



Dr hab. inż. Agnieszka Ruppert, prof. PŁ

Wydział Chemiczny Politechniki Łódzkiej
Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej

Łódź, 16 grudnia 2024 roku

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Pana mgr. inż. Marka Głównki

‘Preparatyka innowacyjnych heterogenicznych katalizatorów stosowanych do procesów hydrogenolizy’

Praca doktorska Pana mgr. inż. Marka Głównki pt.: *‘Preparatyka innowacyjnych katalizatorów stosowanych do procesów hydrogenolizy’* została zrealizowana w Katedrze Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej pod kierunkiem dr hab. inż. Tomasza Krawczyka, profesora Politechniki Śląskiej.

Analiza merytoryczna pracy

Przedstawiona do recenzji praca doktorska Pana mgr. inż. Marka Głównki dotyczy aspektu selektywnej hydrogenolizy glicerolu do 1,2-propanodiolu. Doktorat realizowany był w programie doktorat wdrożeniowy i obejmował zarówno aspekty związane z syntezą i charakterystyką katalizatora, ale także bardzo istotne z punktu widzenia wdrożenia technologii procesy skalowania, długoterminowych testów stabilności. Tematyka pracy jest bardzo aktualna ze względu na ciągle rosnące zapotrzebowanie na 1,2,-propanodiol.

Obecnie stosowane technologie umożliwiające produkcję tego diolu są jednak obciążone wadami między innymi niewystarczającą selektywnością procesu, co pociąga za sobą wysokie koszty procesu. W związku z tym doktorant postawił sobie ambitny cel pracy

którym było opracowanie selektywnego katalizatora procesu hydrogenolizy umożliwiającego konwersję glicerolu minimum 75% oraz selektywność 1,2-propanodiolu wynoszącą minimum 90%.

Podczas realizacji celu pracy doktorant opracował syntezę katalizatorów miedziowych metodą bezpośredniego domieszkowania fazy aktywnej, przeprowadził wybrane testy fizykochemiczne pozwalające na podstawową charakterystykę badanych materiałów oraz przeprowadził szereg testów aktywności w różnych warunkach procesu.

Wyniki tych badań pozwoliły na opracowanie wysoce selektywnego i aktywnego katalizatora miedziowego dopowanego cynkiem, wyniki te osiągnięte zostały w wielogodzinnych testach aktywności. Dodatkowo potwierdzona została wysoka stabilność tych katalizatorów co jest bardzo ciekawym osiągnięciem biorąc pod uwagę wysoki potencjał wdrożeniowy tego układu katalitycznego. Wartością dodaną tej pracy badawczej jest przeskalowanie zarówno procesu preparatyki katalizatorów jak i samego procesu technologicznego otrzymywania 1,2-propanodiolu.

Te przywołane powyżej osiągnięcia Doktoranta, mają w mojej ocenie mają bardzo istotny wkład w poszerzenie wiedzy w badanym obszarze.

Analiza formalna pracy

Przedłożona do oceny rozprawa doktorska napisana jest w układzie tradycyjnym. Rozprawa zawiera dość obszerne wprowadzenie literaturowe, część doświadczalną z podziałem na omówienie badań własnych oraz opis metodyki badawczej, wyniki badań wraz z dyskusją wyników, zakończoną zwięzłym podsumowaniem.

W części literaturowej doktorant w sposób interesujący wprowadził w tematykę dotyczącą metod syntezy 1,2-propanodiolu, przedstawił technologie otrzymywania tego związku z różnych surowców odnawialnych takich jak glukoza, sorbitol, celuloza czy jej pochodne. Niezwykle wartościowe zwłaszcza w aspekcie potencjalnego wdrożenia własnych prac badawczych było przedstawienie stanu wiedzy również biorąc pod uwagę informacje przedstawione patentach. W stopniu dość ogólnym i raczej syntetycznym przedstawione zostały informacje dotyczące katalizatorów heterogenicznych.

Część doświadczalna miała formę indywidualnych rozdziałów, w których doktorant opisywał kolejne kroki badań własnych.

