

dr hab. Anna Śrębowata, prof. IChF
Instytut Chemii Fizycznej PAN
ul. Kasprzaka 44/52
01-224 Warszawa
e-mail: asrebowata@ichf.edu.pl
tel. +(48 22) 343 3320

Warszawa, 13 marca 2023

R E C E N Z J A

rozprawy doktorskiej **mgr Joanny Kaim** zatytułowanej:

„Uwodornienie i dekarbonylacja furfuralu

na katalizatorach tlenkowych zawierających Cu i Ni”

wykonanej w Zespole „Kataliza Heterogeniczna: teoria i eksperyment”

w Instytucie Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera

Polskiej Akademii Nauk

promotorzy pracy: **dr hab. Dorota Rutkowska – Żbik, prof. IKiFP PAN**

dr Michał Śliwa

Jednym z najważniejszych wyzwań dzisiejszych czasów jest zapewnienie bezpieczeństwa energetycznego Świata. Malejące zasoby ropy naftowej, a także zmiany klimatyczne stały się motorem dla poszukiwań alternatywnych rozwiązań prowadzących do otrzymywania paliw i wartościowych związków chemicznych. Spośród alternatywnych źródeł energii i wysokowartościowych chemikaliów, kluczową rolę odgrywa konwersja biomasy. W dobie zrównoważonego rozwoju, łatwa dostępność do tego surowca, stanowiącego materię organiczną złożoną głównie z węgla, wodoru i tlenu, a także jego niska cena, powodują, że zainteresowanie konwersją biomasy jako źródłem czystej energii oraz związków chemicznych, które mogą być przekształcane w produkty o wartości dodanej, rośnie zarówno w środowisku naukowym, jak i w przemyśle. Do grupy pozyskiwanych z biomasy tzw. platform chemicals zaliczany jest także aldehyd furfurylowy, zwany potocznie furfurałem. Ten

heterocykliczny związek organiczny posiadający w budowie cząsteczki pięciocłonowy pierścień, zawierający atom tlenu, stanowi substrat w syntezie jego cennych pochodnych, np. alkoholu furfurylowego, furanu, 2-metylofuranu, 2-metylotetrahydrofuranu, dimetylofuranu, ciekłych alkanów i szeregu innych produktów, które znalazły zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu chemicznego, odlewniczego, produkcji materiałów polimerowych, a nawet w przemyśle spożywczym i farmaceutycznym.

Ze względu na właściwości fizykochemiczne oraz zastosowanie, do najcenniejszych pochodnych furfuralu zalicza się alkohol furfurylowy, furan i 2-metylofuran. Związki te otrzymywane są głównie na drodze katalitycznego uwodornienia i dekarbonylacji aldehydu furfurylowego, z wykorzystaniem zarówno metali szlachetnych (Pd i Pt), jak i łatwo dostępnych metali przejściowych (Cu, Co, Ni i Fe). Bardzo ciężko jest jednak skierować ścieżki reakcji w kierunku otrzymania ze 100% selektywnością jednego z pożądaných produktów. Dlatego też wciąż trwają prace nad znalezieniem skutecznych, stabilnych i tanich katalizatorów konwersji furfuralu. Ponadto, stosunkowo mało doniesień literaturowych dotyczy konwersji furfuralu z wykorzystaniem katalizatorów bimetalicznych.

W związku z tym, tematyka podjęta w rozprawie doktorskiej pt. "Uwodornienie i dekarbonylacja furfuralu na katalizatorach tlenkowych zawierających Cu i Ni", a poświęcona badaniu wpływu zależności składu i struktury katalizatorów Cu-Ni na ich właściwości katalityczne w reakcji otrzymywania alkoholu furfurylowego, 2-metylofuranu i furanu na drodze uwodornienia i dekarbonylacji jest niezwykle ważna i aktualna w wymiarze ogólnosiwiatowym. Mieści się ona w głównym nurcie prac badawczych poświęconych poszukiwaniu wydajnych i stabilnych katalizatorów konwersji furfuralu do produktów o wartości dodanej.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska została zawarta na 139 ponumerowanych stronach, podzielonych na 4 główne rozdziały, przy czym każdy z nich składa się z podrozdziałów o zróżnicowanej długości. Rozprawę wzbogaca 15 tabel oraz liczne rysunki i schematy, w sumie jest ich aż 101. W przeglądzie literaturowym i części pracy zawierającej wyniki badań i ich dyskusję, Doktorantka powołuje się w sumie na 149 pozycji literaturowych, opublikowanych w latach 1918 – 2022. Układ dysertacji jest intuicyjny

