



Poznań, 22.12.2024

Recenzja pracy doktorskiej

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

przedstawionej przez **Pana mgr inż. Marka Główkę**

wykonanej pod kierunkiem

prof. Pol. Śl., dr hab. inż. Tomasza Krawczyka

Wiedza dotycząca dostępnych źródeł paliw kopalnych w istotny sposób ewoluuje. Dla przykładu w 1960 roku przewidywano, że przy niezmiennym tempie zużycia pokładów ropy naftowej jej zasoby starczą na ok. 50 lat. Po tym czasie tempo zużycia złóż było czterokrotnie szybsze, a nowoodkryte zasoby miały zostać zużyte w ciągu kolejnych 50 lat. Niezależnie od faktu, iż wciąż odkrywane są nowe złoża, jest tylko kwestią czasu zanim na światowym rynku wzrośnie udział paliw jak i chemikaliów pochodzących z innych źródeł niż ropa naftowa, zwłaszcza tych odnawialnych. Co ważne na te trendy mają wpływ także regulacje prawne, które stymulują podejmowane działania. W tym kontekście można by wspomnieć o ograniczeniach w ilości produkowanego ditlenku węgla. Stosowanie nowych substratów dla pozyskiwania pożądaných produktów dotychczas otrzymywanych głównie z ropy naftowej jest wyzwaniem i wymaga niejednokrotnie opracowania efektywnych procesów, w tym optymalnych układów katalitycznych, które poza dużą wydajnością będą charakteryzowały się także stabilnością. Przedłożona praca doktorska doskonale wpisuje się w światowy nurt badawczy związany z zastosowaniem heterogenicznych procesów katalitycznych w reakcjach pozyskiwania wartościowych chemikaliów bazujących na surowcach odnawialnych, a nawet odpadowych. Podjętym zadaniem badawczym w pracy doktorskiej było opracowanie nowego kontaktu dla procesu hydrogenolizy glicerolu, który umożliwiłby duży stopień konwersji substratu przy wysokiej selektywności do pożądanego produktu reakcji jakim jest 1,2-propanodiol.

Dysertacja Pana Marka Główkę składa się z 9 rozdziałów zawartych na 158 stronach i zawiera wszystkie elementy jakie powinny znaleźć się w pracach doktorskich. Spis treści poprzedzony jest streszczeniem w języku polskim i angielskim, a po nim przedstawiony jest wykaz skrótów i symboli stosowanych w opracowaniu. W krótkim rozdziale drugim przedstawiony jest cel pracy, po którym następuje przegląd literatury (rozdział 3). Początkowo poświęcony jest on katalizatorom oraz metodom ich preparatyki, a następnie przedstawione są zagadnienia związane z właściwościami, zastosowaniem

oraz metodami otrzymywania 1,2-propanodiolu. Część literaturowa stanowi także bogate studium literatury światowej w temacie wiodącym (w tym także patentowej), które co ważne uwzględnia najnowsze doniesienia literaturowe. Po części literaturowej, w najbardziej obszernym rozdziale czwartym, omówione są otrzymane wyniki badań własnych, przy czym w kolejnym rozdziale przedstawiona jest część wdrożeniowa. Następnie po krótkim podsumowaniu badań następuje część doświadczalna. Przedstawiona jest tu metodologia syntezy katalizatorów, ich charakterystyki oraz sposoby prowadzenia testów katalitycznych. Pracę doktorską wieńczą dwa rozdziały, w których zawarta jest odpowiednio bibliografia (obejmująca 212 pozycji) oraz dorobek naukowy Doktoranta.

Cel pracy i motywacja

Jak to już było wspomniane cel pracy oraz motywacja do podjętych badań są przedstawione na początku rozprawy doktorskiej. Jest on definiowany jako „*opracowanie nowego typu katalizatora do procesu hydrogenolizy glicerolu umożliwiającego konwersję glicerolu minimum 75% oraz selektywność w kierunku 1,2-propanodiolu wynoszącą minimum 90%*”. Warto podkreślić, iż tak zdefiniowany cel badań jest bardzo konkretny, a przez to łatwy do weryfikacji. Uwypuklono także elementy uznane za nowość naukową.

