

Lublin, dn. 11.03.2022

R E C E N Z J A

rozprawy doktorskiej **mgr Judyty Popiel-Zielecki**
wykonanej w Zakładzie Chemii Organicznej, Instytutu Chemii,
Wydziału Matematyki, Fizyki i Chemii, Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach
pod kierunkiem **prof. dr hab. inż. Jarosława Polańskiego**

Przedstawiona do recenzji rozprawa pod tytułem **"Dodatki do paliw na bazie produktów acetalizacji polialkoholi na nanokatalitycznym Re domieszkowanym Os, Mo, Ru i Ir"** liczy 106 stron (plus załącznik zawierający kopie dwóch publikacji współautorstwa doktorantki), zawiera 30 rysunków, 11 tabel i została przygotowana z uwzględnieniem 128 pozycji literaturowych.

Z historycznego punktu widzenia pierwsze prace z udziałem katalizatorów heterogenicznych związane były z reakcjami rozkładu i utlenienia. Początek XX wieku to rozwój badań związanych z procesami uwodornienia oraz reakcji z udziałem wodoru, zarówno w aspekcie poznawania podstaw jak i zastosowań technologicznych. W tym obszarze działalności naukowej w pierwszym dwudziestoleciu ubiegłego wieku przyznano aż 3 Nagrody Nobla, a otrzymali je: Wilhelm Ostwald (1909; za prace nad katalizą i warunkami równowagi chemicznej oraz szybkością reakcji chemicznej), Paul Sabatier (1912; za uwodornienie związków organicznych w obecności rozdrobnionych metali) oraz Fritz Haber (1918; za syntezę NH_3 z N_2 i H_2). Wiek XX uważa się za początek ery ekologicznej i zrównoważonego rozwoju (*sustainable development*). Ten ostatni termin pojawił się po raz pierwszy w raporcie (1987) „Nasza wspólna przyszłość” (*Our common future*), opracowanym przez członków Światowej Komisji ds. Środowiska i Rozwoju (WCED – *World Commission on Environment and Development*), której przewodniczyła norweska polityk G.H. Brundtland. Wkrótce potem (1991) P.T. Anastas użył po raz pierwszy terminu zielona chemia w programie badawczym Amerykańskiej Agencji Ochrony Środowiska (*US Environmental Protection Agency – EPA*). Działania w obszarze zielonej chemii stały się praktycznym podejściem do zagadnień związanych między innymi z ochroną środowiska, a kataliza i katalizatory są jednymi z jej narzędzi operacyjnych. Podjęte badania i ich wyniki w rozprawie doktorskiej Pani J. Popiel-Zielecki wpisują się w cel strategiczny jakim jest szeroko pojęty zrównoważony rozwój.



Tematyka rozprawy doktorskiej Pani mgr Judyty Popiel-Zielecki wpisuje się w problematykę poszukiwania rozwiązań nowych/modyfikowanych, efektywnych i tanich układów katalitycznych do przetwarzania poliooli w acetale w łagodnych warunkach o wysokim współczynniku konwersji i selektywności zbliżonej do 100%.

Recenzowana praca ma układ klasyczny, to znaczy została podzielona na część literaturową i doświadczalną, przy czym należy zaznaczyć że ta ostatnia jest częścią dominującą.

Po krótkim wprowadzeniu (wstęp) autorka przedstawiła cel zrealizowanej rozprawy doktorskiej, którym było opracowanie nowych procedur syntetycznych cyklicznych acetalu z alkoholi i związków karbonylowych z zastosowaniem nanokatalizatorów Re modyfikowanych przez wybrane metale (Os, Mo, Ru i Ir) oraz sprawdzeniu zakresu stosowalności otrzymanych związków jako dodatków do biodiesla.

W części literaturowej rozprawy Doktorantka w sposób skondensowany omówiła zagadnienia związane z: zieloną chemią, katalizą, przykładami układów bimetalicznych stosowanych w nanokatalizie, gliceryną jako surowcem wyjściowym dodatków do paliw oraz syntezą i zastosowaniem acetalu. Każde z omawianych zagadnień Doktorantka opatrzyła krótkim komentarzem.

