

Dr Anna Malaika

Otrzymywanie estrów i eterów gliceryny z zastosowaniem katalizatorów węglowych zawierających grupy sulfonowe

Załącznik 3A

do wniosku o nadanie stopnia naukowego doktora habilitowanego

Autoreferat w języku polskim

Poznań 2026

SPIS TREŚCI

1. Dane osobowe	4
2. Wykształcenie i stopnie naukowe	4
3. Informacje o zatrudnieniu w jednostkach naukowych	4
4. Wskazanie osiągnięcia naukowego	5
4.1. Tytuł osiągnięcia naukowego	5
4.2. Wykaz artykułów naukowych wchodzących w skład rozprawy habilitacyjnej, stanowiących osiągnięcie naukowe	5
4.3. Podsumowanie dorobku naukowego.....	9
4.3.1. <i>Dane naukometryczne prac H1–H10 stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego</i>	9
4.3.2. <i>Dane naukometryczne dorobku naukowego</i>	9
4.4. Omówienie najważniejszych osiągnięć zawartych w pracach H1–H10, stanowiących podstawę do ubiegania się o stopień doktora habilitowanego.....	10
4.4.1. <i>Wprowadzenie</i>	11
4.4.2. <i>Cel badań i hipotezy badawcze</i>	14
4.4.3. <i>Stosowane materiały i metody</i>	14
4.4.4. <i>Kluczowe osiągnięcia w zakresie preparatyki i modyfikacji katalizatorów</i>	17
4.4.4.1. <i>Wpływ rodzaju materiału węglowego na skuteczność sulfonowania</i>	17
4.4.5. <i>Kluczowe osiągnięcia w zakresie aktywności katalitycznej węgla w wybranych procesach waloryzacji gliceryny</i>	28
4.4.5.1. <i>Wpływ parametrów procesu na efektywność estryfikacji gliceryny kwasem octowym z udziałem katalizatorów węglowych</i>	28
4.4.5.2. <i>Wpływ rodzaju grup funkcyjnych na powierzchni węgla na efektywność procesu estryfikacji gliceryny kwasem octowym</i>	31
4.4.5.3. <i>Stabilność katalizatorów węglowych w kolejnych cyklach estryfikacji gliceryny kwasem octowym</i>	34
4.4.5.4. <i>Porównanie aktywności katalitycznej próbek węglowych z wynikami literaturowymi dla reakcji estryfikacji gliceryny kwasem octowym</i>	36
4.4.5.5. <i>Porównanie estryfikacji i transestryfikacji gliceryny do octanów gliceryny na katalizatorach węglowych</i>	39
4.4.5.6. <i>Eteryfikacja gliceryny tert-butanołem z udziałem katalizatorów węglowych</i>	41
4.4.6. <i>Podsumowanie wyników badań zaprezentowanych w pracach H1–H10 i najważniejsze osiągnięcia zaprezentowanego cyklu</i>	43
4.4.7. <i>Spis cytowanej literatury</i>	44
5. Aktywność w jednostkach zagranicznych	49
6. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę	51
6.1. Działalność dydaktyczna	51
6.1.1. <i>Zajęcia realizowane w ramach pensum dydaktycznego</i>	51
6.1.2. <i>Promotorstwo prac dyplomowych</i>	52
6.1.3. <i>Recenzje prac licencjackich</i>	54

6.1.4. Promotorstwo projektów studenckich	55
6.2. Osiągnięcia organizacyjne	57
6.3. Osiągnięcia popularyzujące naukę.....	58
7. Pozostałe osiągnięcia naukowe nie związane z tematem habilitacji.....	58
7.1. Przebieg pracy naukowo-badawczej i plany dalszych badań	58
7.2. Nagrody i wyróżnienia wynikające z działalności naukowej i dydaktycznej.....	59

1. Dane osobowe

Imię i nazwisko: Anna Malaika
Data i miejsce urodzenia: 21.10.1983, Wągrowiec
Miejsce zatrudnienia: Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
Wydział Chemii, Zakład Technologii Chemicznej
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań
Adres e-mail: amalaika@amu.edu.pl
Numer telefonu: +48 61 829 17 18, +48 600 375 126

2. Wykształcenie i stopnie naukowe

17.02.2012 Doktor nauk chemicznych
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
Wydział Chemii
Tytuł rozprawy doktorskiej:
Węgle aktywne jako katalizatory sprzężonych reakcji odwodornienia/uwodornienia związków organicznych

