

Prof. dr hab. Leszek Kępiński  
Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN  
ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław

Wrocław, 20.06.2016

### **Recenzja**

**osiągnięcia naukowego w postaci cyklu publikacji pt: „Synteza i charakterystyka katalizatorów procesów przeróbki biomasy lub produktów z niej otrzymanych do związków o ważnym znaczeniu przemysłowym” oraz aktywności naukowej dr inż. Agnieszki Ruppert.**

#### **Informacje ogólne:**

Dr inż. Agnieszka Ruppert jest zatrudniona na stanowisku adiunkta w Instytucie Chemii Ogólnej i Ekologicznej na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej.

Dr inż. Ruppert ukończyła studia magisterskie na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej w roku 2000 oraz studia podyplomowe na Wydziale Elektrotechniki i Elektroniki Politechniki Łódzkiej w roku 2001. Stopień naukowy doktora nauk chemicznych uzyskała na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej w roku 2005. Rozprawa doktorska miała tytuł „Badanie katalizatorów platynowych osadzonych na nośnikach bitlenkowych w reakcji selektywnej redukcji  $\alpha,\beta$ -nienasyconych aldehydów” a jej promotorem był Prof. dr hab. Tadeusz Paryjczak. W latach 2005 – 2008 pracowała na kontrakcie na Wydziale Chemicznym Uniwersytetu w Utrechcie (Holandia) w zespole Prof. B. Weckhuysena, a w latach 2009 – 2010 odbywała staż podoktorski w Instytucie Maxa Plancka (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung) w Mulheim (Niemcy) w zespole Prof. F. Schütha i Prof. R. Palkovits. W latach 2005 – 2010 dr inż. Ruppert była zatrudniona jako chemik w Instytucie Chemii Ogólnej i Ekologicznej na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej, uzyskując urlop bezpłatny w okresie wyjazdów zagranicznych.

#### **Ocena całego dorobku naukowego i aktywności naukowej:**

Główna działalność naukowa dr inż. Agnieszki Ruppert wiąże się z katalizą heterogeniczną, a w szczególności opracowaniem katalizatorów dla procesów transformacji substancji organicznych pochodzących z biomasy (celulozy i jej pochodnych), do produktów ważnych dla przemysłu chemicznego. W trakcie studiów doktoranckich na Politechnice Łódzkiej badania Habilitantki dotyczyły syntezy i badania właściwości układów tlenkowych  $ZrO_2/TiO_2$  oraz ich wykorzystania jako nośników Pt w katalizatorach do przeróbki aldehydów. Wyniki badań zostały opublikowane w pięciu pracach w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym i uzyskały ponad 40 cytowań. Praca opisująca

po raz pierwszy wpływ silnych oddziaływań Pt – nośnik  $\text{ZeO}_2/\text{TiO}_2$ , pojawiających się w trakcie obróbki w atmosferze utleniającej, na poprawę selektywności katalizatora w reakcji uwodornienia aldehydu krotonowego do alkoholi (Applied Catalysis A, 320 (2007) 80) uzyskała 34 cytowania (bez autocytowań). Po uzyskaniu stopnia doktora, w związku z podjęciem pracy w grupie Prof. B. Weckhuysena w Holandii, dr inż. A. Ruppert zetknęła się z zagadnieniem katalitycznego przetwarzania biologicznych surowców odnawialnych w związki chemiczne użyteczne dla przemysłu chemicznego. Tematyka ta, kontynuowana w trakcie stażu podoktorskiego w Instytucie Maxa Plancka w Mulheim, pozostała Jej głównym polem zainteresowań naukowych, na którym osiągnęła znaczące wyniki. Przeważająca część tych osiągnięć stanowi podstawę rozprawy habilitacyjnej i zostanie oceniona poniżej. Spośród innych osiągnięć warto wymienić najnowsze publikacje z lat 2015 i 2016 (J. Anal. Appl. Pyrolysis 113 (2015) 557; Int. J. Hydrogen Energy, 41 (2016) 8679; ibid, 41 (2016) 8688; ibid, 41 (2016) 8656) dotyczące wytwarzania wodoru przez termochemiczny rozkład celulozy w obecności katalizatorów nośnikowych. Mocną stroną tych prac jest dogłębne zbadanie, za pomocą zaawansowanych metod doświadczalnych, roli nośnika katalizatorów (w tym zwłaszcza jego powierzchni), w określeniu aktywności i stabilności fazy aktywnej.

