

Prof. dr hab. inż. Andrzej Jarzębski
Instytut Inżynierii Chemicznej PAN
Andrzej.Jarzebski@polsl.pl

OCENA

rozprawy doktorskiej mgr Weroniki AMBROŹKIEWICZ

*„Nowe niestopowe nanokoniugaty metaliczne jako katalizatory wybranych reakcji
redukcji lub acetalizacji dla zielonej chemii”*

Promotor prof. dr hab.inż. Jarosław Polański

Podstawę formalną przedstawienia opinii stanowi uchwała Rady Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego z dnia 17-05-2018 r., powołująca mnie na recenzenta ww. rozprawy doktorskiej, przekazana mi przez Dyrektora Instytutu prof. S. Kucharskiego pismem z dnia 21 maja 2018.

Przedmiot rozprawy

Opracowanie efektywnych, heterogenicznych katalizatorów reakcji, posiadających istotne znaczenie dla dalszego, ale zrównoważonego rozwoju przemysłu chemicznego oraz ochrony środowiska, jest istotnym elementem tworzenia nowych techniczno-technologicznych podwalin trwałego rozwoju naszej cywilizacji, w oparciu o odnawialne źródła surowców i energii. Oceniana rozprawa pani mgr Weroniki Ambroźkiewicz wpisuje się w ten kierunek dalekowzrocznego myślenia.

Celem badań przedstawionych w rozprawie, było opracowanie katalizatorów umożliwiających istotną poprawę efektywności kilku reakcji:

- metanizacji dwutlenku węgla (zagospodarowanie ditlenku węgla poprzez konwersję do metanu)),
- rozkładu amoniaku (celem: pozyskanie wodoru dla różnych zastosowań technologiczno-paliwowych),
- acetalizacji „odpadawego” glicerolu do solketalu lub innych cyklicznych acetalii o znacznej wartości użytkowej.

Reakcje te są szczególnie istotne dla skojarzonego rozwoju technologii chemicznych i energetyki w harmonii z zasadami ochrony środowiska.

Podjmując się przedmiotowych badań, Doktorantka sięgnęła po nowsze koncepcje z zakresu katalizy heterogenicznej, wykorzystujące osiągnięcia inżynierii nanomateriałów i nanotechnologii, oraz adekwatne metody analizy strukturalnej.

W świetle powyższych stwierdzeń zarówno nadrzędny cel rozprawy doktorskiej, jak i podporządkowane mu cele szczegółowe, uważam za dobrane bardzo trafnie – odpowiadają one duchowi i potrzebom naszych czasów i są zgodne z formalnymi i zwyczajowymi wymogami stawianymi rozprawom doktorskim.

Charakterystyka i ocena badań

Zasadnicza część ocenianego opracowania liczy 131 stron. Uzupełniają ją kopie trzech opublikowanych artykułów, z oświadczeniami współautorów zgodnie określającymi charakter badań wykonanych przez Doktorantkę: „preparatykę próbek katalizatorów i przeprowadzenie badań ich aktywności”. Wypada podkreślić, że artykuły opublikowane zostały w *Applied Catalysis B: Environmental* (2x) oraz *PLOS one* (1x), a więc czasopismach o wysokiej renomie międzynarodowej (wskaźnikach IF), ukierunkowanych na tematykę prowadzonych badań. W dokumentacji podane jest także informacja o udzielonym już patencie (krajowym) – dotyczącym sposobu otrzymywania cyklicznych acetalii w reakcji alkoholi z ketonami. Warto w tym miejscu także nadmienić, że powołane w rozprawie piśmiennictwo liczy 269 pozycji, z czego ponad połowa (w optycznej ocenie) ogłoszonych zostało po 2010 roku – traktując to, jako jednoznaczny, wymierny wskaźnik aktualności tematyki badawczej ocenianej rozprawy.

Program syntezy potencjalnych katalizatorów był obszerny: obejmował preparatykę nanocząstek (NC) metali przejściowych: Pd, Re, Ru, Rh i Ir naniesionych indywidualnie, a także w kombinacjach podwójnych i potrójnych, na cząstki amorficznej koloidalnej krzemionki, mikrometryczne cząstki metalicznego niklu oraz molibdenu. Nanoszenie NC na cząstki metaliczne wykonywano metodą pośrednią – roztworząc krzemionkę z osadzonymi NC w środowisku wodorotlenku sodu, i tworząc warunki dla ich transferu na nośniki metaliczne. Łącznie zsyntetyzowano i przebadano 35 próbek. Wykorzystując metody spektroskopii rentgenowskiej: XPS i EDXRF określano stany chemiczne powierzchni przed i po reakcji. Morfologię próbek i wielkość NC, określono metodami mikroskopii elektronowej: SEM i (HR)TEM. Badania uzupełniono określeniem wielkości powierzchni właściwej cząstek krzemionki i katalizatorów z niskotemperaturowych izoterm adsorpcji azotu (stosowano metodę BET z zakresie ciśnień 0.05-0.3).