Część literaturowa

Trafny dobór 177 pozycji literaturowych, w tym również cytowane patenty, stanowi kanwę dla opisu najważniejszych tematów podjętych przez Doktoranta. Opracowanie, poza zaprezentowanymi na początku informacjami dotyczącymi katalizatorów heterogenicznych i ich preparatyki, skupia się przede wszystkim na pożądanym produkcie, który Doktorant chce uzyskać, tj. 1,2-propanodiolu. Krótko przedstawione są właściwości oraz zastosowanie 1,2-propanodiolu, natomiast bardzo szeroko opisane są technologie jego otrzymywania, które obejmują zastosowanie różnych substratów wyjściowych, tj. tlenku propylenu, glicerolu czy cukrów prostych. Wiedza dotycząca tych zagadnień jest bardzo istotna w kontekście projektowania nowych stałych kontaktów i prowadzonych testów katalitycznych.

Opracowanie rozpoczyna się nakreśleniem kontekstu prowadzonych badań w odniesieniu do znaczenia katalizy heterogenicznej i jej roli w przemyśle chemicznym. Tutaj Doktorant skupia się przede wszystkim na istotnej roli jaką spełniają stałe kontakty w różnych procesach przemysłowych. W oparciu o konkretne procesy, np. synteza amoniaku, nakreślono w jaki sposób następował postęp w projektowaniu nowych układów katalitycznych. Zwięźle przedstawione są składniki, które można wyróżnić w stałym katalizatorze oraz metody w jaki sposób można wprowadzać fazę aktywną na powierzchnię nośnika. Nakreślono także jaką rolę mogą odgrywać warunki preparatyki. Tutaj ważne akcenty postawione są na metodę, w której prekursorzy fazy aktywnej wprowadzane są podczas etapu formułowania nośników, głównie opierając się o przykłady związane z pseudoboehmitem.

Wprowadzeniem do najbardziej obszernego opracowania w tej części dysertacji jest przedstawienie właściwości jak i zastosowania 1,2-propanodiolu. Co ważne, opis ten uwzględnia takie dane jak wartość rynkowa produktu, udział w rynku chemicznym czy przedstawienie najważniejszych producentów wraz z ilością wprowadzanego na rynek 1,2-propanodiolu. To jeszcze bardziej uwypukla jakie znaczenie i potencjalny wpływ na rozwój w tej dziedzinie mogą mieć podjęte badania w ramach przedłożonej pracy doktorskiej.

Bardzo dużo uwagi poświęcono przedstawieniu metod otrzymywania 1,2-propanodiolu, uwzględniając w tym zakresie jego syntezę z tlenku propylenu, hydrogenolizę glicerolu czy wykorzystanie pochodnych celulozy, tj. cukrów prostych.

W oczywisty sposób opracowanie rozpoczyna się przedstawieniem procesu otrzymywania 1,2-propanodiolu na skalę przemysłową, tj. na drodze hydrolizy tlenku propylenu. Tutaj Doktorant dokładnie nakreślił w jaki sposób można otrzymać również substrat do tej reakcji, tj. tlenek propylenu, z zastosowaniem różnych metod w tym tych najstarszych jak metoda chlorohydrynowa. W kontekście hydratacji tlenku propylenu istotnie podkreślona jest energochłonność tego procesu związana z koniecznością oczyszczenia pożądanego produktu z roztworu wodnego metodą destylacji. Uwypuklone jest to również na zaprezentowanych schematach procesu obejmującego również sekcje oczyszczania produktu poprzez destylację. Ta konstatacja stanowi przyczynek dla przedstawienia w dalszej części opracowania literaturowego alternatywnych metod otrzymywania 1,2-propanodiolu.

