

Lublin, dn. 19.10.2021

R E C E N Z J Arozprawy doktorskiej **mgr inż. Emila Kowalewskiego**wykonanej w Instytucie Chemii Fizycznej
Polskiej Akademii Nauk w Warszawiepod kierunkiem **dr hab. Anny Śrębowatej, profesora IChF PAN**

Przedstawiona do recenzji rozprawa pod tytułem "*Catalytic hydrogenation for technological applications and environmental protection*" (*Reakcje katalitycznego uwodornienia do zastosowań technologicznych i w ochronie środowiska naturalnego*) liczy 164 strony (plus 10 stron początkowych), zawiera 64 rysunki, 22 tabele i została przygotowana z uwzględnieniem 276 pozycji literaturowych (według wykazu literatury umieszczonego pod koniec rozprawy, str. 146-164).

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). Katalityczne uwodornienie jest nieodłącznym elementem szeregu procesów przemysłowych, a także w działaniach związanych z ochroną środowiska. Praktycznym podejściem do zagadnień związanych między innymi z ochroną środowiska jest tak zwana zielona chemia, a kataliza i katalizatory są jednymi z jej narzędzi operacyjnych. Podjęte badania i przedstawione ich wyniki w rozprawie doktorskiej Pana E. Kowalewskiego wpisują się w cel strategiczny jakim jest szeroko pojęty zrównoważony rozwój.



Tematyka rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Emila Kowalewskiego wpisuje się w problematykę poszukiwania rozwiązań nowych/modyfikowanych, efektywnych i tanich układów katalitycznych do uwodornienia w oczyszczaniu wody z najczęściej wykrywanych zanieczyszczeń chloroorganicznych (trichloroetylenu oraz diklofenaku) oraz do selektywnego katalitycznego uwodornienia nitrocykloheksanu.

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

W części literaturowej rozprawy Doktorant w sposób skondensowany omówił dwa zagadnienia związane z: katalitycznym uwodornieniem w obliczu wyzwań środowiskowych oraz katalitycznym uwodornieniem do zastosowań przemysłowych na przykładzie uwodornienia nitrocykloheksanu. W pierwszym przypadku podane zostały informacje związane z zanieczyszczeniami chloroorganicznymi w wodzie oraz omówiono metody oczyszczania wody z tych zanieczyszczeń, z podziałem na metody niedestrukcyjne i destrukcyjne. Drugie z wymienionych powyżej zagadnień zawiera treści ściśle związane z sygnalizowaną tematyką. Każde z omawianych zagadnień Doktorant opatrzył krótkim podsumowaniem.

Tą część pracy czyta się z dużą przyjemnością, a ewentualne informacje dodatkowe związane z problematyką poruszaną w tekście można znaleźć w bogato cytowanej literaturze (204 pozycje).

Część zasadniczą rozprawy poprzedzają jasno sprecyzowane cele pracy

- ◆ opracowanie procedury zastosowania warunków przepływu do katalitycznego hydroodchlorowania trichloroetylenu i diklofenaku w fazie wodnej,
- ◆ zbadanie i określenie ogólnych zależności między aktywnością katalizatora a jego strukturą (średni rozmiar nanocząstek i rozkład wielkości cząstek, rodzaj materiałów nośnika, uporządkowanie struktury materiału nośnika, itp.),
- ◆ opracowanie wydajnych katalizatorów do oczyszczania wody okresowej i przepływowej z jednego z najczęściej wykrywanych zanieczyszczeń chloroorganicznych: trichloroetylenu i diklofenaku,
- ◆ wprowadzenie trybu pracy z przepływem cieczy do procesu uwodorniania nitrocykloheksanu,
- ◆ opracowanie efektywnego katalizatora na bazie tanich metali przejściowych do katalitycznego uwodornienia nitrocykloheksanu i określenie kierunku dalszych badań własnych w tym zakresie.

W dalszej części przedstawione zostały procedury związane z preparatyką badanych katalizatorów, techniki wykorzystane do ich charakteryzacji, opis testów katalitycznych w reaktorze periodycznym i przepływowym. Przedstawione opisy zawierają niemal wszystkie niezbędne informacje. Zabrakło jedynie danych na temat czystości stosowanych odczynników, materiałów oraz gazów.

