7. Strona 125,126 czy na wykresach 24 i 25 prezentowane wyniki dla katalizatora 10%Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> należy potraktować jako wyniki katalizatora odniesienia – podstawowego ?
8. Strona 129,130 wskazane jest aby może ujednolicić podawanie wartości czasu kontaktu stosować jedno pojęcie czasu kontaktu – proponuję powszechnie stosowaną w przemyśle LHSV ?

Podsumowując, w recenzowanej dysertacji Doktorant wykazał się dobrym rozeznaniem literaturowym podjętego zagadnienia badawczego i to pod względem chemicznym, technologicznym, syntezy katalizatorów i jej przeskalowania oraz jakże ważnym aspektem ekonomicznym. Dokonał krytycznego dobrego rozeznania patentowego. A zgromadzony obszerny materiał eksperymentalny konieczny do zrealizowania tematu pracy świadczy o bardzo dobrej znajomości przez Doktoranta problemów związanych ze skalowaniem syntezy katalizatora i całego procesu chemicznego w celu jego komercjalizacji. A zatem zdaniem recenzenta dowodzi to dużej wiedzy praktycznej Doktoranta w zakresie szeroko pojętej technologii chemicznej. Przeprowadzone obszerne badania i zastosowane adekwatne metody badawcze pozwoliły na osiągnięcie zamierzonego nadrzędnego celu pracy jakim było opracowanie syntezy katalizatora komercyjnego o aktywności umożliwiającej uzyskanie konwersji gliceryny minimum 75% przy selektywności do 1,2-propanodiolu minimum 90%, co zaowocowało kompleksową ofertą technologii produkcji 1,2-propanodiolu z gliceryny opartej o nowy typ katalizatora.

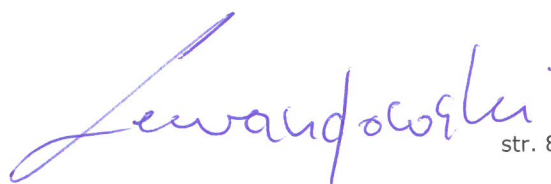
Przedstawione krytyczne uwagi, sugestie i spostrzeżenia absolutnie nie obniżają wartości recenzowanej pracy zawierającej tak duży ładunek eksperymentalny, bardzo dobre omówienie wyników, ich interpretacja i wyciągnięte wnioski.

### Wniosek końcowy

Podsumowując podjęty w rozprawie doktorskiej temat oraz uzyskane wyniki aplikacyjne zdaniem recenzenta są istotne i stanowią oryginalny wkład w rozwój zagadnień technologii chemicznej, ze szczególnym uwzględnieniem preparatyki coraz to lepszych katalizatorów chociażby stosowanych w katalizie środowiskowej. Praca została wykonana w uzasadnionym zakresie dostępnej w literaturze wiedzy i w pełnym zakresie badań praktycznych. Biorąc pod uwagę przedłożone wcześniej uwagi i spostrzeżenia stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska przedstawiona przez Pana mgr. inż. Marka Główkę pt.:

### **„Preparatyka innowacyjnych heterogenicznych katalizatorów stosowanych do procesów hydrogenolizy”**

spełnia wymagania określone w Art. 13.1. Ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2003, Nr 65, poz. 595) z późniejszymi zmianami określonymi w art. 186 ust 1 pkt 5 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (tekst jednolity Dz. U. 2022 r., poz. 574)* zdecydowanie wnioskuje Radzie Dyscypliny Inżynierii Chemicznej Politechniki Śląskiej o dopuszczenie Doktoranta do kolejnych etapów przewodu doktorskiego.



str. 8