Kolejny podrozdział, bardzo ważny w kontekście podjętych prac badawczych, dotyczy technologii otrzymywania 1,2-propanodiolu z glicerolu na drodze jego hydrogenolizy. Wskazano na znaczenie wyboru substratu, między innymi ze względu na jego dostępność na rynku związaną z produkcją biodiesla pierwszej generacji. Doktorant wskazuje na potrzebę użycia katalizatora bifunkcyjnego. Jest to związane z koniecznością usunięcia grupy hydroksylowej, a z drugiej z przyłączeniem wodoru. Przedstawiony jest również proponowany mechanizm reakcji uwzględniający tworzenie się także produktów przejściowych jak i ubocznych. W tym kontekście omówione są centra aktywne jakie powinien posiadać dobry katalizator dla tego procesu. Za szczególnie ważny w tej części opracowania uważam przegląd istniejących patentów dotyczących otrzymywania 1,2-propanodiolu z glicerolu, który wraz z warunkami prowadzenia procesu zaprezentowano również w formie tabelarycznej. Za ceną uważam krytyczną dyskusję dotyczącą czynników jakie mają lub mogą mieć wpływ na skomercjalizowanie technologii otrzymywania 1,2-propanodiolu na drodze hydrogenolizy glicerolu, która oparta jest o dane z pierwszych użytkowanych instalacji przemysłowych.

Odrębny podrozdział poświęcony został otrzymywaniu 1,2-propanodiolu z pochodnych celulozy. Warto podkreślić, iż pomimo faktu że te metody nie były intensywnie eksplorowane w ramach rozprawy doktorskiej, zostały przedstawione z dość dużą szczegółowością uwzględniając przegląd patentowy w tym zakresie. Wskazano na problemy z komercjalizacją, które powiązano między innymi z niesatysfakcjonującą wydajnością pożądanego produktu oraz jego wydzieleniem z mieszaniny zawierającej produkty uboczne.

Podsumowując część literaturową należy stwierdzić, że jest bardzo interesująca i odpowiada tematyce pracy doktorskiej. Informacje w niej zebrane są ważne również z punktu interpretacji wyników przeprowadzonych badań. Do tej części opracowania uwag nie mam. Należy stwierdzić, że opracowanie czyta się dobrze.

Metodyka pracy

Metodyka pracy przedstawiona jest w rozdziale 7 pracy doktorskiej, zatytułowanej jako „Część doświadczalna”. Zawiera ona spis stosowanych materiałów, a także dokładne opisy procedur otrzymywania katalizatorów. Szczegółowość opisów syntez zawartych w pracy, a także wyszczególnienie stosowanej aparatury jest wystarczająca do ich powtórzenia. Przedstawione są także metody charakterystyki materiałów uwzględniające stosowaną aparaturę badawczą. Dotyczy to także metodologii prowadzenia reakcji hydrogenolizy w skali laboratoryjnej, wielkolaboratoryjnej czy ćwierćtechnicznej. W tej części zawarto także zbiorcze dane dotyczące składu chemicznego wszystkich

katalizatorów określonego metodą ICP czy przykładowe chromatogramy mieszaniny poreakcyjnej procesu hydrogenolizy glicerolu. Przedstawiono również wyniki badań dotyczące wpływu ciśnienia jak i LHSV na przebieg wspomnianego wyżej procesu. Do tej części pracy uwag także nie mam.

Część doświadczalna, wyniki i dyskusja

Wyniki uzyskane w ramach pracy doktorskiej przedstawione są w dwóch podrozdziałach. Pierwszy z nich, zdecydowanie bardziej obszerny, dotyczy opisu syntezy katalizatorów wraz z ich systematyczną modyfikacją prowadzącą do uzyskania optymalnych układów katalitycznych. Drugi podrozdział prezentuje podjęte działania związane z komercjalizacją zarówno syntezy katalizatora jak i procesu uzyskiwania 1,2-propanolu.

Prace związane z opracowaniem efektywnego katalizatora dla procesu hydrogenolizy rozpoczęto od badań stosunkowo prostego układu bazującego na pseudoboehmicie jako nośniku fazy aktywnej, którą stanowiła wprowadzona metodą bezpośredniego domieszkowania miedź w ilości 10% wag. W kontekście syntezy katalizatora w większej skali istotna jest powtarzalność metody modyfikacji, która powinna prowadzić do uzyskania materiałów charakteryzujących się zbliżonymi właściwościami fizykochemicznymi. Godnym podkreślenia jest fakt, iż już na tym wstępnym etapie sprawdzono powtarzalność syntezy katalizatora. W tym celu otrzymano trzy transze materiałów i porównano ich podstawowe właściwości fizykochemiczne, a także zbadano ich aktywność i selektywność katalityczną w reakcji hydrogenolizy glicerolu. Stwierdzono, że otrzymane materiały nie wykazują istotnych różnic w swoich właściwościach, co miało bezpośrednie przełożenie na zbliżoną aktywność katalityczną. Obserwowane różnice w testach katalitycznych nie odbiegały w istotny sposób od potencjalnych błędów związanych z analizą produktów reakcji.