Tą część pracy czyta się z dużą przyjemnością, a ewentualne informacje dodatkowe związane z problematyką poruszaną w tekście można znaleźć w cytowanej literaturze.

Część zasadnicza rozprawy zawiera informacje związane z badaniami własnymi Doktorantki. Obejmowały one trzy główne obszary:

- ◆ preparatyka mono- i bimetalicznych układów katalitycznych osadzonych na SiO_2 , a etapach kolejnych ich charakterystyka fizykochemiczna,
- ◆ aktywność spreparowanych katalizatorów w reakcji acetalizacji polialkoholi (glikolu etylenowego i propylenowego, gliceryny) oraz wybranych ketonów (2-butanon, 3-pentanon),
- ◆ określenie właściwości termofizycznych czystych cyklicznych acetalu w celu potwierdzenia ich potencjalnego zastosowania jako dodatków do paliw.

Wspomniany wcześniej cel i zakres pracy był wyznacznikiem wszystkich badań wykonanych przez Doktorantkę. Materiał doświadczalny został przedstawiony i omówiony w sposób systematyczny. Dyskusja wyników nie ograniczała się jedynie tylko do własnych spostrzeżeń i wniosków, ale również została uwzględniona cytowana literatura. Poszczególne sekcje prezentowanego materiału kończą się krótkim podsumowaniem opisowym. Bogaty materiał doświadczalny oraz interpretacja prezentowanych wyników nie

budzą zastrzeżeń. Najważniejsze elementy z przeprowadzonych badań prezentowanych w rozprawie doktorskiej zostały opublikowane w wiodącym czasopiśmie katalitycznym o obiegu międzynarodowym (M. Kapkowski, **J. Popiel**, T. Siudyga, M. Dzida, E. Zorębski, M. Musiał, R. Sitko, J. Szade, K. Balin, J. Klimontko, M. Zubko, J. Polański: *Mono- and bimetallic nano-Re systems doped Os, Mo, Ru, Ir as nanocatalytic platforms for the acetalization of polyalcohols into cyclic acetals and their applications as fuel additives*, *Appl. Catal. B: Environ.*, **239** (2018) 154-167;

DOI: 10.1016/j.apcatb.2018.07.071). Mając na uwadze tytuł rozprawy jeden z jej elementów powinien zostać wyjaśniony przez Doktorantkę w trakcie publicznej obrony. Chodzi o badania związane z zastosowaniem układu katalitycznego nano-Ru na nanowłóknach Ni do niskotemperaturowej metanizacji CO₂. Przeprowadzone badania (notabene bardzo interesujące) nie są wzmiankowane ani w celu pracy, ani we wnioskach końcowych. „Jedynym” elementem łączącym jest kopia publikacji dołączona do recenzowanej rozprawy (T. Siudyga, M. Kapkowski, D. Janas, T. Wasiak, R. Sitko, M. Zubko, J. Szade, K. Balin, J. Klimontko,

D. Lach, **J. Popiel**, A. Smoliński, J. Polański: *Nano-Ru supported on Ni nanowires for low-temperature carbon dioxide methanation*, *Catalysts* 2020, 10, 513; doi:10.3390/catal10050513).

Niezależnie od powyższej uwagi stwierdzam ścisły związek **pomiędzy przedstawionym celem pracy, a wnioskami końcowymi**.

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska nie jest wolna od pewnych uproszczeń, oraz uogólnień. Poniżej podano tylko wybrane przykłady.

