

Prof. dr hab. inż. Krzysztof Walczak

Wydział Chemiczny

Politechnika Śląska w Gliwicach

Recenzja

pracy doktorskiej mgr Macieja Kapkowskiego pt.

”Nanometaliczne katalizatory selektywnego utleniania alkoholi”

Kataliza heterogeniczna jest jedną z czołowych metod stosowanych w reakcjach redoks w warunkach przemysłowych, ze względu na łatwość oddzielenia katalizatora i możliwość ponownego użycia w kolejnym cyklu katalitycznym. Forma katalizatora i liczba możliwych cykli katalitycznych ma decydujące znaczenie przy jego doborze do konkretnego procesu redoks. Opisanie w 1989 r. (Haruta, M., Yamada, N., Kobayashi, T., Iijima S. *J. Catal.* **1989**, *115*, 301) katalitycznych właściwości nanocząstek złota zapoczątkowało szeroko zakrojone badania nad ich właściwościami, metodami przygotowania oraz potencjalnym zastosowaniem. Ten temat stanowi także podstawę przedstawionej rozprawy, w której nanocząstki złota postanowiono wykorzystać w reakcjach utlenienia alkoholi mono i wielohydroksylowych do użytecznych z punktu widzenia technologii produktów. Szczególnym obiektem badawczym dla autora pracy jest gliceryna, triol stanowiący produkt uboczny w syntezie biodiesla. Jak wynika z danych URE, w ciągu dziesięciu lat (2004-2013) produkcja estrów metylowych z olejów roślinnych wzrosła od 0 do 630 tys. t. w 2013 roku (W. Izdebski, J. Skudlarski, S. Zając, *Roczniki Naukowe Stowarzyszenia Ekonomistów Rolnictwa i Agrobiznesu*, 2014, 16(2), 93). Gliceryna stanowi bardzo wartościowy produkt rynkowy, który można wykorzystać w przemyśle spożywczym, jako środek utrzymujący wilgotność czy medium zwiększające lepkość w produktach farmaceutycznych. Gliceryna jest również użyteczna w licznych procesach z udziałem mikroorganizmów. Przykładem może być proces utleniania gliceryny metodami chemicznymi czy mikrobiologicznymi do nietoksycznego dla organizmu człowieka dihydroksyacetonu, składnika kremów samoopalających. Kolejnym produktem użytecznym przemysłowo, który można otrzymać z

gliceryny jest epichlorohydryna. Na szeroką skalę wykorzystwała to firma Solvay, która w 2007 roku uruchomiła instalację do produkcji epichlorohydryny z propano-1,2,3-triolu.

Atrakcyjne wydają się również perspektywy wykorzystania czystego glicerolu lub glicerolu odpadowego w mikrobiologicznych procesach produkcji kwasów organicznych. Gliceryna stanowi doskonałe źródło węgla dla mikroorganizmów z gatunku *Anaerobiospirillum succiniciproducens*, które produkują z niej kwas bursztynowy (19g/L). Dostępne materiały źródłowe wskazują także na możliwość użycia gliceryny w procesie fermentacji propionowej, z udziałem takich bakterii jak *Propionobacterium acidipropionici* czy *Clostridium propionicum*. Potencjalnie atrakcyjnym sposobem zagospodarowania frakcji glicerynowej jest biosynteza kwasu cytrynowego, z udziałem wyselekcjonowanych mutantów drożdży z gatunku *Yarrowia lipolitica*. W perspektywie ciągłego wzrostu produkcji biopaliw a tym samym i gliceryny, obecne metody wykorzystania gliceryny okazują się być niewystarczające. W ten nurt poszukiwań nowych zastosowań dla gliceryny wpisuje się także recenzowana praca, wykonana w Instytucie Chemii Uniwersytetu Śląskiego pod kierunkiem prof. Jarosława Polańskiego.

Praca ma typowy układ, składa się z części literaturowej wprowadzającej w podjętą tematykę badawczą, opisu i dyskusji badań własnych, część eksperymentalnej i spisu literatury. Uzupełnienie dysertacji stanowi zbiór wim XPS dla kluczowych katalizatorów otrzymanych w trakcie realizacji badań oraz publikacji kandydata. Proporcje poszczególnych części są właściwe i typowe dla tego rodzaju prac.