Ważnym elementem w prowadzonych badaniach okazał się wybór najlepszego nośnika, tj. rodzaju pseudoboehmitu. Rozważono zastosowanie różnych komercyjnie dostępnych materiałów firmy Sasol GmbH z serii Pural, które różniły się zawartością tlenku glinu, powierzchnią właściwą czy krystalicznością. Różnice te wykazano przeprowadzając charakterystykę otrzymanych materiałów modyfikowanych 10% wag. miedzi. Przeprowadzone testy katalityczne wskazały, iż wybór optymalnego nośnika jest niezmiernie istotny i w skrajnych przypadkach prowadzi do uzyskania katalizatorów o trzykrotnie wyższej konwersji glicerolu w stosunku do najmniej aktywnego kontaktu. Biorąc pod uwagę stabilność katalizatora do dalszych badań wytypowano nośnik o komercyjnym akronimie Pural SB. Równie ważne jak wybór nośnika jest sposób formowania kontaktu w wytłoczki. W tym celu konieczne jest zastosowanie środków peptyzujących, których użycie może mieć wpływ na właściwości katalityczne materiałów. W związku z powyższym zbadano wpływ zastosowania kwasu azotowego(V), kwasu octowego czy wody amoniakalnej. Obserwowane różnice w aktywności nie były tak duże jak to miało miejsce w przypadku stosowanego rodzaju nośnika, a najwyższą aktywność odnotowano przy zastosowaniu kwasu azotowego(V) w trakcie produkcji wytłoczek katalizatora. Co ważne, niezależnie od stosowanego środka peptyzującego, nie obserwowano jego negatywnego wpływu na stabilność katalizatora.

Kolejne zmienne składu katalizatora, które rozważono w badaniach, były związane z dodatkiem promotora, a także zastosowanego źródła fazy aktywnej. Ze względów środowiskowych wykluczono zastosowanie dodatku chromu. Obserwowano wpływ promotora na redukowalność form miedzi, przy czym ze względu na najlepszą selektywność i stabilność katalizatorów najbardziej obiecującym było zastosowanie cynku jako promotora. W przypadku wpływu rodzaju prekursora miedzi na aktywność katalityczną stwierdzono, iż materiały – z wyjątkiem tych otrzymanych z tlenku miedzi – wykazywały

zbliżoną konwersję glicerolu. Natomiast ze względu na selektywność i stabilność najlepsze wyniki uzyskano w przypadku zastosowania azotanu(V) miedzi(II) jako prekursora fazy aktywnej. W związku z powyższym dalsze etapy optymalizacji katalizatora obejmowały układy otrzymane z wykorzystaniem azotanu(V) miedzi(II) oraz cynkiem jako promotorem, analizując wpływ ich ilości na właściwości katalityczne.

Przed optymalizacją ilości fazy aktywnej oraz promotora rozważono również możliwość poprawy właściwości katalitycznych poprzez wygenerowanie większej porowatości układu stosując w tym celu różne związki organiczne w trakcie syntezy katalizatora. Najlepsze efekty uzyskano stosując glikol polietylenowy o stosunkowo małej masie cząsteczkowej, obserwując wzrost konwersji glicerolu. Zwiększoną aktywność dla tego materiału tłumaczono wyższą zawartością miedzi i cynku na powierzchni kontaktu w stosunku do materiałów otrzymanych bez dodatków czynników porotwórczych. W kolejnym etapie badań zwiększano zawartość miedzi do 30 % wag. Wraz ze wzrostem ilości miedzi obserwowano większą aktywność katalizatorów, jednakże gdy zawartość miedzi wynosiła 20 % wag. i więcej drastycznie spadała selektywność do pożądanego produktu oraz stabilność. Niemniej jednak, z wykorzystaniem katalizatora o zawartości miedzi 15 % wag. uzyskano najbardziej obiecujące wyniki i ten materiał badano pod kątem wpływu ilości promotora, tj. cynku. W tym przypadku nie obserwowano nawet początkowego pozytywnego działania zwiększonej ilości promotora. Co więcej zwiększenie ilości cynku powodowało pogorszenie zarówno selektywności jak i stabilności katalitycznej.

