

Dr hab. inż. Piotr Kurcok, prof. CMPW PAN  
Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych  
Polskiej Akademii Nauk  
Zabrze

[piotr.kurcok@cmpw-pan.edu.pl](mailto:piotr.kurcok@cmpw-pan.edu.pl)

**Ocena pracy doktorskiej**  
**mgr Judyty Popiel-Zielecki**  
**pt.: "Dodatki do paliw na bazie produktów acetalizacji polialkoholi**  
**na nanokatalitycznym Re domieszkowanym Os, Mo, Ru i Ir"**

**Promotor: prof. dr hab. inż. Jarosław Polański**

Podstawą formalną opracowania niniejszej recenzji jest pismo Dyrektora Instytutu Chemii, Uniwersytetu Śląskiego, Pana dr. hab. Mirosława Chorążewskiego, prof. UŚ (pismo z dnia 23.02.2022r.) oraz uchwała Rady Naukowej Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego z dnia 8.02.2022r.

Po wstępnej analizie treści rozprawy przesłanej mi przez Pana Dyrektora stwierdzam, że jej tematyka jest zgodna z moimi zainteresowaniami naukowymi, co pozwala mi podjąć się opracowania recenzji merytorycznej tej rozprawy. Jednocześnie oświadczam, że nie prowadziłem i nie prowadzę z Doktorantką żadnych wspólnych badań naukowych oraz, że nie jesteśmy wspólnie autorami jakiegokolwiek publikacji naukowej.

Przedłożona do recenzji praca dotyczy istotnego z punktu widzenia nauk chemicznych oraz zielonej chemii problemu zagospodarowania pojawiającej się na rynku surowców w związku z produkcją biodiesla dużej ilości relatywnie taniej gliceryny a także opracowania/wytwarzania dodatków do paliw do silników wysokoprężnych w celu polepszenia parametrów eksploatacyjnych.

Zatem przedstawiona do recenzji praca Pani mgr Justyny Popiel-Zielecki, pt. „*Dodatki do paliw na bazie produktów acetalizacji polialkoholi na nanokatalitycznym Re domieszkowanym Os, Mo, Ru i Ir*” doskonale wpisuje się w aktualne trendy badań dotyczących zarówno otrzymywania nowych układów katalitycznych jak i problemów związanych z syntezą dodatków do paliw w oparciu o acetalizację wybranych polialkoholi, w tym gliceryny.

Praca ma charakter pracy zdecydowanie doświadczalnej, chociaż zawiera obszerne opracowanie teoretyczne stanu wiedzy dotyczące problemów układów bimetalicznych jako nanokatalizatorów oraz syntezy i zastosowań acetalu uwzględniając użycie glicerolu jako substratu. **Tytuł rozprawy odzwierciedla zawarte w niej treści.** Formalnie, recenzowana praca składa się z następujących rozdziałów: jednostronicowy *Wstęp*, *Cel pracy* (dwie strony), *Część literaturowa* (dwadzieścia sześć stron), *Badania własne* (pięćdziesiąt jeden stron), *Część eksperymentalna* (trzydzieści stron), *Podsumowanie* (jedna strona), *Literatura* obejmującego sto dwadzieścia osiem pozycji (dziesięć stron), *Dorobek naukowy* Doktorantki obejmujący dwie publikacje w czasopiśmie indeksowanym w bazie Journal Citation Report, trzech patentów oraz pięciu komunikatów prezentowanych na konferencjach krajowych i zagranicznych (dwie i pół strony) oraz robiące wrażenie *Curriculum vitae* Doktorantki (pięć i pół strony). Do rozprawy dołączone są dwie publikacje Doktorantki referujące wyniki uzyskane w ramach dysertacji (dwadzieścia osiem stron). W sumie, uwzględniając stronę tytułową itd., przedstawiona do recenzji praca liczyła sto sto trzydzieści cztery ponumerowane strony (razem z załączonymi publikacjami) i zamieszczono w niej 30 rysunków oraz 11 tabel.

W pracy brak zwyczajowych streszczeń pracy w języku polskim jak i angielskim. **Należy jednak stwierdzić, że układ pracy jest w zasadzie zgodny z ogólnie przyjętymi zwyczajami a proporcje zasadniczych jej części są prawidłowe.**

Odnosząc się do poszczególnych części pracy stwierdzam co następuje:

W poprzedzonej krótkim wstępem części zatytułowanej **Cel pracy**, Autorka w oparciu analizę literatury jak również o badania dotychczas przeprowadzone w zespole Promotora **sformułowała w sposób jasny i w pełni zrozumiały cel podjętych badań** tj. opracowanie nowych procedur syntezy cyklicznych acetalu z polialkoholi i związków karbonylowych z zastosowaniem nanokatalizatorów Re, domieszkowanych Os, Mo, Ru i Ir oraz sprawdzenie zakresu stosowalności otrzymanych związków jako dodatków do paliwa – biodiesla, zwracając jednocześnie uwagę na duże znaczenie tych zagadnień dla idei zielonej chemii i ochrony środowiska.