Wspomniane wcześniej cele i zakres pracy był wyznacznikiem wszystkich badań wykonanych przez Doktoranta.

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. Doktorant zastosował dość skomplikowany sposób oznaczania badanych układów (np. Tabela 3 i 14), dlatego wskazane byłoby wyjaśnienie zastosowanych oznaczeń pod każdą tabelą. Ponieważ publiczna obrona rozprawy polega na syntetycznym przedstawieniu przeprowadzonych badań i osiągniętych wyników oraz dyskusji to wskazane, aby w jej trakcie Doktorant odniósł się do pierwszego fragmentu zaczerpniętego z tytułu pracy „*Reakcje katalitycznego uwodornienia do zastosowań technologicznych ...*”. Badania były prowadzone w skali laboratoryjnej, zatem potencjalne zastosowanie technologiczne wymaga powiększenia skali procesu oraz uwzględnienia wszystkich parametrów z tym związanych. Jakich ograniczeń i trudności można się spodziewać? Gdyby z bardzo bogatego materiału doświadczalnego należało wybrać tylko jedno osiągnięcie, to które z nich Doktorant uważa za najważniejsze? Niezależnie od zamieszczonych uwag stwierdzam ścisły związek **między 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. Taki wykaz został zamieszczony na stronie 1 (List of abbreviations), jednak zdaniem recenzenta powinien on być zatytułowany „List of selected abbreviations”. We wspomnianym wykazie powinny znaleźć się wszystkie skróty stosowane w treści pracy, nawet te najbardziej oczywiste i ogólnie przyjęte. Poniżej podaję (w porządku alfabetycznym) akronimy, które nie zostały uwzględnione w wykazie przedstawionym na stronie 1 pracy:

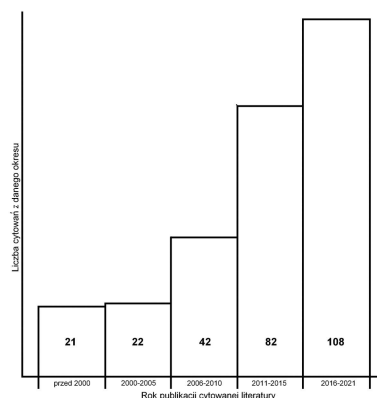
AAS (str. 110)	atomic absorption spectroscopy
ACs (str. 22)	activated carbons
APA (str. 19)	2-anilinophenylacetate
BE (str. 111)	binding energy
BET (str. 54)	Brunauer-Emmet-Teller
BJH (str. 54)	Barret-Joyner-Halenda
CAC (str. 39)	coal activated carbon
Cl-APA (str. 19)	2-(2-chloroanilino)-phenylacetate
CNTs (str. 39)	carbon nanotubes
CSAC (str. 39)	coconut shell activated carbon
DDT (str. 3)	dichlorodiphenyltrichloroethane
DNA (str. 6)	deoxyribonucleic acid
DWCNTs (str. 39)	double-wall carbon nanotubes
EPA (str. 5)	Environmental Protection Agency
FWHM (str. 111)	full width at half maximum
HK (str. 54)	Horwath-Kawazoe

ICP-OES (str. 110)	inductively coupled plasma-optical emission spectrometry
IPC PAS (str. 45)	Institute of Physical Chemistry Polish Academy of Sciences
LAC (str. 39)	lignin activated carbon
MWCNTs (str. 39)	multi-wall carbon nanotubes
SEM (str. 111)	scanning electron microscopy
SWCNTs (str. 39)	single-wall carbon nanotubes
TGA (str. 54)	thermogravimetric analysis
TOF (str. 69)	turnover frequency
TOPO (str. 51)	trioctylphosphine
TRI (str. 5)	Toxic Release Inventory

- ◆ Przedstawiona w pracy lista skrótów nie jest w porządku alfabetycznym. Dla trichloroetyleny i katarometru (detektor termokonduktometryczny) zastosowano w wykazie ten sam skrót – TCE (w tym drugim przypadku powinno być TCD).
- ◆ W wykazie bibliografii (str. 146) odnośniki [1] i [6] dotyczą tej samej pozycji.