Osiągnięcia naukowe Habilitantki i Jej umiejętności organizacyjne zaowocowały uzyskaniem grantu NCN oraz dwóch grantów Polonium (polsko – francuski). Ponadto, dr inż. Ruppert uczestniczyła w realizacji kilku grantów finansowanych przez NCN (KBN) oraz instytucje z innych krajów (Francja, Niemcy, Holandia).

Opublikowany dorobek naukowy dr inż. Ruppert jest przeciętny pod względem ilości prac, biorąc pod uwagę 10-letni okres od uzyskania stopnia doktora. Obejmuje on współautorstwo 23 publikacji w recenzowanych czasopismach naukowych oraz rozdziału w monografii wieloautorskiej (znajdujące się w bazie Journal Citation Reports), a także 8 innych prac naukowych. Spośród tych 23 publikacji, część została opublikowana w bardzo dobrych czasopismach o wysokim współczynniku wpływu IF: 1 praca posiada IF = 13,7, a 9 prac IF > 5. Sumaryczny IF wszystkich prac wynosi 96,9. Prace te uzyskały łącznie 596 cytowań (bez auto cytowań), a indeks Hirscha h wynosi 8. Zdecydowana większość publikacji (20) powstała po uzyskaniu stopnia doktora, co wskazuje na ciągły, intensywny rozwój naukowy Habilitantki. Dr inż. A. Ruppert jest także współautorem jednego zgłoszenia patentowego.

Godnym podkreślenia jest uznanie, jakim dr inż. Ruppert cieszy się w międzynarodowym środowisku naukowym. Uczestniczyła w 40 międzynarodowych i 38 krajowych kongresach i konferencjach naukowych, na których przedstawiła 26 prezentacji ustnych (w tym jeden wykład plenarny i jeden wykład inauguracyjny – „keynote lecture”). Habilitantka przedstawiła również 6 wykładów na zaproszenie w zagranicznych jednostkach naukowych. Dr inż. A. Ruppert jest także



członkiem kolegium redakcyjnego pisma Chemistry Select (Wiley VCH).

*Podsumowując, mogę stwierdzić, że Habilitantka posiada wartościowy, udokumentowany dorobek naukowy w dziedzinie chemii. Jest także uznanym autorytetem w dziedzinie zastosowań katalizatorów nośnikowych do wytwarzania ze źródeł odnawialnych związków chemicznych ważnych dla przemysłu chemicznego.*

#### **Ocena głównego osiągnięcia naukowego:**

Dr inż. Agnieszka Ruppert przedłożyła rozprawę habilitacyjną pt. "Synteza i charakterystyka katalizatorów procesów przeróbki biomasy lub produktów z niej otrzymanych do związków o ważnym znaczeniu przemysłowym", którą stanowi cykl 9 publikacji z lat 2008 – 2016. Rozprawa zawiera także autorskie omówienie wyników uzyskanych we wspomnianym cyklu publikacji, sporządzone w języku polskim i angielskim.

Wszystkie prace z cyklu opublikowane zostały w bardzo dobrych czasopismach naukowych o zasięgu międzynarodowym o współczynniku wpływu (IF) od 1.24 do 13.73. Sumaryczny IF tych prac wynosi 56.9, co daje bardzo wysoką średnią 6.3 na jedną pracę. Łączna liczba cytowań prac wynosi 376, przy czym najwięcej cytowań (237) uzyskała przeglądowa publikacja H8 z roku 2012.

Cykl 9 wybranych prac stanowi zwartą całość podsumowującą wkład Habilitantki w rozwój wiedzy na temat katalitycznej przeróbki substancji organicznych, pochodzących ze źródeł odnawialnych, w związki ważne dla przemysłu chemicznego. Tematyka badań jest ważna ze względu na ograniczenia surowcowe dotyczące paliw kopalnych, jak również ze względu na problemy ochrony atmosfery przed emisją gazów cieplarnianych. Lektura przedstawionych prac pokazuje, że wyniki uzyskane przez dr inż. A. Ruppert wniosły znaczący wkład w opracowanie nowych katalizatorów nośnikowych dla procesów transformacji biomasy lub związków z niej pozyskanych, a także w poznanie mechanizmów reakcji katalitycznych zachodzących z ich udziałem.