Ta część pracy jest poprawna, chociaż wydaje mi się, że przedstawiony tutaj dorobek naukowy Doktorantki powinien być ograniczony jedynie do prac ściśle związanych z zakresem dysertacji.

**W Części literaturowej** Autorka najpierw przedstawiła zasady zielonej chemii a następnie omówiła wybrane zagadnienia związane z procesem katalizy, a mianowicie jej rodzaje oraz przebieg samego procesu, szczególną uwagę zwracając na katalizę heterogeniczną. W osobnym podrozdziale Autorka omówiła katalizatory bimetaliczne wykazując atrakcyjność łączenia metali w celu wytworzenia nowych materiałów dla zastosowań w katalizie. W kolejnych rozdziałach Doktorantka scharakteryzowała glicerynę jako dostępny w dużych ilościach na rynku surowców i relatywnie tani związek, który stanowi substrat do produkcji wielu cennych produktów i półproduktów, w tym dodatków do paliw, tj. diesla i biodiesla.

Przegląd literatury Autorka zakończyła omówieniem problemów związanych z syntezą

i zastosowaniem acetali.

Przedstawione w dysertacji studia literaturowe pozwalają stwierdzić, że zarówno **temat jak i zakres recenzowanej rozprawy mają charakter oryginalny i są określone trafnie pod względem naukowym.**

Układ tej części pracy nie budzi zastrzeżeń. Jednakże, w trakcie lektury tego rozdziału nasunęły mi się następujące pytania i uwagi krytyczne:

- nie mogę się zgodzić z zamieszczonym przez Autorkę na s. 22 stwierdzeniem: *...”Liczba wiązań C-O w pierścieniu cyklicznego acetalu zależy od użytego w reakcji polialkoholu. W przypadku, gdy substratem niniejszej reakcji jest glicerol, produktami mogą być 1,3-dioksolan oraz 1,3-dioksan...”*. W kontekście acetali omawianych w dysertacji liczba wiązań C-O w pierścieniu wynosi 4 (chyba że poliol zawiera dodatkowo ugrupowanie eterowe). Ponadto wydaje się niemożliwe otrzymanie w reakcji acetalizacji gliceryny dioksolanu czy też dioksanu, niezależnie od użytego związku karbonylowego;
- s. 19, Doktorantka podaje: *...gliceryna jest wykorzystywana w procesie produkcji dodatków do paliw, w tym jest to surowiec wyjściowy do produkcji cyklicznych acetali, pochodnych tert-butyłowych, jak również estrów metylowych i etylowych.* Jakie pochodne t-butyłowe (czego) oraz estry metylowe i etylowe (co pochodziło od gliceryny) Autorka miała na myśli? Niestety brak cytowania w tym miejscu;
- s. 19 jaki proces Autorka miała na myśli pisząc o „*etryzacji*”;
- s. 16, określenie „*wielkość metalu*” jest niewłaściwe.

Rozdział zatytułowany **Omówienie wyników** Doktorantka rozpoczęła od krótkiego wstępu dotyczącego projektowania układów nanokatalitycznych. W pierwszym etapie realizacji zaplanowanych badań otrzymała bibliotekę nanokatalizatorów Re, Ru, Os, Mo oraz Ir na krzemionce. Po uzyskaniu satysfakcjonujących wyników, w kolejnym etapie otrzymała nanokatalizatory Re domieszkowane Os, Mo, Ru lub Ir na krzemionce jako nośniku. Strukturę wytworzonych nanokatalizatorów Autorka określiła przy użyciu nowoczesnych technik instrumentalnych a mianowicie: spektroskopii fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii (EDXRF), dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) i spektroskopii fotoelektronów rentgenowskich (XPS). Następnie Doktorantka podjęła badania mające na celu określenie aktywności katalitycznej otrzymanych nanokatalizatorów w reakcji acetalizacji polialkoholi. W badaniach jako polialkohole wybrano glikol etylenowy, glikol propylenowy oraz glicerynę natomiast jako związki karbonylowe propanon, 2-butanon oraz 3-pentanon. Mieszaninę reakcyjną w poszczególnych eksperymentach charakteryzowano przy użyciu spektroskopii  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR, metod 2D (COSY i HMQC) oraz chromatografii gazowej.

Przeprowadzone badania pozwoliły w oparciu o określenie konwersji polialkoholi, oraz selektywności procesu na wytypowanie optymalnego dla reakcji acetalizacji wybranych polialkoholi do cyklicznych produktów nanokatalizatora, tj. 1% Re/SiO<sub>2</sub>.