Opis wyników Doktorant rozpoczął od badania rodzaju komercyjnych próbek boehmitu jako nośników katalizatora. Pomimo obserwacji różnic w profilach TPR mogących świadczyć o różnym charakterze centrów aktywnych, różnice w aktywności i selektywności dla różnych katalizatorów Autor przypisał głównie zmianom kwasowości badanych materiałów uznając to za czynnik dominujący. Następnie doktorant badał wpływ czynnika żelującego, a w kolejnym kroku wpływ promotorów takich jak Mg, Zn, La na właściwości katalizatora i jego aktywność. Pomimo że wśród próbek wykazujących wysoką stabilność w reakcji różnice w aktywności były niewielkie Doktorant zaobserwował ciekawe wyniki dotyczące promującego efektu dodatku Zu. Niestety z samego wykresu trudno jest odczytać czy wynik katalizatora promowanego Zn jest wyższy niż dla katalizatora odnośnikowego niezawierającego promotorów.

W kolejnym etapie Pan mgr inż. Główka badał wpływ prekursorów miedzi stosując jako odnośnikowy katalizator promowany Zn. Wpływ na selektywność był wprawdzie nieduży, ale konwersja była najwyższa dla próbek przygotowanych z zastosowaniem azotanu miedzi i wodorotlenku miedzi w porównaniu do pozostałych katalizatorów. Dodatkowo doktorant zaobserwował nieznaczną poprawę selektywności na korzyść próbek przygotowanych z zastosowaniem azotanu. Ciekawe wyniki Autor otrzymał również badając wpływ modyfikatora organicznego na aktywność i selektywność katalizatorów. Pozytywny wpływ tego czynnika widoczny był głównie na wzrost konwersji glicerolu, dla dodatku PEG - 4. W kolejnych krokach doktorant przeprowadził badania dotyczące wpływu ilości PEG-4 na aktywność i selektywność oraz właściwości fizykochemiczne katalizatorów. Doktorant badał również wpływ zmiany zawartości miedzi i cynku w badanych materiałach i dzięki temu opracował optymalną zawartość tych składników w katalizatorze. Doktorant chcąc poszerzyć aspekt poznawczy badań wykonał też testy hydrogenolizy sorbitolu.

Bardzo wysoką wartość w mojej opinii miały długo terminowe (trwające około 1000 godzin) testy aktywności. Te badania często pomijane w wielu opracowaniach są kluczowe w potencjalnym wdrożeniu. Podczas tych badań zaobserwowano wysokie wartości zarówno konwersji jak i selektywności utrzymujące się na prawie tym samym poziomie przez cały czas trwania testu. W mojej ocenie są to bardzo wartościowe wyniki tej pracy.

Podobnie, przeprowadzone skalowanie preparatyki katalizatorów oraz samego procesu hydrogenolizy jest niezwykle ważnym aspektem w perspektywie przyszłej komercjalizacji badań. Doktorant zidentyfikował zarówno właściwości fizykochemiczne jak

i wytrzymałościowe otrzymanych materiałów. Przykładowo porównując działanie dwóch wytlaczarek doktorant zidentyfikował, że użycie jednej z nich (ślimakowej) zmniejsza ilość fazy aktywnej na powierzchni co w oczywisty sposób może wpływać na aktywność. Konkludując ten aspekt badań stwierdzono, że przeskalowanie procesu preparatyki nie wpływa negatywnie na właściwości katalityczne tych materiałów. Dlatego w dalszych krokach doktorant zajmował się testami w skali wielkolaboratoryjnej jak również opracowaniem wstępnego schematu technologicznego procesu co zasługuje na uznanie. Całość kończy podsumowanie oraz spis cytowanej literatury.

Od strony technicznej rozprawa jest starannie przygotowana. Autor używa poprawnej polszczyzny, precyzyjnych sformułowań, jakość rysunków i schematów jest też dobra. W mojej opinii praca doktorska zawiera bardzo ciekawy materiał badawczy, w szczególności sposób przedyskutowany a wyniki badań dostarczają wielu ciekawych wniosków oraz praktycznych rozwiązań co wpływa na poszerzenie wiedzy w obszarze badanej reakcji hydrogenolizy biorąc pod uwagę nowe rozwiązania technologiczne.