30.05.2007 Magister chemii
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
Wydział Chemii
Tytuł pracy magisterskiej:
Otrzymywanie wodoru na drodze katalitycznego rozkładu metanu

3. Informacje o zatrudnieniu w jednostkach naukowych

1.10.2012 – obecnie Adiunkt
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
Wydział Chemii, Zakład Technologii Chemicznej
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań

14.07.2014 – 30.06.2015 Wykonawca w projekcie (umowa o pracę)
University of Porto, Faculty of Engineering
s/n, R. Dr. Roberto Frias, 4200-465 Porto, Portugal
Numer i tytuł projektu: *NORTE-07-0124-FEDER-0000015, Catalysis and Materials*

4. Wskazanie osiągnięcia naukowego

zgodnie z art. 219 ust. 1 pkt 2 ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia 20 lipca 2018 r., Dz. U. 2021 r. poz. 478 z późn. zm.

Osiągnięciem naukowym, będącym podstawą postępowania habilitacyjnego, jest cykl dziesięciu powiązanych tematycznie artykułów naukowych (H1–H10), opublikowanych w czasopismach o zasięgu międzynarodowym i indeksowanych w bazie JCR (Journal Citation Reports). Kopie prac H1–H10 stanowią **Załącznik 5**.

4.1. Tytuł osiągnięcia naukowego

„Otrzymywanie estrów i eterów gliceryny z zastosowaniem katalizatorów węglowych zawierających grupy sulfonowe”.

4.2. Wykaz artykułów naukowych wchodzących w skład rozprawy habilitacyjnej, stanowiących osiągnięcie naukowe

Publikacja (autorzy; dane bibliograficzne; punktacja ministerialna ^a ; wkład habilitanta)	IF w roku wydania ^b (IF 5-letni ^c)	Liczba cytowań ^d	
		Web of Science	Scopus
		(bez autocytowań)	
H1 A. Malaika* , M. Kozłowski <i>Glycerol conversion towards valuable fuel blending compounds with the assistance of SO₃H-functionalized carbon xerogels and spheres</i> Fuel Processing Technology 184, 2019, 19–26 doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.11.006 Punktacja wg listy MNiSW: 140 Wkład autorski szacowany na 90 %[#] , polegający na opracowaniu koncepcji badań i planu eksperymentów, przygotowaniu wyjściowych materiałów węglowych oraz ich modyfikowanych odpowiedników, oznaczeniu kwasowości i zasadowości próbek, przeprowadzeniu testów katalitycznych estryfikacji gliceryny, zebraniu danych literaturowych dotyczących tematyki pracy, wizualizacji otrzymanych rezultatów, udziale w analizie i dyskusji wyników, przygotowaniu manuskryptu oraz prowadzeniu korespondencji z recenzentami (autor korespondencyjny).	4,98 (7,1)	40 (30)	44 (34)
H2 J. Goscianska*, A. Malaika <i>A facile post-synthetic modification of ordered mesoporous carbon to get efficient catalysts for the formation of acetins</i> Catalysis Today 357, 2020, 84–93 doi.org/10.1016/j.cattod.2019.02.049 Punktacja wg listy MNiSW: 140	6,77 (5,0)	31 (22)	32 (23)