Następnie w celu potwierdzenia potencjalnego zastosowania otrzymanych cyklicznych acetali jako dodatków do paliwa, Autorka przeprowadziła badania wpływu temperatury na gęstość, lepkość, ściśliwość izoentropową i izobaryczną rozszerzalność cieplną cyklicznych acetali tj.: (2,2-dimetylo-1,3-dioksolan-4-yl)metanolu - (solketalu) - DDM, 2,2,4-trimetylo-1,3-dioksolanu - TMD i 2,2-dimetylo-1,3-dioksolanu - DMD. Zbadała również dwa rodzaje komercyjnego oleju napędowego (diesel 1 i diesel

2), mieszaninę 1% objętości DDM + diesel 1 lub + diesel 2 oraz mieszaninę (0,5% objętości DDM i 0,5% objętości TMD) + diesel 1 lub + diesel 2, stwierdzając, że wszystkie badane właściwości cyklicznych acetalu i ich mieszanin pokazują, że produkty te mogą być stosowane jako dodatki do poprawy właściwości paliwa, zwłaszcza jego liczby cetanowej i lepkości. W szczególności, wyniki uzyskane dla mieszaniny diesla 2 z 0,5% obj. DDM i 0,5% obj. TMD wydają się szczególnie atrakcyjne, dzięki czemu mieszanka ta zdaniem Doktorantki, jest najlepszym kandydatem na dodatek do biopaliw.

W pracy Autorka zamieściła również bardzo interesujący rozdział dotyczący metanizacji dwutlenku węgla. Otrzymała szereg katalizatorów rutenowych i palladowych na różnych nośnikach i scharakteryzowała je z wykorzystaniem: techniki fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii (EDXRF), analizy transmisyjnym mikroskopem elektronowym (HRTEM), pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), techniki rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS), oraz przeprowadziła pomiary powierzchni właściwej. Doktorantka testowała m.in. nanocząstki rutenu na niklu o strukturze nanodrutu jako innowacyjny układ katalityczny niskotemperaturowej metanizacji dwutlenku węgla. Taki układ katalityczny okazał się szczególnie wysoko wydajny w reakcji niskotemperaturowej metanizacji dwutlenku węgla. Początek reakcji osiągnięty jest w 130°C, natomiast w 179°C zaobserwowano 100% konwersję CO<sub>2</sub> do metanu.

Układ tej części pracy jest poprawny, jednakże znowu nasunęły mi się krytyczne uwagi i pytania, a mianowicie:

- na s. 26 Autorka stwierdza, że *...”Ru/SiO<sub>2</sub> był również badany w reakcji hydrolizy glicerolu, konwersji glukozy oraz utleniania aniliny”*. Na czym polega reakcja hydrolizy glicerolu oraz jaką konwersję glukozy miała na myśli?
- s. 38: proszę o wyjaśnienie stwierdzenia: *...”produkcja dwutlenku węgla zagraża bezpieczeństwu energetycznemu dostaw ze względu na potencjalną potrzebę znacznej redukcji emisji gazów spalinowych”*;
- przepisy preparatywne podobnie jak charakterystyka stosowanych technik analitycznych powinna się znaleźć jednak raczej w części eksperymentalnej pracy;
- Autorka stosuje określenie „współczynnik konwersji”, z definicji zamieszczonej na s. 49 wynika jasno, że to po prostu „konwersja”;
- na s. 49 Doktorantka pisze, że: *„Otrzymywany supernatant rozpuszczono w tlenku deuteru i analizowano z zastosowaniem metod <sup>1</sup>H i <sup>13</sup>C NMR. Dodatkowo zastosowano metody 2D identyfikacji i kwantyfikacji produktów COSY i HMQC.”*; (i) dlaczego konwersji nie określano w oparciu o analizę <sup>1</sup>H NMR lub analizę GC?, (ii) w pracy brak procedury wyznaczania konwersji poszczególnych polialkoholi metodami 2D – proszę o jej przedstawienie;
- brak przyporządkowania pików w analizie GC poszczególnym produktom;
- w pracy brak krótkiego wyjaśnienia obecności w niej wyników dotyczących metanizacji na katalizatorach rutenowych i palladowych;
- s. 68, rysunek 13 do którego odnosi się Doktorantka omawiając jakie produkty acetalizacji mogą powstać zależnie od użytego polialkoholu dotyczy reakcji metanizacji;
- Autorka w kilku miejscach wspomina o 3-propanonie – s. 50, 77 oraz 109 i 114 (te dwie ostatnie w kopii publikacji) – oczywiście taki keton nie istnieje.

Poza powyższymi nie dostrzegłem istotnych usterek.