Część literaturową poprzedza zdefiniowanie celu pracy, gdzie jasno zostały sformułowane główne problemy jakie doktorant zamierzał rozwiązać. Zakładane cele to opracowanie nowych katalizatorów na różnych podłożach (Ni, Fe, Cu, SiO₂) zawierających nanocząstki złota, analiza właściwości fizycznych dostępnymi metodami a także zastosowanie otrzymanych katalizatorów w wybranych reakcjach utleniania nadtlaniem wodoru modelowych alkoholi mono- i dihydroksylowych a także gliceryny.

Część literaturową stanowi oparte na 311 publikacjach studium obejmujące najważniejsze zagadnienia związane tematycznie z podjętymi badaniami: techniki wytwarzania katalizatorów zawierających nanocząstki metali, wielkość nanocząstek i wpływ domieszkowania na aktywność katalityczną. Osobną część stanowi omówienie danych na temat utleniania alkoholi mono, di- i trihydroksylowych do kwasu octowego a także dehydratacji gliceryny jako alternatywnego sposobu zagospodarowania gliceryny. Opis ten jest wystarczający aby wprowadzić czytelnika w temat i zakres planowanych badań. Uwagi dotyczące technicznych aspektów redakcji dysertacji przedstawiam na końcu mojej opinii.

Najbardziej obszerną część pracy stanowi opis przeprowadzonych badań. W pierwszym etapie zostały otrzymane katalizatory o różnej zawartości nanocząstek złota osadzonych na amorficznej krzemionce (zol-żelowej lub orisil) a także na podłożu metalicznym. Preparatykę katalizatorów bimetalicznych wykonano w oparciu o technikę przeniesienia nanocząstek złota z matrycy krzemionkowej na metal na drodze selektywnego trawienia krzemionki w kontakcie z docelowym nośnikiem. Otrzymane katalizatory poddano szczegółowym badaniom obejmującym charakterystykę powierzchni i jej składu stosując rutynowe narzędzia analityczne (XRD, XPS, SEM i TEM). Na podstawie danych adsorpcyjnych otrzymanych z niskotemperaturowej adsorpcji azotu wyznaczono powierzchnię właściwą otrzymanych materiałów. Wyniki te i ich interpretacja nie budzą zastrzeżeń. Uzyskane katalizatory kandydat wykorzystał w badaniach utleniania alkoholi nadtlaniem wodoru. Dodatkowo zastosowano jako katalizatory Au/SiO₂ domieszkowany palladem, a także inne układy katalityczne: Au/C, Pd/Cu/SiO₂, Ag/SiO₂. Charakterystyki tych katalizatorów nie są jednak zawarte w dysertacji. Systematyczne badania wpływu rodzaju katalizatora (stężenie nanocząstek złota lub innego metalu, rodzaj nośnika), pH mieszaniny reakcyjnej oraz stężenia nadtlenu wodoru na reakcję utlenienia pozwoliło określić optymalne warunki, w których poszczególne substraty hydroksylowe ulegały utlenieniu z zadawalającą selektywnością i wydajnością. Stwierdzono, że zastosowanie katalizatora 0.1% Au/SiO₂ pozwala na uzyskanie kwasu octowego z wyd. 19-52% dla alkoholi monohydroksylowych (1-propanol), 2-95% dla alkoholi dihydroksylowych i 20-90% dla gliceryny. Kandydat zaobserwował także zależność pomiędzy rzędowością alkoholu i położeniem grup hydroksylowych w badanych diolach a wydajnością i rodzajem oksygenatów. Uzyskane wyniki i wyciągnięte wnioski korelują ze sobą i logicznie tłumaczą obserwowane przemiany. Uzupełnieniem przeprowadzonych badań są próby dehydratacji gliceryny w fazie gazowej z zastosowaniem otrzymanych przez kandydata katalizatorów bimetalicznych. W takich warunkach preferowanym produktem utlenienia był hydroksyaceton, chociaż znacząco wzrosła ilość produktów niezidentyfikowanych. Do tej części mam kilka uwag.

Ze względu na zastosowaną metodykę analizy produktów reakcji technikami NMR zabrakło mi komentarza, dlatego doktorant zdecydował się na taką właśnie metodę analityczną. Pomijając dokładność tej metody, to prowadząc pomiary ¹H NMR w roztworach D₂O należy spodziewać się wymiany labilnych protonów, a takich w badanych produktach nie brakuje (grupy OH alkoholowe i enolowe, grupy karboksylowe). Z tego też względu zabrakło mi w pracy tabeli rzeczywistych obserwowanych wartości względnych przesunięć chemicznych zidentyfikowanych związków w D₂O. Było by to bardzo przydatne źródło danych dla innych