Publikacja (autorzy; dane bibliograficzne; punktacja ministerialna ^a ; wkład habilitanta)	IF w roku wydania ^b (IF 5-letni ^c)	Liczba cytowań ^d Web of Science Scopus (bez autocytowań)	
Wkład autorski szacowany na 60 %[#] , polegający na określeniu hipotezy badawczej, opracowaniu koncepcji badań i planu eksperymentów, przeprowadzeniu modyfikacji próbek węglowych, oznaczeniu kwasowości całkowitej węgla, udziale w interpretacji i dyskusji wyników, udziale w wizualizacji otrzymanych rezultatów oraz przygotowaniu manuskryptu, udziale w dyskusji z recenzentami.			
H3 A. Malaika* , M. Heinrich, J. Goscianska, M. Kozłowski <i>Synergistic effect of functional groups in carbonaceous spheres on the formation of fuel enhancers from glycerol</i> Fuel 280, 2020, 118523 doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118523 Punktacja wg listy MNiSW: 140	6,61 (7,1)	19 (8)	20 (9)
Wkład autorski szacowany na 70 %[#] - zakres prac obejmował określenie hipotezy badawczej, opracowanie koncepcji badań i planu eksperymentów, sprawowanie opieki merytorycznej i technicznej nad magistrantką (M. Heinrich) realizującą syntezy i modyfikacje katalizatorów oraz testy katalityczne, zebranie danych literaturowych związanych z tematyką pracy, wizualizację uzyskanych rezultatów, analizę i dyskusję wyników, przygotowanie manuskryptu oraz prowadzenie korespondencji i dyskusji z recenzentami (autor korespondencyjny).			
H4 A. Malaika* , K. Ptaszyńska, M. Kozłowski <i>Conversion of renewable feedstock to bio-carbons dedicated for the production of green fuel additives from glycerol</i> Fuel 288, 2021, 119609 doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119609 Punktacja wg listy MEiN: 140	8,04 (7,1)	36 (26)	39 (29)
Wkład autorski szacowany na 80 %[#] , polegający na: określeniu hipotezy badawczej, opracowaniu koncepcji badań i planu eksperymentów, sprawowaniu opieki merytorycznej i technicznej nad magistrantką (K. Ptaszyńska) wykonującą syntezy i modyfikacje katalizatorów oraz testy katalityczne, udziale w wizualizacji otrzymanych rezultatów, analizie i dyskusji wyników, przygotowaniu manuskryptu, a także prowadzeniu dyskusji z recenzentami (autor korespondencyjny).			
H5 A. Malaika* , K. Ptaszyńska, K. Morawa Eblagon, M.F.R. Pereira, J.L. Figueiredo, M. Kozłowski <i>Solid acid carbon catalysts for sustainable production of biofuel enhancers via transesterification of glycerol with ethyl acetate</i> Fuel 304, 2021, 121381 doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121381 Punktacja wg listy MEiN: 140	8,04 (7,1)	17 (13)	19 (15)

Publikacja (autorzy; dane bibliograficzne; punktacja ministerialna ^a ; wkład habilitanta)	IF w roku wydania ^b (IF 5-letni ^c)	Liczba cytowań ^d Web of Science Scopus (bez autocytoowań)	
Wkład autorski szacowany na 65 %[#] , polegający na: określeniu hipotezy badawczej, opracowaniu koncepcji badań i planu eksperymentów, sprawowaniu opieki merytorycznej i technicznej nad magistrantką (K. Ptaszyńska) wykonującą syntezy i modyfikacje katalizatorów oraz testy katalityczne, udziale w wizualizacji otrzymanych rezultatów, analizie i dyskusji wyników, przygotowaniu manuskryptu oraz prowadzeniu dyskusji z recenzentami (autor korespondencyjny).			
H6 A. Malaika* , K. Ptaszyńska, M. Kozłowski <i>Production of valuable chemicals from glycerol using carbon fiber catalysts derived from ethylene</i> Scientific Reports 11, 2021, 20251 doi.org/10.1038/s41598-021-99210-2 Punktacja wg listy MEiN: 140	4,99 (4,3)	8 (4)	9 (5)
Wkład autorski szacowany na 65 %[#] - polegający na opracowaniu koncepcji badań i planu eksperymentów, wykonaniu części testów katalitycznych, udziale w analizie i dyskusji wyników, przygotowaniu wykresów, tabel i rysunków, przygotowaniu manuskryptu, prowadzeniu dyskusji z recenzentami (autor korespondencyjny).			
H7 A. Malaika* , K. Ptaszyńska, J. Gaidukevič, M. Kozłowski. <i>The impact of surface groups of functionalized graphene on glycerol acetylation</i> Fuel 313, 2022, 122987 doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122987 Punktacja wg listy MEiN: 140	7,40 (7,1)	4 (2)	4 (2)
Wkład autorski szacowany na 60 %[#] , polegający na opracowaniu koncepcji badań i planu eksperymentów, sprawowaniu opieki merytorycznej i technicznej nad doktorantką (K. Ptaszyńska) wykonującą testy katalityczne, udziale w wizualizacji otrzymanych rezultatów, udziale w analizie i dyskusji wyników, udziale w przygotowanie manuskryptu, a także prowadzeniu dyskusji z recenzentami (autor korespondencyjny).			
H8 A. Malaika* , D. Mesjasz, M. Kozłowski <i>Maximizing the selectivity to triacetin in glycerol acetylation through a plastic waste-derived carbon catalyst development and selection of a reaction unit</i> Fuel 333, 2023, 126271 doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126271 Punktacja wg listy MEiN: 140	6,70 (7,1)	12 (10)	15 (13)