**Część eksperymentalna** zawiera bardzo krótką prezentację stosowanych chemikaliów oraz sprzętów używanych w trakcie realizacji badań. Następnie Autorka przedstawiła preparatykę poszczególnych nanokatalizatorów oraz cyklicznych acetalu z użyciem otrzymanych nanokatalizatorów oraz wybranych polialkoholi i ketonów. Jak już wspominałem, umieszczone w rozdziale Badania własne opisy badań instrumentalnych oraz samych aparatów, powinny się znaleźć właśnie w tym miejscu.

Kolejna część pracy zatytułowana **Podsumowanie** podsumowuje uzyskane wyniki badań i wykazuje, że założone w pracy cele zostały w znaczącej części osiągnięte. Autorka sformułowała w zasadzie rozsądne i w uzasadnione wnioski. Istotnym osiągnięciem Doktorantki jest zaprojektowanie i otrzymanie serii nanokatalizatorów renowych domieszkowanych takimi metalami jak Os, Mo, Ru i Ir oraz wytypowanie spośród nich optymalnego w reakcji syntezy cyklicznych acetalu a także wykazanie przydatności tych acetalu jako dodatków do paliw do silników wysokoprężnych.

W trakcie lektury tego rozdziału stwierdziłem, że Doktorantka popełniła istotny błąd formułując wnioski, a mianowicie, przedstawiła następujące stwierdzenie: „*Oznaczone właściwości funkcjonalne nanokatalizatora Re/SiO<sub>2</sub> wskazują na jego potencjalne zastosowanie jako dodatku do paliwa – biodiesla*”. Czy wyniknęło to z połączenia dwu wniosków i usunięciu istotnego fragmentu – trudno stwierdzić.

Jak już wspomniano **Literatura** zawiera 128 odnośników literaturowych (cytowania prac w publikowanych głównie w angielskojęzycznych czasopismach naukowych, monografiach i rozdziałów w monografiach) w zdecydowanej przewadze obejmujące prace z ostatnich dwudziestu lat. Jeśli chodzi o sposób opisu **cytowania**, to jest on poprawny, typowy dla prac z zakresu chemii. W tym miejscu należy także zwrócić uwagę, że Doktorantka cytuje dodatkowo właściwe odnośniki w formie przypisów dolnych co znacznie ułatwia śledzenie cytowanej literatury w trakcie lektury pracy.

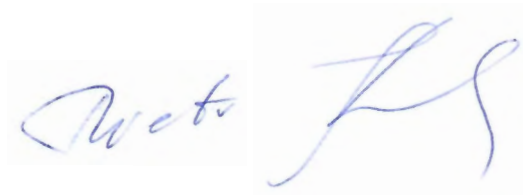
**Dorobek naukowy** Doktorantki obejmuje dwie publikacje, obie w czasopismach indeksowanych w bazie Journal Citation Report, trzy patenty oraz pięć komunikatów prezentowanych na konferencjach krajowych i międzynarodowych.

Należy stwierdzić, że praca posiada pewne dodatkowe niedociągnięcia redakcyjne, ale ich ilość jest typowa dla tego rodzaju opracowań.

Reasumując uważam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mająca w dużym stopniu charakter oryginalnej pracy naukowej zawiera ważne elementy poznawcze i **wnosi istotny wkład w rozwój nauk chemicznych w zakresie zielonej chemii, katalizy oraz chemii acetalu**. Cele poznawcze obejmujące opracowanie nowych procedur syntezy cyklicznych acetalu z polialkoholi i związków karbonylowych z zastosowaniem nanokatalizatorów Re, domieszkowanych Os, Mo, Ru i Ir oraz sprawdzenie zakresu stosowalności otrzymanych związków jako dodatków do paliwa zostały zrealizowane z sukcesem. Jednocześnie w oparciu o lekturę treści dysertacji można stwierdzić, że **Autorka wykazała się znaczną wiedzą w dziedzinie syntezy i charakterystyki nanokatalizatorów,**

chemii acetalu oraz problemów związanych z domieszkowaniem paliw do silników wysokoprężnych, a także poznała i z powodzeniem stosowała nowoczesne techniki badawcze niezbędne w pracy naukowej.

Na podstawie szczegółowej analizy przedłożonej mi do recenzji rozprawy doktorskiej Pani mgr Judyty Popiel-Zielecki **stwierdzam, że praca ta w pełni spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim w Ustawie „O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki” z dnia 14 marca 2003 roku z późniejszymi zmianami oraz art. 179 ustawy z dnia 3 lipca 2018 roku i zwracam się do Wysokiej Rady Naukowej Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego o dopuszczenie mgr Judyty Popiel-Zielecki do dalszych części przewodu doktorskiego.**

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Weto' followed by a stylized monogram.

Zabrze, 28 marca 2022r.