eksperymentatorów. Wyjaśnienia wymaga także na jakiej podstawie stwierdzono obecność w mieszaninie reakcyjnej hydratu aldehydu octowego (etano-1,1-diolu), czy związek taki rzeczywiście istnieje? (tabela 13, s.75). Zawarty w pracy materiał doświadczalny potwierdza wysokie kwalifikacje kandydata jako zdolnego eksperymentatora, który na podstawie otrzymanych danych eksperymentalnych potrafi wyciągnąć prawidłowe wnioski. Zakres przeprowadzonych badań eksperymentalnych jest obszerny i dobrze udokumentowany. Na podkreślenie zasługuje duża swoboda autora w posługiwaniu się metodami analizy ciał stałych (XRD, XPS, EDXRF, etc.)

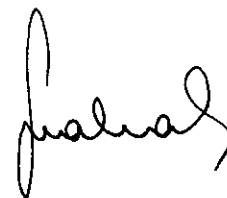
Osobny problem to strona redakcyjna pracy. Dysertacja nie należy do nadmiernie obszernych liczy 109 stron zwartego tekstu (bez załączników i spisu literatury) natomiast zawiera sporo usterek redakcyjnych.

I tak w wykazie skrótów pojawia się H_2O_2 (s.6). W tabeli wzorów związków chemicznych zamieszczono nazwy zarówno zwyczajowe jak i systematyczne, znacznie lepiej jest stosować jednorodny system nomenklaturowy. W przypadku laktydu i OBL nazwy są błędne. (s.8 i 9, 71, 76). Dla hydroksyacetonu lokant jest zbędny (s. 8). Fraza „Aktywacja tlenu...dla katalizatora Au-CeO₂ (s. 20) wymaga przeredagowania. Dywagacje na s.21 dotyczące wpływu wielkości nanocząstek złota na ich aktywność katalityczną nie kończą się żadną konkluzją. O jakiej formie TiO₂ wspomina autor na stronie 24? Jakie reakcje sprzęgania ma autor na myśli (s.25)? Fraza „Heterogeniczne katalizatory...oraz trwałości chemicznej” powinna być przeredagowana (s.25). Co oznacza zwrot: krzemionka z osadzonymi/zaszczepionymi grupami Si-OH obecnymi *in situ*? (s.26)

O jakim zeolicie jest mowa na s. 27? Fraza „Osiągnięcie wyważonego wyniku...od stężenia tlenu” (s.28) jest niezrozumiała. Schematy 6 i 7 to raczej możliwe ścieżki utleniania gliceryny a nie mechanizmy tych reakcji. W opisie pod tabelą 7 powinien być 1,2-propanodiol, podobnie w tabeli 8 i 12. Skrót TBHP i HAP powinny być rozwinięta na s. 31 lub umieszczone w ich spisie. W schemacie 6 (s.36) kwas mlekowy ma o jeden atom węgla za dużo w łańcuchu. W schemacie 7 (s.37) występuje jeden związek pod dwiema różnymi nazwami (2-metylo-1,3-dioksan-5-ol lub 1,3-dioksan-5-ol). Czy rzeczywiście formaldehyd i alkohol winylowe to produkty kondensacji aldolowej czy raczej retro-aldolowej? (s.37) Czy prawidłowy jest zapis od 30 KV do 300 μ A dla charakterystyki lampy Rh (rys. 9, s.51). Skrót EDS do spisu (s.57).

Przedstawione uwagi redakcyjne nie zmniejszają mojej pozytywnej oceny pracy jako całości. Warto też dodać, że Doktorant jest pierwszym autorem dwóch publikacji w wysoko cenionych czasopismach specjalistycznych *Journal of Catalysis* (IF=6,92; 40 pkt KEJN) oraz

PLOS ONE (IF=3,23; 40 pkt KEJN). Publikacje te są bezpośrednim raportem dotyczącym recenzowanego doktoratu. Świadczy to o tym, że badania pana Kapkowskiego zostały docenione także przez środowisko naukowe zajmujące się tematyką katalitycznego przetwarzania gliceryny. W świetle przytoczonych powyżej uwag stwierdzam, że przedłożona do recenzji praca autorstwa mgr Macieja Kapkowskiego spełnia wymagania ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65, poz. 595 z późn. zmianami) i wnioskuję o dopuszczenie Go do dalszych etapów przewodu doktorskiego w toczącym się przed Radą Wydziału Matematyki, Fizyki i Chemii postępowaniu.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'J. J. J.', located on the right side of the page.