Prace [H1] i [H2] poświęcone są ważnemu zagadnieniu „waloryzacji” glicerolu, będącego produktem ubocznym wytwarzania biopaliw. W pracy [H1] po raz pierwszy zbadano możliwość wykorzystania tlenków metali alkalicznych 2 grupy jako heterogenicznych katalizatorów bezpośredniej eteryfikacji glicerolu. Ważnym osiągnięciem pracy jest wykazanie, iż prócz centrów zasadowych, również kwasowe centra Lewisa katalizatora biorą udział w reakcji, co pozwoliło zaproponować nowy mechanizm reakcji, uwzględniający obecność centrów kwasowych. Oryginalnym osiągnięciem pracy [H1] jest również udowodnienie wysokiej aktywności koloidalnych cząstek  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  powstających przez wylugowanie katalizatora  $\text{CaO}$  w trakcie reakcji eteryfikacji. Cennym uzupełnieniem badań opisanych w pracy [H1] są obliczenia teoretyczne mechanizmu reakcji za pomocą metody DFT,



wykonane przy współudziale dr inż. Ruppert i opisane w pracy [M. Calatayud, et. al., Chemistry - A Eur. J., 15 (2009) 10864-10870] niewchodzącej w zakres rozprawy habilitacyjnej. Świadczy to o szerokich zainteresowaniach Habilitantki i Jej próbach wykorzystania wielu, różnych metod badawczych dla rozwiązania problemu naukowego. Ważnym osiągnięciem w pracy [H2] jest wykazanie, iż możliwe jest przeprowadzenie reakcji eteryfikacji glicerolu 1-oktenem na kwasowym katalizatorze heterogenicznym (zeolity typu beta). Nowatorskość procedury zaproponowanej w [H2] polega na prowadzeniu reakcji bez użycia dodatkowych rozpuszczalników (w zgodzie z „zieloną” chemią). Warto podkreślić, że badana reakcja katalityczna jest trudna i właściwy dobór warunków prowadzenia procesu, jak również analiza produktów wymagały dużej wiedzy od Habilitantki, która miała w tym główny udział.

Kolejne prace cyklu [H3 – H9] dotyczą innego, aktualnego problemu technologicznego wykorzystania surowców biologicznych (niekonkurujących z żywnością) do otrzymywania użytecznych związków chemicznych i paliw. Jednym z najważniejszych tego typu surowców jest celuloza stanowiąca często produkt odpadowy. W pracy [H3] podjęto próbę wyjaśnienia mechanizmów depolimeryzacji celulozy za pomocą metod mechanicznych (mielenie) oraz chemicznych (impregnacja kwasem siarkowym) do związków rozpuszczalnych w wodzie (np. kwasu lewulinowego), odpowiednich jako substraty do dalszych reakcji katalitycznych. Nowością było wykorzystanie do badań techniki ToF-SIMS, umożliwiającej precyzyjną analizę składu powierzchni próbek. Rozszerzeniem tych badań jest praca [H7], w której metodę ToF-SIMS wykorzystano z powodzeniem do wyjaśnienia mechanizmów dezaktywacji katalizatorów Ru/TiO<sub>2</sub>. Mechanizm reakcji uwodornienia kwasu lewulinowego do gamma-walerolaktonu (cenionego związku dla przemysłu chemicznego), katalizowanej przez metale grupy platynowców, badany był szczegółowo w pracy [H4]. Ważnym osiągnięciem pracy [H4] jest wyjaśnienie, z wykorzystaniem obliczeń ścieżek reakcji metodą DFT, wysokiej aktywności rutenu w tej reakcji prowadzonej w środowisku wodnym (w odróżnieniu od niskiej aktywności w fazie gazowej bądź w środowisku THF). Wynik ten jest interesujący, ze względu na ewentualną możliwość użycia Ru w zastępstwie znacznie droższej platyny. W pracy [H5] zbadano wpływ nośnika (TiO<sub>2</sub>, C) na aktywność katalityczną osadzonego Ru (oraz dla porównania Pt) w reakcji uwodornienia kwasu lewulinowego do gamma-walerolaktonu. Nowością pracy [H5] jest wykorzystanie nośników TiO<sub>2</sub> o bardzo różnych właściwościach teksturalnych, a także o różnym składzie fazowym (różny udział anatazu i rutyłu). Umożliwiło to, w połączeniu z zastosowaniem wielu kompatybilnych metod pomiarowych, na pogłębione zrozumienie wpływu właściwości strukturalnych i elektronowych nośnika na katalityczne właściwości osadzonego metalu. Wykazano, że Ru osadzony na rutyłu wykazuje znacznie wyższą aktywność w badanej reakcji niż ruten osadzony na anatazie. Powodem jest silne oddziaływanie metal – nośnik w pierwszym przypadku, przeciwdziałające