Publikacja (autorzy; dane bibliograficzne; punktacja ministerialna ^a ; wkład habilitanta)	IF w roku wydania ^b (IF 5-letni ^c)	Liczba cytowań ^d Web of Science Scopus (bez autocytoowań)	
Wkład autorski szacowany na 80 %[#] , polegający na opracowaniu koncepcji badań i planu eksperymentów, przeprowadzeniu syntezy i modyfikacji części katalizatorów węglowych, sprawowaniu opieki merytorycznej i technicznej nad magistrantką (D. Mesjasz), wykonującą część modyfikacji próbek i testy katalityczne, udziale w wizualizacji otrzymanych rezultatów, analizie i dyskusji wyników, przygotowaniu manuskryptu, a także prowadzeniu dyskusji z recenzentami (autor korespondencyjny).			
H9 A. Malaika* , K. Ptaszyńska, M. Kapska, M. Kozłowski <i>The role of surface chemistry of carbons in the catalytic production of fuel additives by glycerol etherification</i> Fuel 358, 2024, 130147 doi.org/10.1016/j.fuel.2023.130147 Punktacja wg listy MNiSW: 140	7,50 (7,1)	4 (2)	6 (4)
Wkład autorski szacowany na 60 %[#] , polegający na opracowaniu koncepcji badań i planu eksperymentów, przeprowadzeniu syntezy i modyfikacji części katalizatorów węglowych, sprawowaniu opieki merytorycznej i technicznej nad magistrantką (M. Kapska) wykonującą modyfikacje próbek i testy katalityczne, udziale w wizualizacji rezultatów, analizie i dyskusji wyników, przygotowaniu manuskryptu oraz prowadzeniu dyskusji z recenzentami (autor korespondencyjny).			
H10 A. Malaika* , N. Matuszek, K. Morawa Eblagon, M.F.R. Pereira, M. Kozłowski <i>Towards valorization of glycerol and molasses: Carbon-based catalysts from molasses for the synthesis of acetins</i> Bioresource Technology 417, 2025, 131834 doi.org/10.1016/j.biortech.2024.131834 Punktacja wg listy MNiSW: 140	9,00 (9,5)	4 (3)	3 (2)
Wkład autorski szacowany na 60 %[#] , obejmujący opracowanie koncepcji badań i planu eksperymentów, przeprowadzenie syntezy i modyfikacji części katalizatorów węglowych, sprawowanie opieki merytorycznej i technicznej nad magistrantką (N. Matuszek) wykonującą modyfikacje próbek i testy katalityczne, udziale w wizualizacji rezultatów, analizie i dyskusji wyników, przygotowaniu manuskryptu oraz prowadzeniu dyskusji z recenzentami (autor korespondencyjny).			

* Autor oznaczony gwiazdką jest autorem korespondencyjnym.

^a Punkty ministerialne (MNiSW lub MEiN) pochodzą z roku opublikowania prac.

^b Wyjątek stanowią prace z 2025 r., dla których współczynnik wpływu IF (Impact Factor) odnosi się do roku 2024.

^c 5-letni Impact Factor (IF 5-letni) został podany zgodnie z Journal Citation Reports (edycja 2025).

^d Liczba cytowań pochodzi z dnia 20.01.2026 r.

[#] Oświadczenia współautorów, określające indywidualny wkład każdego z nich w powstanie prac **H1–H10**, zostały zebrane w **Załączniku 6** dołączonym do wniosku.

4.3. Podsumowanie dorobku naukowego

4.3.1. Dane naukometryczne prac H1–H10 stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego

Średnia wartość IF dla prac H1–H10 – w roku publikacji / w cyklu 5-letnim (IF 5-letni):	7,00 / 6,9
Średni udział habilitanta w pracach H1–H10:	69 %
Liczba cytowań artykułów H1–H10 według Web of Science – ogółem / bez autocytowań:	175 / 120
Liczba cytowań artykułów H1–H10 wg bazy Scopus – ogółem / bez autocytowań:	191 / 136
Liczba punktów ministerialnych dla prac H1–H10 – suma / wartość średnia:	1400 / 140

Wartości parametru IF użyte do wyznaczenia wartości sumarycznej dotyczą roku opublikowania danej pracy. Wyjątek stanowią prace z 2025 r., dla których IF odnosi się do roku 2024.

Sumaryczny 5-letni Impact Factor (IF 5-letni) został obliczony na podstawie wartości podanych za JCR (edycja 2025).

Liczba cytowań z baz Web of Science i Scopus pochodzi z dnia 20.01.2026 r.