i logiczny. Spełnia wszelkie wymagania stawiane pracom doktorskim.

Na pierwszych stronach rozprawy Autorka zawarła spis rysunków i tabel listę skrótów i pojęć. Pierwszy rozdział pracy zatytułowany „Uzasadnienie tematu pracy doktorskiej” wprowadza czytelnika w problematykę badawczą poruszoną w rozprawie. Rozdział ten zawiera także precyzyjnie zredagowany cel pracy, a także techniki badawcze użyte przez Doktorantkę niezbędne do jego osiągnięcia.

„Część Literaturowa” pracy to istne kompendium wiedzy na temat konwersji biomasy, najpopularniejszych technologii przemysłowych stosowanych w konwersji biomasy lignocelulozowej do furfuralu, a także właściwości fizykochemicznych furfuralu i jego pochodnych. Niewątpliwie najcenniejszy fragment tej części pracy stanowią rozdziały dotyczące przeglądu literaturowego dotychczas stosowanych katalizatorów, z uwzględnieniem warunków reakcji, aktywności i selektywności tych układów do pożądaných produktów konwersji furfuralu. Tak drobiazgowy przegląd literatury może stanowić podstawę do stworzenia pracy przeglądowej na ten temat, do czego Doktorantkę gorąco namawiam. Istotnych informacji dostarczają także podrozdziały 2.6 i 2.7, poświęcone wyjaśnieniu mechanizmu uwodornienia i dekarbonylacji badanego w pracy aldehydu. Część teoretyczną dysertacji kończą wnioski wynikające z przeglądu literatury. Autorka w tym miejscu dodatkowo podkreśliła, co stanowiło dla Niej motywację do podjęcia badań.

Na kolejnych stronach dysertacji szczegółowo została opisana synteza katalizatorów, wymieniono metody fizykochemiczne stosowane do ich scharakteryzowania, a także opisano aparaturę i procedury testów katalitycznych.

Niewątpliwie najważniejszą, a zarazem najcenniejszą część pracy stanowi rozdział 4 „Wyniki badań i dyskusja”. Pani mgr Joanna Kaim bardzo systematycznie i czytelnie analizuje wyniki uzyskane kolejno z pomiarów XRD, XRF, SEM/EDS, pomiarów powierzchni właściwej metodą BET, TPR, spektroskopii w podczerwieni z zastosowaniem CO jako cząsteczki sondy, NH₃-TPD, oraz badań katalitycznych. W tym rozdziale zostało zawarte także podsumowanie pracy i klarownie zaprezentowane wnioski (podrozdział 4.3).

Praca napisana jest bardzo starannie. Lektura rozprawy jest interesująca, całkowicie zrozumiała w przekazie. Czyta się ją z przyjemnością. Z obowiązku recenzenta muszę jedynie



ICChF

Instytut Chemii Fizycznej PAN

zwrócić uwagę na pewne pojedyncze błędy edycyjne, niezręczności językowe, a także kłopoty z odczytaniem skali na zdjęciach SEM, które w żaden sposób nie wpływają na ogólnie pozytywny odbiór pracy.

Podczas lektury dysertacji nasunęło mi się kilka pytań i komentarzy, które wynikają z ciekawości i w żadnym stopniu nie umniejszają poziomu pracy.