- ◆ Na początku pracy powinien się znaleźć wykaz wszystkich skrótów i akronimów wykorzystanych w treści pracy wraz z ich rozwinięciem. We wspomnianym wykazie powinny znaleźć się wszystkie skróty stosowane w treści pracy, nawet te najbardziej oczywiste i ogólnie przyjęte.
- ◆ Strona 31 (Tabela 2) i strona 43 (Tabela 3) – zamiast wt% powinno być %wag.
- ◆ Praca powinna być zakończona wnioskami, a nie podsumowaniem.
- ◆ Zupełnie niezrozumiały jest sposób cytowania literatury. Cytowania w tekście niejednokrotnie obejmują te same pozycje literaturowe (np.: 14 i 15; 27 i 29; 30 i 33; 36 i 40; 53 i 55; 84 i 86; 98 i 102; 99 i 100; 105 i 114; 120 i 121, 141 i 142, 153-157 oraz 159; 149 i 150, 151, 158, 160; 125-132 oraz 167-178, 181-187, 189, 194, 195). Wykaz literatury zamieszczony na stronach 91-100 nie ma racji bytu, ponieważ przedstawiona numeracja nie odpowiada tej, która jest prezentowana w tekście.
- ◆ Strona 45, bimetal – układ/stop bimetaliczny.

Stwierdzam, że zawarte powyżej uwagi **nie podważają mojej pozytywnej oceny rozprawy Pani mgr Judyty Popiel-Zielecki**. Praca została przygotowana starannie, zarówno od strony edycyjnej, jak i graficznej.

Szerokie spektrum stosowanych technik badawczych wymuszało na Doktorantce poruszanie się w różnych dziedzinach i dyscyplinach wiedzy oraz techniki. Uzupełnieniem przeprowadzonych analiz fizykochemicznych były testy o charakterze użytkowym. Wśród cytowanej literatury większość pozycji pochodzi z ostatnich 20 lat, zatem przedstawione są

aktualne trendy w tematyce recenzowanej rozprawy. W cytowanych pracach kilkanaście pochodzi z macierzystego ośrodka naukowego Doktorantki (w tym także te z jej udziałem).

Pani J. Popiel-Zielecki jest współautorką 2 publikacji naukowych, 3 patentów, 4 prezentacji posterowych (w tym jedna na konferencji zagranicznej) oraz jednej prezentacji ustnej.

Podsumowując ocenę rozprawy doktorskiej Pani mgr Judyty Popiel-Zielecki należy podkreślić wartość i znaczenie uzyskanych wyników eksperymentalnych, z możliwością ich dalszego dostosowania do rozwiązań praktycznych. Za najważniejsze osiągnięcia Doktorantki należy uznać:

- ◆ Oznaczenie właściwości funkcjonalnych nanokatalizatora Re/SiO_2 ,
- ◆ Opracowanie mono- i bimetalicznych połączeń nano-Re modyfikowanych metalami i wykorzystanie ich jako nanokatalitycznych układów do acetalizacji polialkoholi do cyklicznych acetalu i ich zastosowania jako dodatków do paliw,
- ◆ Sposób otrzymywania cyklicznych acetalu lub ich mieszanin oraz ich zastosowanie jako dodatków do paliw.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr Judyty Popiel-Zielecki zgodnie z rozporządzeniem MNiSW z dnia 3 października 2014 (*Dz. U. poz.1383*) oraz art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (*Dz. U. z 2003 r., nr 65 pozycja 595 z późniejszymi zmianami*) **odpowiada wymogom** określonym przez wyżej wymienione ustawy. Wnioskuje zatem o **dopuszczenie** mgr Judyty Popiel-Zielecki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie mając na uwadze elementy nowości naukowej zawarte w recenzowanej pracy, w pełni zrealizowany założony wcześniej program badawczy udokumentowany zaprezentowanymi wynikami, ich znaczenie aplikacyjne oraz dorobek naukowy doktorantki w pełni uzasadniają wniosek o **wyróżnienie** pracy Pani mgr Judyty Popiel-Zielecki "*Dodatki do paliw na bazie produktów acetalizacji polialkoholi na nanokatalitycznym Re domieszkowanym Os, Mo, Ru i Ir*".

J. Ryckowski