Sumaryczna punktacja ministerialna (MNiSW lub MEiN) została obliczona na podstawie list punktowych obowiązujących w roku opublikowania poszczególnych prac.

4.3.2. Dane naukometryczne dorobku naukowego

Liczba publikacji – ogółem / po uzyskaniu stopnia doktora:	51 / 38
Liczba publikacji indeksowanych w Journal Citation Reports (JCR) – ogółem / po uzyskaniu stopnia doktora:	47 / 38
Wskaźnik IF dla artykułów opublikowanych przed uzyskaniem stopnia doktora – suma / wartość średnia:	29,4 / 3,3
Wskaźnik IF dla artykułów opublikowanych po uzyskaniu stopnia doktora – suma / wartość średnia:	187,8 / 4,9
Wskaźnik IF dla całego dorobku – suma / wartość średnia:	217,2 / 4,6
Liczba cytowań według bazy Web of Science – ogółem / bez autocytowań:	874 / 698
Liczba cytowań według bazy Scopus – ogółem / bez autocytowań:	939 / 762
Indeks Hirsha według bazy Web of Science:	20
Indeks Hirsha bez według bazy Scopus:	20

Wartości wskaźnika IF wykorzystane do obliczenia wartości sumarycznej pochodzą z roku opublikowania danej pracy.

Wyjątek stanowią prace opublikowane w 2025 r., dla których wartości IF odnoszą się do roku 2024.

Liczba cytowań oraz Indeks Hirscha (obejmujący autocytowania) pochodzą z dnia 20.01.2026 r.

4.4. Omówienie najważniejszych osiągnięć zawartych w pracach H1–H10, stanowiących podstawę do ubiegania się o stopień doktora habilitowanego

Przedstawiona rozprawa habilitacyjna, zatytułowana „**Otrzymywanie estrów i eterów gliceryny z zastosowaniem katalizatorów węglowych zawierających grupy sulfonowe**”, obejmuje cykl dziesięciu publikacji, tworzących koncepcyjnie zwartą i logicznie powiązaną całość, oznaczonych symbolami **H1–H10**. Prace te stanowią istotny wkład w rozwój badań nad waloryzacją gliceryny oraz otrzymywaniem nowych, przyjaznych dla środowiska dodatków paliwowych.

Każdy z zaprezentowanych artykułów przedstawia oryginalne i kompleksowe badania dotyczące preparatyki zaawansowanych materiałów węglowych o zróżnicowanej morfologii i parametrach fizykochemicznych, a także ich funkcjonalizacji i charakterystyki. Zgodnie z przyjętą autorską koncepcją badań szczególną uwagę poświęcono podatności różnych typów węgla na modyfikację, koncentrując się na nadaniu materiałom kwasowego charakteru poprzez wprowadzenie grup sulfonowych ($-\text{SO}_3\text{H}$). Analizie porównawczej poddano różne struktury węglowe, w tym klasyczne węgle aktywne o wysokiej powierzchni właściwej i rozwiniętej porowatości, uporządkowane węgle mezoporowate o regularnej strukturze porów oraz żele węglowe tworzące ciągłe struktury 3D z otwartą, hierarchiczną porowatością. Uwzględniono także termicznie zredukowany tlenek grafenu o dużej powierzchni właściwej i pofałdowanej morfologii, włókna węglowe oraz węgle hydrotermalne w postaci kulistych cząstek bogatych w powierzchniowe grupy tlenowe. Pełną legendę, obejmującą przyporządkowanie badanych materiałów do poszczególnych prac **H1–H10**, przedstawiono na Rysunku 1 w dalszej części rozprawy (Rozdział 4.4.3).

Główna część moich badań koncentrowała się na ocenie aktywności katalizatorów węglowych zawierających grupy sulfonowe w reakcji estryfikacji gliceryny kwasem octowym (prace **H1–H4**, **H6–H8** oraz **H10**). Analizowano między innymi wpływ kluczowych parametrów, takich jak ilość katalizatora, temperatura reakcji oraz stosunek molowy substratów (gliceryna : kwas octowy), na wydajność otrzymanych produktów (**H2** i **H6**). Szczególną uwagę zwrócono na rolę grup funkcyjnych obecnych na powierzchni katalizatorów, zarówno kwasowych grup sulfonowych, jak i tlenowych ugrupowań funkcyjnych, w tworzeniu wyżej podstawionych estrów gliceryny (**H3**).