Uwagi dyskusyjne

Z obowiązku recenzenta muszę jednak zauważyć, że w pracy pojawiło się kilka nieprecyzyjnych sformułowań oraz błędów językowych, niektóre wykresy mogłyby być też odrobine bardziej precyzyjne np.:

- Str. 74 na rysunku 8 w legendzie brak jest oznaczenia katalizatora dopowanego Zn.

- Nieprecyzyjne sformułowania np.:

Str. 90: *'... wyższa zawartość miedzi skutkuje również nakładaniem się coraz intensywniejszych szczytów redukcji miedzi ze szczytem redukcji cynku.'* Autor miał oczywiście na myśli redukcje form tlenkowych.

Str. 74: *'Szczyty redukcji dla poszczególnych promotorów nie były wyraźnie widoczne ..'*

Str. 78: *'...Zachodzenie redukcji cynku obok redukcji samego katalizatora ...'*

-Rysunki mogłyby być bardziej czytelne jakby zawierały znaczniki osi, czasami zbyt podobna gama kolorów zwłaszcza przy wykresach TPR (np. wykres 1,2,6) utrudnia interpretację wykresów.

-Mam też uwagę co do dokładności przedstawienia wyników – np. w przypadku badań dyspersji oraz powierzchni BET- wyniki mogłyby być zaokrąglone do liczb całkowitych biorąc pod uwagę dokładność samej metody oraz powtarzalność preparatyki, która nie pozwala na interpretację tak niewielkich różnic. W związku z tym interpretacja niektórych wartości np. dyspersji przedstawionych np. w tabelach 15, 16 może być dyskusyjna.

W trakcie lektury dysertacji nasunęło mi się też kilka pytań, w odniesieniu do zawartości dysertacji, wymienię zatem kilka uwag w nadziei na ich dyskusję już w czasie publicznej obrony pracy:

-Doktorant sugerował powstawanie spinelu miedziowo-cynkowo-glinowego czy przypuszczenia te potwierdzone zostały badaniami XRD ? Jaki jest wpływ na aktywność i selektywności związany z obecnością potencjalnego spinelu i jakie centra w tym przypadku można uznać za centra aktywne ?

-Doktorant porównywał otrzymane wyniki testów aktywności z literaturą, co jest bardzo dobrą praktyką, ale czy otrzymane wyniki aktywności katalitycznej były konfrontowane też z wynikami testów dla próbek odnośnikowych (dostępnych komercyjnie lub znanych z literatury) testowanych w tych samych warunkach ?

-Czy badane były właściwości fizykochemiczne katalizatorów po długoterminowych testach aktywności.

Podsumowując w mojej opinii badania te zawierają bardzo ciekawy, nowatorski materiał badawczy, z wyraźnym potencjałem komercjalizacyjnym. Wyzwania których podejmował się doktorant są natury ambitnej, a sposób ich realizacji świadczy o dużej dojrzałości naukowej.

Na dorobek naukowy doktoranta bezpośrednio związany z pracą składają się 3 publikacje i dwa patenty, kolejna publikacja jest w trakcie recenzji. Pan mgr inż. Marek Główka jest pierwszym autorem we wszystkich tych publikacjach, dodatkowo jest również współautorem dwóch innych publikacji. Doktorant bardzo aktywnie uczestniczył też w konferencjach naukowych (19 udziałów konferencyjnych). Doktorant otrzymywał też nagrody w ramach programu IDUB (Inicjatywa Doskonałości Uczelnia Badawcza) w Politechnice Śląskiej.

Z pełnym przekonaniem stwierdzam, że przedstawiona mi do oceny rozprawa doktorska przygotowana przez Pana mgr. inż. Marka Główkę spełnia wszelkie wymagania ustawowe stawiane rozprawom doktorskim przedstawione w artykułach 186 i 187 Ustawy o Szkolnictwie Wyższym i Nauce (Dz. U. 2021, Poz. 478 z dnia 20 lipca 2018 roku wraz z późniejszymi zmianami) i zwracam się do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Śląskiej z wnioskiem o dopuszczenie Pana mgr. inż. Marka Główki do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie, biorąc pod uwagę wysoki poziom prowadzonych badań, wnoszę o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pana mgr. inż. Marka Główki.

Łódź, 16 grudnia 2024 roku

Agnieszka Ruppert