aglomeracji cząstek Ru w trakcie redukcji katalizatora. To silne oddziaływanie przejawia się już na etapie impregnacji (kalcynacji) i jest spowodowane podobieństwem struktur krystalicznych rutyłu i RuO<sub>2</sub>. Zastosowanie niskotemperaturowej, chemicznej redukcji Ru osadzonego na anatazie (za pomocą NaBH<sub>4</sub>) pozwoliło istotnie zwiększyć aktywność katalityczną (dzięki eliminacji procesu agregacji metalu). Wykazano również, że aktywność, jak i selektywność Ru w badanej reakcji znacznie przewyższają odpowiednie parametry dla Pt, a ponadto Ru jest aktywny już w temperaturze 30°C. Praca [H6] podsumowuje kolejny krok Habilitantki w badaniach nad katalitycznym uwodornieniem kwasu lewulinowego do gamma-walerolaktonu, a mianowicie zastąpienie gazowego wodoru wodorem powstającym „in situ” w reaktorze w równoległej reakcji rozkładu kwasu mrówkowego. Jest to interesująca koncepcja (rozważana już wcześniej), gdyż kwas mrówkowy wytwarzany jest, obok kwasu lewulinowego, w procesie hydrolizy celulozy. Spośród metali grupy platynowców (Ru, Pd, Pt) ten pierwszy okazał się najbardziej obiecujący, choć uzyskane wyniki (stopień przereagowania, selektywność) nie są zadowalające. Osiągnięciem pracy [H6] jest dogłębna analiza przyczyn tego stanu rzeczy z wykorzystaniem wielu dobrze dobranych metod doświadczalnych, jak również obliczeń teoretycznych. Habilitantka wykazała, że struktura katalizatora Ru/C (rozmiar cząstek Ru, obecność zanieczyszczeń z prekursora) silnie determinuje jego aktywność oraz wskazała, które etapy reakcji katalitycznej determinują jej szybkość. Może to pomóc w dalszych pracach nad opracowaniem bardziej wydajnych katalizatorów. Praca [H7] podsumowuje próby wykorzystania katalizatorów Ru/TiO<sub>2</sub> do bezpośredniego uwodornienia celulozy do gamma-walerolaktonu, z pominięciem wstępnego etapu depolimeryzacji celulozy. Jest to zadanie bardzo trudne ze względu na obecność w substratach reakcji zanieczyszczeń, potencjalnych trucizn katalizatora. Osiągnięciem pracy [H7] jest zbadanie i wyjaśnienie mechanizmów dezaktywacji katalizatorów Ru/TiO<sub>2</sub> oraz zaproponowanie dwuetapowego procesu katalitycznego ograniczającego dezaktywację (zawęglanie) katalizatora.

W pracy [H9] dr inż. A. Ruppert przedstawiła wyniki prac nad uzyskiwaniem wodoru poprzez termochemiczny rozkład celulozy katalizowany przez Ni/ZrO<sub>2</sub>. Uzyskiwanie wodoru z celulozy jest procesem, który wpisuje się dobrze w filozofię przeróbki celulozy do użytecznych związków chemicznych, ponieważ wodór jest często jednym substratem w takich procesach. Habilitantka pokazała, iż struktura krystalograficzna nośnika (tetragonalna faza ZrO<sub>2</sub>) sprzyja utrzymaniu wysokiej dyspersji niklu, oraz umożliwia silne oddziaływanie metal-nośnik, korzystne dla ograniczenia dezaktywacji poprzez osadzanie węgla na powierzchni. Praca [H8] stanowi wyczerpujące i bardzo kompetentne podsumowanie stanu wiedzy na temat reakcji uwodornienia produktów przeróbki biomasy do związków chemicznych ważnych dla przemysłu chemicznego. Wykazuje on szeroką i dogłębną znajomość omawianych zagadnień przez Habilitantkę, co niewątpliwie umożliwiło Jej



właściwy wybór własnej tematyki badawczej.

Opisane powyżej, najważniejsze wyniki naukowe uzyskane przez dr inż. J. Ruppert i przedstawione w rozprawie habilitacyjnej zostały opublikowane w uznanych czasopismach naukowych z dziedziny chemii i niewątpliwie zostały poddane rzetelnej ocenie merytorycznej przez kompetentnych recenzentów. Fakt ten, jak również dostrzeżenie tych prac przez społeczność naukową (367 cytowań w tym 237 cytowań artykułu przeglądowego [H8]) oraz zaproszenie dr inż. Ruppert do wygłoszenia wielu wykładów na zaproszenie, potwierdza moją opinię, że dorobek Habilitantki jest wartościowy oraz dotyczy bardzo aktualnych zagadnień eksperymentalnych i teoretycznych związanych z wykorzystaniem katalizy heterogenicznej w procesach przeróbki celulozy i jej pochodnych do związków użytecznych dla przemysłu chemicznego.