W ramach prowadzonych badań wykazałam między innymi, że jednoczesne występowanie na powierzchni węglowej grup sulfonowych oraz kwasowych ugrupowań tlenowych wywołuje efekt synergiczny, prowadząc do zwiększenia szybkości reakcji estryfikacji oraz zintensyfikowania tworzenia di- i trioctanów gliceryny w porównaniu z materiałami zawierającymi wyłącznie jeden typ grup funkcyjnych (**H3**). Dodatkowo dzięki przeprowadzonej optymalizacji właściwości katalizatorów i warunków prowadzenia procesu uzyskałam wysoką wydajność trioctanu gliceryny – najcenniejszego produktu estryfikacji – co potwierdziło duży potencjał opracowanych układów katalitycznych w procesach konwersji gliceryny (**H8**).

W pracy **H5** wykazałam, że aktywne katalizatory estryfikacji gliceryny można otrzymać prostą metodą częściowej karbonizacji cukrów, prowadzącą do powstawania materiałów węglowych zawierających generowane *in situ* grupy sulfonowe i tlenowe. W ramach kontynuacji tych badań w artykule **H10** poszerzyłam ich zakres, uwzględniając próbki otrzymane metodą częściowej karbonizacji produktów odpadowych przemysłu cukrowniczego (melasa), co wpisuje się w aktualne trendy zrównoważonego rozwoju oraz gospodarki o obiegu zamkniętym.

Uzyskane przeze mnie w procesie estryfikacji gliceryny wyniki skorelowałam z rezultatami otrzymanymi w transestryfikacji gliceryny octanem etylu, prowadzącej również do powstawania estrów glicerynowych (H5). Natomiast w artykule oznaczonym jako H9 zaprezentowałam wyniki reakcji eteryfikacji gliceryny z udziałem wybranych próbek węglowych, w których potwierdziłam przydatność modyfikowanych węgla w tworzeniu eterów oraz określiłam rolę poszczególnych powierzchniowych grup funkcyjnych w tym procesie.

Niniejsze opracowanie stanowi jedynie przegląd przeprowadzonych badań, ze szczególnym uwzględnieniem kluczowych wyników otrzymanych w trakcie ich realizacji. Szczegółowe informacje dotyczące syntezy i modyfikacji materiałów węglowych, ich właściwości fizykochemicznych i katalitycznych, a także kompletne dane liczbowe, rysunki oraz tabele znajdują się w dołączonych do wniosku kopiach publikacji H1–H10 (Załącznik 5). Syntetyczne zestawienie wyników badań przedstawiono w niniejszym opracowaniu w formie częściowo nowych, autorskich tabel i wykresów.

4.4.1. Wprowadzenie

Obserwowana w ostatnich latach niestabilna sytuacja geopolityczna i gospodarcza na świecie – związana m.in. z epidemią COVID-19 i konfliktami zbrojnymi w różnych częściach globu – doprowadziła do wzrostu cen paliw oraz znacznych podwyżek cen energii dostarczanej konsumentom. Dodatkowo pogłębia się kryzys surowcowy, wynikający nie tylko z ograniczonej podaży surowców, takich jak ropa naftowa, gaz ziemny czy węgiel kamienny, ale przede wszystkim z wyzwań logistycznych i rosnących kosztów dostaw powyższych nośników energii. Istotnym czynnikiem skłaniającym do poszukiwania substytutów ww. paliw są również względy ekologiczne, leżące u podstaw transformacji energetycznej i współczesnej polityki klimatycznej państw europejskich [1]. Wymienione wyżej czynniki stanowią jedną z bezpośrednich przyczyn rosnącego zainteresowania przemysłu oraz poszczególnych sektorów gospodarki surowcami odnawialnymi, które mogłyby pełnić rolę źródeł i nośników energii.

Biomasa jest jednym z kluczowych odnawialnych źródeł energii (OZE) na świecie. Szacuje się, że może ona odegrać kluczową rolę w procesie dekarbonizacji i dążeniu do neutralności klimatycznej, a także przyczynić się do ograniczenia zależności od produktów ropopochodnych w syntezie chemicznej, dzięki możliwości jej konwersji do cennych chemikaliów. Popularność biomasy wynika przede wszystkim z jej powszechnej dostępności, odnawialności zasobów oraz możliwości wykorzystania odpadów organicznych z rolnictwa, leśnictwa czy gospodarstw domowych. Szczególnie istotny jest ostatni z wymienionych aspektów, który wpływa na model gospodarowania komunalnymi odpadami organicznymi i decyduje o ich efektywnej, a nawet rentownej utylizacji.