Ostatnią zmienną jaką badano w celu ewentualnej poprawy właściwości katalitycznych było zróżnicowanie ilości glikolu polietylenowego (PEG-4), którą zmniejszano lub zwiększano w stosunku do stosowanych początkowo 3 % wag. W tym przypadku początkowo założona wartość okazała się być optymalna. Materiał o składzie 15%Cu, 1%Zn/ γ -Al₂O₃ + 3% PEG-4 został poddany testom stabilności katalitycznej w ciągu 1000 godzin uzyskując zadawalające wyniki. Nieznaczny spadek aktywności (1 %) powiązано z wymywaniem miedzi (8 % w stosunku do katalizatora przed reakcją). Należy jednak podkreślić, iż otrzymane wyniki z nadatkiem spełniają założenia przedstawione w celu pracy. W związku z tym podjęto również próbę wykorzystania opracowanego katalizatora w procesie hydrogenolizy D-sorbitolu. Ze względu na dużą liczbę tworzących się produktów ubocznych, selektywność do 1,2-propanodiolu była znacznie niższa niż dla procesu hydrogenolizy glicerolu. Jednakże, zwłaszcza w kontekście doniesień literaturowych, wyniki te należałoby uznać za dobre. Wszelako – jak konstatuje Doktorant – proces ten z punktu widzenia ekonomicznego jest w obecnej chwili nieuzasadniony.

Ważną przedwdrożeniową częścią pracy było przeskalowanie preparatyki katalizatora, polegające przede wszystkim na zmianie sposobu jego wyłaczania poprzez zastosowanie wyłaczarki dwuślimakowej. W tym kontekście istotnym zadaniem było dobranie właściwych parametrów pracy wyłaczarki oraz zbadanie wpływu sposobu wyłaczania na właściwości katalizatora. Tutaj zaobserwowano nieznaczny spadek ilości miedzi i cynku na powierzchni materiału, co nie miało jednak niekorzystnego przełożenia na aktywność katalityczną. Tę część badań zwieńczyły testy prowadzone w skali wielkolaboratoryjnej i ćwierćtechnicznej. W przypadku tej drugiej uzyskano satysfakcjonującą aktywność i selektywność, przy czym ta druga była wyższa niż opisana w patentach firm BASF/Air Liquide oraz ADM. Nieznacznie niższą konwersję wytłumaczono słabym systemem dystrybucji cieczy jednocześnie wskazując, iż rozwiązaniem może być zastosowanie systemu rozptywu cieczy lub zastosowanie częściowego recyklingu produktu.

Ostatnia część opracowania poświęcona jest etapowi wdrożeniowemu. Opisano tu najważniejsze aspekty z tym związane, a także przedstawiono schematy ideowe procesu wytwarzania katalizatora

i technologii otrzymywania 1,2-propanodiolu z glicerolu. Opracowano także schematy technologiczne procesu otrzymywania katalizatora 15%Cu, 1%Zn/ γ -Al₂O₃ + 3% PEG-4 w skali ćwierćtechnicznej, jak i procesu otrzymywania 1,2-propanodiolu uwzględniającego także etapy oczyszczania produktu.

Podsumowując omówienie wyników i dyskusję badań należy stwierdzić, iż przedłożona praca doktorska zawiera dużą liczbę nowatorskich rozwiązań. Do najważniejszych osiągnięć recenzowanej pracy doktorskiej zaliczam:

1. Opracowanie efektywnego katalizatora otrzymywania 1,2-propanodiolu w procesie hydrogenolizy glicerolu.
2. Skuteczne przeskalowanie preparatyki katalizatora w skali wielkolaboratoryjnej jak i procesu hydrogenolizy glicerolu w skali ćwierćtechnicznej.
3. Przeprowadzenie działań wdrożeniowych, które zakończyły się ochroną patentową i możliwością komercjalizacji zarówno katalizatora jak i technologii otrzymywania 1,2-propanodiolu.