Badania acetalizacji glicerolu prowadzono w układzie mieszalnikowym, z wytypowanymi NC potencjalnego katalizatora (lub ich dwu- lub trójskładnikowymi kombinacjami) osadzonymi na krzemionce lub cząstkach molibdenu; określano konwersję substratu, rodzaj i ilość produktów, obliczano parametry TON/TOF. Stwierdzono bardzo wysoką aktywność i 100% selektywność NC renu (a także ich niestopowych kombinacji ReRu, ReIr, ReRuIr, ReRhIr) osadzonych na koloidalnych cząstkach krzemionki w reakcji syntezy solketalu. Wykorzystanie cząstek molibdenu, jako nośnika, prowadziło do syntezy pięcio- i sześciatomowych pierścieni. Stwierdzono możliwość dwukrotnego wykorzystania katalizatora Re/SiO₂, i co ważne dla praktyki, potwierdzono możliwość efektywnej realizacji procesu syntezy także w większej skali.

Badania rozkładu amoniaku i metanizacji CO₂ prowadzono w ciągłym i stałym przepływie reagentów przez złożę cząstek upakowanych w reaktorze o objętości ok. 0.1 cm³. Badania

krakingu amoniaku wykazały wysoką aktywność bimetalicznego katalizatora Pd/Ni, zapewniającą pełną konwersję amoniaku w temperaturze do 450°C. Aktywność tego katalizatora była nawet kilkakrotnie wyższa niż katalizatorów z NC rutenu osadzonymi na krzemionce lub na Al₂O₃ traktowanych, jako katalizatory referencyjne. Opracowany katalizator charakteryzował bardzo niewielki spadek aktywności (ok 0.25%) po 200 godz. ciągłej pracy. Interesująca jest stwierdzenia, wyższej aktywności katalizatora otrzymanego w wykorzystaniem cząstek „technicznego” niklu, zanieczyszczonego wapniem, niż cząstek „czystego” niklu.

Systematyczne badania aktywności różnych układów NC osadzonych na niklu w reakcji metanizacji ditlenki węgla zwieńczone zostały stwierdzeniem wysokiej aktywności NC rutenu – układ ten zapewniał pełną konwersję, w temp. 200 °C, z TOF ok. 940h⁻¹. Katalizator ten był wyraźnie bardziej aktywny od referencyjnego/komercyjnego katalizatora - Ru/SiO₂, który okazał się być mniej aktywnym od identycznego układu przygotowanego przez Doktorantkę, ale wykorzystującego otrzymane przez nią koloidalne cząstki krzemionki.

Na szczególne wyróżnienie zasługują, zdaniem recenzenta, bardzo staranne analizy struktury powierzchni cząstek katalizatorów wykonane metodami spektralnymi (XPS, EDXRF) przed i po reakcji. Ilustrując i kwantyfikując zmiany stanu powierzchni, budują one solidne podstawy dla zrozumienia procesów zachodzących tak w mikro jak i makroskali.

Nie sposób, także nie pogratulować Doktorantce i Jej Promotorowi dobrego wycucia tematyki, które zaowocowało opracowaniem trzech katalizatorów dla trzech praktycznie ważnych reakcji chemicznych.

Uwagi recenzenta

Lektura rozprawy nasunęła recenzentowi kilka uwag, różnego charakteru i różnej wagi, które uważa jednak na tyle znaczące by podzielić się nimi z Doktorantką.

Zacznę od zasadniczej – nie jestem przekonany czy amoniak ma racjonalne uzasadnienie bycia wykorzystywanym, jako nośnik odnawialnej energii - wodoru – z uwagi na jego toksyczność, a może przede wszystkim ze względu na zapotrzebowanie w produkcji nawozów (a w konsekwencji żywności). Nie znaczy to, że nie widzę sensu badania/opracowania katalizatora dla reakcji jego rozkładu.

Z pozycji inżynierii procesowej i inżynierii katalizatorów nasuwa się także kilka uwag różnej wagi i charakteru.

- Bardzo często cząstki (aktywne katalitycznie) osadzone na nośnikach ulegają (niestety) procesowi wymywania w reakcjach prowadzonych w fazie ciekłej. Zwyczajowo, proces ten kontroluje się stosując test tzw. „szybkiej filtracji katalizatora” – badań takich nie przeprowadzono.
- Żele nie są *ciałem stałym*, jak napisano, tylko *miękką skondensowaną materią* (ang. *soft condensed matter*), dość zasadniczo różniącą się od *ciała stałego* właściwościami.