Biomasa w postaci olejów roślinnych znajduje zastosowanie m.in. w sektorze paliwowym do produkcji biodiesla – termin „biodiesel” jest tu stosowany w znaczeniu zbiorczym i obejmuje zarówno klasyczne estry kwasów tłuszczowych (FAME), jak i uwodornione oleje roślinne (HVO). Podaje się, że w 2023 r. światowa produkcja biodiesla osiągnęła rekordowy poziom 71,5 mln ton [2].

Biodiesel w postaci FAME otrzymuje się tradycyjnie w reakcji transestryfikacji tłuszczów roślinnych z użyciem alkoholi. W procesie tym powstają również znaczne ilości produktu ubocznego – gliceryny [3], na którą obecne zapotrzebowanie rynkowe jest wyraźnie niższe niż jej podaż. Racjonalne zagospodarowanie powstającej bio-gliceryny, będącej związkami pochodzącymi z przerobu biomasy,

stanowi istotny krok w kierunku zwiększenia opłacalności produkcji biodiesla, a także – w szerszej perspektywie – rozszerzenia zastosowania biomasy w sektorze energetyczno-chemicznym.

W ostatnim czasie obserwuje się wyraźny wzrost zainteresowania koncepcją transformacji gliceryny do bardziej wartościowych przemysłowo produktów, takich jak np. estry, etery, acetale lub inne pochodne [3,4]. Proces ten określany jest mianem waloryzacji gliceryny, a wśród rozwijanych technologii szczególnie obiecująca jest jej estryfikacja z użyciem kwasu octowego. Produkty powstające w tej reakcji, tj. mono-, di- i trioctany gliceryny, oznaczane odpowiednio jako MA, DA i TA, znajdują liczne zastosowania. Związki te wykorzystywane są między innymi jako dodatki do żywności, plastyfikatory, rozpuszczalniki, środki zmiękczone i emulgujące, a także surowce do produkcji poliestrów, materiałów wybuchowych czy leków [5–8]. Najbardziej perspektywicznym zastosowaniem octanów gliceryny wydaje się jednak ich użycie jako przyjaznych dla środowiska bio-dodatków paliwowych, głównie do oleju napędowego (ON) stosowanego w silnikach wysokoprężnych [6,9]. Szczególnie cenne z punktu widzenia przemysłu paliwowego są pochodne DA i TA. Związki te (lub ich mieszaniny [7]) wpływają korzystnie na lepkość i smarność oleju napędowego, a także poprawiają jego właściwości niskotemperaturowe, obniżając temperaturę mętnienia (*cloud point*, CP) oraz temperaturę zablokowania zimnego filtra (*cold filter plugging point*, CFPP) [6]. Wykazano ponadto, że mieszanina DA i TA podnosi liczbę oktanową benzyny (*octane number*, ON) w stopniu porównywalnym z typowym dodatkiem przeciwstukowym – eterem metylo-*tert*-butylowym (MTBE), zastosowanym w tym samym stężeniu (10 % obj.) [10]. W kontekście ograniczeń środowiskowych związanych ze stosowaniem MTBE [11], octany gliceryny stanowią obiecującą alternatywę dla tego dodatku.

Estryfikację gliceryny tradycyjnie przeprowadza się w obecności kwasów mineralnych, takich jak kwas siarkowy(VI), chlorowodorowy czy *p*-toluenosulfonowy (PTSA) [12]. Katalizatory te cechują się zazwyczaj wysoką aktywnością w tej reakcji, a stan równowagi osiągany jest w stosunkowo krótkim czasie. Pomimo wymienionych zalet, współczesna kataliza przemysłowa wyraźnie preferuje układy heterogeniczne, a podejście to jest także charakterystyczne dla branży zajmującej się waloryzacją gliceryny [5,9,12]. Takie rozwiązanie wynika głównie z przesłanek praktycznych i ekologicznych. Kwasy mineralne są toksyczne, wymagają zachowania szczególnych środków ostrożności podczas stosowania, a ich obecność może prowadzić do korozji aparatury i generowania niebezpiecznych odpadów. Dodatkowo ich usuwanie z mieszaniny poreakcyjnej jest kosztowne i technicznie wymagające, co ogranicza możliwość ich ponownego wykorzystania. W przeciwieństwie do kwasów mineralnych heterogeniczne katalizatory kwasowe mogą być łatwo oddzielone od produktów reakcji i ponownie wykorzystane w kolejnych cyklach [7,13,14]. Z tych względów katalizatory stałe uznaje się za znacznie bardziej opłacalne i przyjazne dla środowiska.