Stwierdzam, że zawarte powyżej uwagi **nie podważają mojej pozytywnej oceny rozprawy Pana mgr inż. Emila Kowalewskiego**. Praca została przygotowana bardzo starannie, zarówno od strony edycyjnej, jak i graficznej.

Szerokie spektrum stosowanych technik badawczych wymuszało na Doktorancie poruszanie się w różnych dziedzinach i dyscyplinach wiedzy oraz techniki. Uzupełnieniem przeprowadzonych analiz fizykochemicznych były testy o charakterze użytkowym. Wśród cytowanej literatury ponad 92% pochodzi z ostatnich 20 lat, zatem przedstawione są aktualne trendy w tematyce recenzowanej rozprawy. Wśród cytowanych prac kilkanaście pochodzi z macierzystego ośrodka naukowego Doktoranta (w tym także z jedna z jego udziałem [97]). Graficzny „rozkład” cytowanej w rozprawie literatury (z podziałem na okresy) przedstawiono poniżej.



Rys. Pozycje literaturowe cytowane w rozprawie z podziałem na okresy ich publikacji.

Pan E. Kowalewski jest współautorem 12 publikacji naukowych, w tym 11 w czasopiśmie o obiegu międzynarodowym:

1. **E. Kowalewski**, M. Krawczyk, G. Słowik, J. Kocik, I.S. Pięta, O. Chernyayeva, D. Lisovytskiy, K. Matus, A. Śrębowata, *Continuous flow hydrogenation of nitrocyclohexane toward value-added products with CuZnAl hydrotalcite derived materials*, *Appl. Catal. A-Gen.*, **618** (2021) 118134; DOI: [10.1016/j.apcata.2021.118134](https://doi.org/10.1016/j.apcata.2021.118134) (IF₂₀₂₁: 5,706).
2. **E. Kowalewski**, B. Zawadzki, K. Matus, K. Nikiforow, A. Śrębowata, *Continuous-flow hydrogenation over resin supported palladium catalyst for the synthesis of industrially relevant chemicals*, *React. Kinet. Mech. Catal.*, **132** (2021) 717; DOI: [10.1007/s11144-020-01922-5](https://doi.org/10.1007/s11144-020-01922-5) (IF₂₀₂₁: 2,081).