Moją powinnością jako recenzenta rozprawy habilitacyjnej jest także ocena wkładu Habilitantki we wspólnie przeprowadzonych i opublikowanych badaniach. Wszystkie prace z cyklu H1 – H9 są wieloautorskie i mają od trzech do ośmiu autorów. Do wniosku habilitacyjnego dołączone są oświadczenia współautorów wskazujące ich wkład do poszczególnych publikacji, a także procentowy udział Habilitantki w powstaniu prac dokonany przez nią samą. Analiza tych danych wykazuje jednoznacznie, iż w pięciu z nich (H3, H5, H6, H7 i H9) dr inż. Ruppert pełniła zdecydowanie rolę wiodącą, a w dwóch (H4 i H8) była jednym z dwóch autorów wiodących. W siedmiu z nich była również pierwszym autorem, a w sześciu autorem korespondencyjnym).

*Uważam, że wartość naukowa wyników przedstawionych w rozprawie jest znacząca i wzbogaciły one istotnie stan wiedzy o mechanizmach i katalizatorach reakcji przeróbki biomasy lub produktów z niej otrzymanych do związków o ważnym znaczeniu przemysłowym.*

#### **Ocena dorobku dydaktycznego i popularyzatorskiego oraz współpracy międzynarodowej:**

Dr inż. Agnieszka Ruppert posiada udokumentowany dorobek dydaktyczny. Sprawuje opiekę nad siedmioma doktorantami w charakterze promotora pomocniczego (3 doktorantów) oraz opiekuna naukowego (4 doktorantów). Była także opiekunem 7 prac magisterskich oraz 7 prac inżynierskich. Habilitantka prowadziła również wykłady z technologii chemicznej oraz z katalizy dla studentów wydziału chemicznego (w języku polskim, angielski i francuskim).

Warta podkreślenia jest działalność ekspercka Habilitantki, w tym jako wiceprzewodniczącej Grupy roboczej d.s. wysoko-sprawnych, nisko-emisyjnych i zintegrowanych układów wytwarzania, magazynowania, przesyłu i dystrybucji energii przy Ministerstwie Gospodarki, jako członka kolegium redakcyjnego czasopisma *Chemistry Select* (Wiley VCH) oraz jako recenzenta prac w uznanych czasopismach naukowych (np. *ACS: Catalysis*, *Green Chemistry*, *ChemSusChem*, *J. Catalysis*).

Dr inż. A. Ruppert prowadzi intensywną współpracę naukową z wieloma ośrodkami

naukowymi na kraju i za granicą (we Francji i w Niemczech).

Spośród innych działań Habilitantki na polu naukowym, dydaktycznym i popularyzatorskim warto wymienić członkostwo w Radzie Wydziału Chemicznego Politechniki Łódzkiej, koordynowanie programu Erasmus oraz opiekę nad studentami zagranicznymi na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej. Dr inż. A. Ruppert jest także członkiem Polskiego Klubu Katalizy.

#### **Wnioski końcowe:**

Podsumowując moje powyższe oceny osiągnięć naukowych, dydaktycznych i organizacyjnych Habilitantki, stwierdzam, iż dr inż. Agnieszka Ruppert:

1. prowadzi badania naukowe na wysokim poziomie, o czym świadczą liczne prace opublikowane w uznanych czasopismach międzynarodowych z dziedziny chemii oraz liczne cytowania tych prac przez innych badaczy;
2. uzyskała wartościowe wyniki wnoszące elementy nowości naukowej z zakresu badań podstawowych;
3. prezentowała wyniki swoich badań na międzynarodowych konferencjach naukowych;
4. odbyła staże naukowe w uznanych, międzynarodowych zespołach badawczych;
5. ma doświadczenie dydaktyczne jako wykładowca oraz opiekun naukowy;
6. potrafi organizować działalność naukową, wykazując aktywność w zdobywaniu środków na badania;
7. zdobyła uznanie jako specjalista w zakresie swojej specjalności, uczestnicząc w realizacji wielu projektów badawczych i pełniąc funkcję recenzenta czasopism.

Uważam więc, że spełniła Ona wymagania stawiane kandydatom ubiegającym się o stopień doktora habilitowanego określone w obowiązujących przepisach (ustawa 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. zm.- oraz rozporządzenie ministra nauki i szkolnictwa wyższego z dnia 1 września 2011 r. w sprawie kryteriów oceny osiągnięć osoby ubiegającej się o nadanie stopnia doktora habilitowanego).

Zgłaszam zatem wniosek do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Łódzkiej o dopuszczenie dr inż. Agnieszki Ruppert do dalszych etapów postępowania habilitacyjnego.