Uwagi polemiczne

Obowiązkiem recenzenta jest wskazanie pewnych znalezionych niedociągnięć czy elementów polemicznych. Przedstawione poniżej pytania/uwagi, do których chciałbym aby Doktorant się odniósł podczas obrony pracy doktorskiej, nie umniejszają mojej dobrej oceny dysertacji.

1. Na wielu wykresach przedstawione są zależności konwersji/selektywności od temperatury czy czasu reakcji. Moja ogólna uwaga dotyczy sensowności przedstawiania linii trendu dla punktów pomiarowych. Biorąc pod uwagę, że zazwyczaj jest ona wyznaczana dla 3 punktów, nie zawsze przebieg linii trendu jest logiczny, a czasem zaprzecza poczynionym obserwacjom.
2. Dwukrotnie w pracy mezoporowata krzemionka typu SBA-15 jest określana jako zeolit, podczas gdy nie jest to materiał krystaliczny czy też mikroporowaty (choć zawiera również mikropory zlokalizowane w ścianach).
3. Jak wytłumaczyć początkowy spadek, a następnie wzrost aktywności w czasie dla katalizatora 10%Cu/Pural TH-80? Jest to jeden z przypadków, gdzie linia trendu nie przystaje do obserwowanej aktywności katalitycznej.
4. Kolejna uwaga dotyczy interpretacji profili H₂-TPR katalizatorów zawierających między innymi cynk jako promotor. Doktorant przypisuje obserwowane maksimum redukcji do redukcji form cynku w temperaturze ok. 250°C. Biorąc pod uwagę między innymi doniesienia literaturowe należy stwierdzić, iż redukcja ZnO wodorem wymaga znacznie wyższych temperatur. Czy Doktorant nie rozważał tworzenia się różnych form miedzi ulegających redukcji w różnych temperaturach, tak jak ma to miejsce np. w przypadku oddziaływań miedzi z tlenkiem ceru? Rozwiązaniem byłoby również przeprowadzenie analizy dla próbki bez wprowadzonej miedzi na powierzchnię materiału.
5. Czym można wytłumaczyć dużo mniejszą aktywność i stabilność katalizatorów, których prekursorem fazy aktywniej był tlenek miedzi(II).
6. Dlaczego na wykresie 11 materiałem porównawczym nie był katalizator 10%Cu/1%Zn/ γ -Al₂O₃, a jego odpowiednik bez cynku?

7. Na stronie 91 stwierdzono wzrost konwersji glicerolu wraz ze wzrostem ilości cynku. Biorąc pod uwagę dane z wykresu 15, można zaobserwować odwrotną zależność.
8. Na wykresie 20a przedstawiono zmianę selektywności w zależności od temperatury. Stwierdzono, iż powyżej temperatury 240°C selektywność do 1,2-propanodiolu maleje. Z drugiej strony konsekwentnie na rysunku przedstawiana jest zależność liniowa.

Podsumowanie recenzji

Przedłożona do recenzji praca doktorska przedstawia oryginalne i wartościowe elementy naukowe, a wiele opisanych wyników zostało już opublikowanych i zaprezentowanych na konferencjach naukowych, w tym o zasięgu międzynarodowym. Cel naukowy został w pełni osiągnięty, a wyniki badań są istotnym wkładem w dotychczasowy stan wiedzy dotyczący opracowania katalizatorów procesu hydrogenolizy glicerolu w kierunku tworzenia 1,2-propanodiolu. Praca jest napisana poprawnym językiem i – co warto podkreślić – zawiera nieliczne błędy typu edytorskiego. Wymienione przeze mnie drobne potknięcia i uwagi polemiczne w żadnym stopniu nie umniejszają mojej dobrej oceny przedłożonej dysertacji.

Podsumowując ocenę pracy doktorskiej mgr inż. Marka Głównki stwierdzam, że spełnia ona wymagania ustawowe konieczne do uzyskania stopnia naukowego doktora określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2020 r., poz. 574 ze zm.). W związku z powyższym wnoszę do Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Śląskiej o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.