3. A.J. Fernandez-Roperro, B. Zawadzki, **E. Kowalewski**, I.S. Pięta, M. Krawczyk, K. Matus, D. Lisovytskyi, A. Śrębowata, *Continuous 2-methyl-3-butyn-2-ol selective hydrogenation on Pd/γ-Al₂O₃ as a green pathway of vitamin a precursor synthesis*, *Catalysts*, **11** (2021) 501; DOI: 10.3390/catal.11040501 (IF₂₀₂₁: 4,146).
4. B. Zawadzki, **E. Kowalewski**, M. Asztemborska, K. Matus, S. Casale, S. Dźwigaj, A. Śrębowata, *Palladium loaded BEA zeolites as efficient catalysts for aqueous-phase diclofenac hydrodechlorination*, *Catal. Commun.*, **145** (2020) 106113; DOI: 10.1016/j.catcom.2020.106113 (IF₂₀₂₁: 3,626).
5. **E. Kowalewski**, M. Asztemborska, M. Bonarowska, K. Matus, A. Śrębowata, *Effect of unimodality and bimodality of Pd nanoparticles on the catalytic activity of Pd/SiO₂ in the removal of diclofenac from water*, *Catal. Commun.*, **143** (2020) 106056; DOI: 10.1016/j.catcom.2020.106056 (IF₂₀₂₁: 3,626).
6. I.I. Kamińska, **E. Kowalewski**, D. Lisovytskyi, W. Błachucki, W. Raróg-Pilecka, D. Łomot, A. Śrębowata, *Batch and flow hydrotreatment of water contaminated by trichloroethylene on active carbon supported nickel catalyst*, *Appl. Catal. A-Gen.*, **582** (2019) 117110; DOI: 10.1016/j.apcata.2019.117110 (IF₂₀₂₁: 5,706).
7. K.A. Tarach, A. Śrębowata, **E. Kowalewski**, K. Gołębek, A. Kostuch, K. Kruczała, V. Girman, K. Góra-Marek, *Nickel loaded zeolites FAU and MFI: characterization and activity in water-phase hydrodehalogenation of TCE*, *Appl. Catal. A-Gen.*, **568** (2018) 64; DOI: 10.1016/j.apcata.2018.09.026 (IF₂₀₂₁: 5,706).
8. E. Janiszewska, M. Zieliński, M. Kot, **E. Kowalewski**, A. Śrębowata, *Aqueous-phase hydrodechlorination of trichloroethylene on Ir catalysts supported on SBA-3 materials*, *ChemCatChem*, **10** (2018) 4109; DOI: 10.1002/ccts.201800873 (IF₂₀₂₁: 5,686).
9. I.I. Kamińska, D. Lisovytskyi, L. Valentin, Ch. Calers, Y. Millot, **E. Kowalewski**, A. Śrębowata, S. Dźwigaj, *Influence of pretreatment and reaction conditions on the catalytic activity of HAIBEA and CoHAIBEA zeolites in vinyl chloride formation of 1,2-dichloroethane*, *Micropor. Mesopor. Mat.*, **266** (2018) 32; DOI: 10.1016/j.micromeso.2018.02.041 (IF₂₀₂₁: 5,455).
10. **E. Kowalewski**, I.I. Kamińska, G. Słowik, D. Lisovytskyi, A. Śrębowata, *Effect of metal precursor and pretreatment conditions on the catalytic activity of Ni/C in the aqueous phase hydrodechlorination of 1,1,2-trichloroethene*, *React. Kinet. Mech. Catal.*, **121** (2017) 3; DOI: 10.1007/s11444-017-1148-4 (IF₂₀₂₁: 2,081).
11. **E. Kowalewski**, M. Zienkiewicz-Machnik, D. Lisovytskyi, K. Nikiforov, K. Matus, A. Śrębowata, J. Sa, *Turbostratic carbon supported palladium as an efficient catalyst for reductive purification of water from trichloroethylene*, *AIMS Mater. Sci.*, **4** (2017) 1276; DOI: 10.3934/matersci.2017.6.1276 (IF₂₀₂₁: 2,010).
12. J.M. Paszula, **E. Kowalewski**, *Badanie procesu rozwoju detonacji nieidealnych materiałów wybuchowych*, *Materiały Wysokoenergetyczne*, **7** (2015) 95; ISSN 2083-0165.

ΣIF₂₀₂₁: 45,829; średnio F₂₀₂₁: 4,166 na pracę).

Na konferencjach krajowych i międzynarodowych wygłosił 10 komunikatów oraz był współautorem 10 prezentacji plakatowych, z których 6 prezentował osobiście.

Jest kierownikiem realizowanego projektu NCN w ramach konkursu Preludium 16 (15.07.2019-14.05.2022): *Nowe nanomateriały do chemoselektywnego uwodornienia nitrocykloheksanu do oksymu cykloheksanonu w warunkach przepływowych* (2018/31/N/ST5/02555)

Podziękowania zamieszczone na początku pracy wyraźnie wskazują, że Doktorant docenia zalety i potrzebę pracy zespołowej.

Podsumowując ocenę rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Emila Kowalewskiego należy podkreślić wartość i znaczenie uzyskanych wyników eksperymentalnych, z możliwością ich dalszego dostosowania do rozwiązań praktycznych.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Emila Kowalewskiego 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. Wniosuję zatem o **dopuszczenie** mgr inż. Emila Kowalewskiego 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 bogaty dorobek naukowy doktoranta (między innymi współautorstwo 11 publikacji naukowych z IF w przedziale 2,010-5,706, kierowanie projektem badawczym) w pełni uzasadniają wniosek o wyróżnienie pracy Pana mgr inż. Emila Kowalewskiego „*Catalytic hydrogenation for technological applications and environmental protection*” (Reakcje katalitycznego uwodornienia do zastosowań technologicznych i w ochronie środowiska naturalnego).

J. Rydzowski