- Reakcję w fazie gazowej prowadzono w reaktorze z usypanym złożem katalizatora – tak jest najłatwiej, i to można zrozumieć. Ale wariant taki skutkuje bardzo silnym ograniczeniem realnie obserwowanej/mierzonej (pozornej) kinetyki reakcji oporami zewnętrznego transportu masy, szczególnie dużego przy stosowaniu drobnych cząstek nośnika. Realnym rozwiązaniem byłoby „złoże podniesione” (ang. expanded bed), Wówczas transport masy mógłby być intensywniejszy z uwagi na większą prędkość liniową gazów, a wypadkowa szybkość (tzw. pozorna) reakcji znacznie większa.
- Doktorantka niejednokrotnie wspomina o wpływie porów krzemionki na ograniczenia transportu masy, ale w pracy nie pokazano izoterm adsorpcji azotu na cząstkach krzemionki, i wynikającego z niej rozkładu objętości/wielkości porów. Przypuszczam, że dominowały w niej małe pory o średnicach z pogranicza mikro- i makroporów, charakterystyczne dla tzw. kserozeli, a więc mniejsze od osadzonych metalicznych nanocząstek. Odnośnie pomiarów powierzchni właściwej - od kilkunastu już lat zaleca się ocenę wielkości powierzchni metodą BET, z punktów pomiarowych izoterm w zakresie ciśnień względnych 0.05-0.25.
- Nieco denerwujące (*górnolotność*) jest regularne używanie nazwy *nanosilica*, zważywszy, że wielkość preparowanych i wykorzystywanych cząstek koloidalnych krzemionki znacznie przekraczała średnicę 100nm - uznawaną za górny wymiar tzw. nanomateriałów.
- Wpływ transportu masy na kinetykę reakcji chemicznej wyraźnie/explicite obrazują tzw. wykresy (ang. plots) Arrheniusa, tj. zależności logarytmu szybkości reakcji w funkcji 1/T. Szczerze, nie jest mi znany przypadek intensyfikacji kinetyki reakcji z wzrostem temperatury, który mógłby być przypisany/tłumaczony intensyfikacją transportu masy, a nie szybkości reakcji.
- W inżynierii reaktorów i technologii chemicznej ważnym wskaźnikiem kinetyki i efektywności rozwiązania procesowego jest średni czas reakcji – rozumiany, jako średni (hydrauliczny) czas przebywania reagentów w reaktorze. Przekłada się on na produktywność przestrzenno-czasowa (ang. space-time yield), oznaczaną skrótowe symbolem STY, która jest niezwykle istotnym w praktycznej ocenie każdego układu *katalizator-reaktor*. Czas reakcji/procesu konwersji, obecny był w przedstawionym opracowaniu, jedynie pośrednio, we wielkości parametru TOF, który nie jest wolny od wpływu ograniczeń transportu masy na kinetykę reakcji, a w konsekwencji efektywność katalizatora.
- Praca napisana jest ładnym językiem. Niestety widać pewien pośpiech w redakcji rozprawy. Napotkać można jednak także mało zrozumiałe dla recenzenta sformułowania językowe, np. str. 25 podpis pod Rys. 6. „*Komparatystyka cen giełdowych*” – graniczące z, a może będące już czystą *nowomową*. Uważam, że nie przystają one do dysertacji naukowej, a tym bardziej doktorskiej.

Wniosek końcowy

Bardzo systematyczne badania prowadzone przez panią mgr Ambrożkiewicz zaowocowały opracowaniem nowych wysoko aktywnych katalizatorów dla trzech ważnych reakcji chemicznych, co jednoznacznie określa poziom innowacyjności i efektywności prowadzonych przez nią prac. Szczegóły badań ogłoszone zostały w trzech artykułach opublikowanych w renomowanych czasopismach zagranicznych – jest to wymiernym dowodem uznania ich poziomu naukowego. Wykonując złożony program badawczy, Doktoranta wykazała dużą wiedzę i umiejętności praktyczne, z zakresu syntezy katalizatorów, badań ich aktywności i właściwości strukturalnych, wreszcie oceny i interpretacji wyników.

Powyższe konstatacje upoważniają mnie do postawienia wniosku o przyjęcie ocenianej rozprawy przez Radę Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego i dopuszczenie Pani mgr Weroniki Ambrożkiewicz do jej publicznej obrony.

Gliwice 26-07-2018