- Tabela 6 w literaturowej części pracy zawiera dane dotyczące aktywności i selektywności katalizatorów w reakcji konwersji furfuralu w kierunku alkoholu furfurylowego, furanu i 2-metylofuranu. Czy autorzy prac dotyczących katalizatorów: Cu/CeO₂, Ni-MgO, Ni/SBA15 i HZSM-5, wskazali jakie produkty, nie uwzględnione w tabeli, (dodatkowo) powstają na tych katalizatorach?
- Dlaczego przed pomiarami fizysorpcyjnymi próbki katalizatora pastylkowano, a następnie kruszono przed odważeniem porcji katalizatora do badań?
- Do badań TPR Doktoranta wykorzystywała niezwykle małą naważkę katalizatora. Czy Autorka sądzi, że to mogło mieć wpływ na uzyskane wyniki w aspekcie intensywności pików w stosunku do szumu linii bazowej?
- Dlaczego w procedurze aktywacji katalizatorów przed reakcją katalityczną używano innego gazu inertnego (Ar) niż w czasie reakcji katalitycznej (He)?
- Nie można oprzeć się wrażeniu, że na Rysunku 4, przedstawiającym schemat aparatury katalitycznej stosowanej w badaniach brakuje kontrolera temperatury, w postaci urządzenia sterującego, do którego podłączona jest termopara i piec.
- Większość badań metodami fizykochemicznymi prowadzono dla próbek katalizatorów po etapie kalcynacji. Czy dla wybranych próbek wykonano badania również po etapie redukcji?
- Wyniki pomiarów BET dla katalizatorów na nośniku SiO₂ (Tabela 10) wskazują, że nośnik i katalizator Ni_{2.0}SiO₂ mają taką samą powierzchnię właściwą. Czy może to oznaczać, że faza metaliczna nie znajduje się w porach nośnika?
- Analizując Rysunek 59 przedstawiający profile TPR dla katalizatorów



IChF

Instytut Chemii Fizycznej PAN

miedziowych o różnym napełnieniu metalem, osadzonych na SiO_2 , nie można oprzeć się wrażeniu, że pik redukcji nie jest symetryczny. Czy Doktorantka domyśla się co może być przyczyną deformacji kształtu piku?

- Na Rysunku 65 przedstawiającym profile TPR dla katalizatorów miedziowych na nośniku ZrO_2 , w miarę wzrostu zawartości metalu w próbce, maksimum piku przesuwają się w kierunku wyższych temperatur, odwrotnie niż dla układów osadzonych na SiO_2 i CeO_2 . Czy Doktorantka domyśla się co może być przyczyną tego zjawiska?
- Czy obserwowano dezaktywację katalizatorów w trakcie reakcji katalitycznej?

Podsumowując, na podstawie przedstawionej do recenzji pracy stwierdzam, że Doktorantka wykazała się umiejętnością projektowania i prowadzenia złożonych badań różnymi metodami fizykochemicznymi, co w efekcie pozwoliło na uzyskanie ważnych, z naukowego punktu widzenia, korelacji i wniosków.

Bez wątpienia praca wnosi nowe elementy do wiedzy o zastosowaniu mono- i bimetalicznych układów miedziowo - niklowych opartych na SiO_2 , CeO_2 i ZrO_2 w reakcjach uwodornienia i dekarbonylacji furfuralu. Na podkreślenie zasługuje rzetelność i dokładność w prowadzeniu badań mających na celu osiągnięcie założeń pracy. Uzyskane wyniki są wnikliwie zanalizowane i zinterpretowane. Nie mam żadnych wątpliwości, że Doktorantka posiadała umiejętności krytycznej analizy literatury, prowadzenia badań i interpretacji ich wyników.

Reasumując, stwierdzam, że Pani mgr Joanna Kaim przedstawiła bardzo dobrą rozprawę doktorską, zawierającą wyraźne elementy nowości naukowej. Spełnia ona wszelkie wymagania stawiane pracom doktorskim określone w art. 13 ust. 1 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2003 r., nr 65 poz. 595 z późniejszymi zmianami), dlatego wnoszę o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Anna Świątkiewicz