W procesie estryfikacji gliceryny z użyciem kwasu octowego stosowano różne typy heterogenicznych katalizatorów kwasowych. Najczęściej testowano silnie kwasowe żywice jonowymiennego typu Amberlyst, np. 15, 35 czy 36 [7,15]. Badaniom poddawano także inne układy, takie jak $\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ [16], glinokrzemiany [17] czy katalizatory oparte na heteropolikwasach [9] oraz zmodyfikowanej krzemionce SBA-15 [18]. W reakcjach transestryfikacji i eteryfikacji gliceryny odpowiednio do estrów octanowych i eterów *tert*-butylowych stosowano podobne klasy katalizatorów heterogenicznych jak w estryfikacji gliceryny, w szczególności materiały zawierające silne kwasowe centra Brønsteda; w literaturze opisywano między innymi zastosowanie żywic jonowymiennych, zeolitów oraz modyfikowanej krzemionki [8,19,20–22]. Typowymi ograniczeniami tego typu katalizatorów mogą być jednak ich wysoka cena,

niska stabilność termiczna, stopniowa dezaktywacja w kolejnych cyklach reakcyjnych, a także konieczność stosowania wymagających warunków procesu w celu uzyskania zadowalających rezultatów katalitycznych. Pomimo że odpowiednio preparowane stałe katalizatory kwasowe umożliwiają uzyskanie wysokiej konwersji gliceryny, w wielu przypadkach selektywność w kierunku wyżej podstawionych produktów — takich jak trioctan gliceryny, otrzymywany w reakcjach estryfikacji i transestryfikacji, czy di- i trieter gliceryny, otrzymywane w procesie eteryfikacji — pozostaje ograniczona [19–25].

Materiały węglowe od lat cieszą się dużym zainteresowaniem badawczym [26–30]. Wynika to głównie z ich unikatowych właściwości, takich jak wysoka stabilność termiczna i mechaniczna, możliwość kontroli parametrów teksturalnych oraz chemicznych właściwości powierzchni, a także różnorodność form morfologicznych – od klasycznych węgla aktywnych po nanostruktury węglowe, takie jak nanowłókna i sfery węglowe czy grafen. Dodatkowym atutem materiałów węglowych jest szeroki wachlarz metod ich syntezy, często opartych na tanich, w tym odnawialnych, surowcach oraz nieskomplikowanej aparaturze [26, 31–33].

Szczególnie ważnym kierunkiem badań nad materiałami węglowymi są prace związane z modyfikacją ich właściwości powierzchniowych, zwłaszcza poprzez wprowadzanie grup sulfonowych ($-\text{SO}_3\text{H}$). Ugrupowania te nadają węglom silnie kwasowy charakter, czyniąc je stałymi odpowiednikami takich katalizatorów, jak np. kwas siarkowy(VI). Najczęściej stosowaną metodą funkcjonalizacji węgla jest modyfikacja posyntezy, polegająca na chemicznym zakotwiczeniu/wygenerowaniu grup $-\text{SO}_3\text{H}$ na powierzchni uprzednio spreparowanych węgla. Wykorzystuje się do tego różne czynniki sulfonujące, między innymi dymiący H_2SO_4 , ClSO_3H czy sulfony [34–36], jednak najbardziej rozpowszechnionym podejściem pozostaje bezpośrednie sulfonowanie materiałów węglowych stężonym kwasem siarkowym(VI) [37–40]. Metoda ta charakteryzuje się prostotą, niskim kosztem odczynników i wysoką skutecznością w zwiększaniu kwasowości powierzchni węgla, choć jej wadami mogą być częściowa degradacja ich struktury porowatej, uboczne procesy utleniania oraz podatność grup $-\text{SO}_3\text{H}$ na wymywanie w kolejnych cyklach reakcyjnych [41–43]. Alternatywą dla klasycznego sulfonowania może być funkcjonalizacja z użyciem soli diazoniowych (np. soli 4-sulfobenzenodiazoniowej), prowadzona w łagodnych, nieutleniających warunkach, lecz wymagająca nieco droższych odczynników [26,44]. Oba podejścia – sulfonowanie stężonym kwasem siarkowym(VI) oraz modyfikacja z użyciem soli diazoniowych – prowadzą do istotnego zwiększenia kwasowości powierzchni i znacząco poszerzają potencjał aplikacyjny węgla, zwłaszcza w katalizie heterogenicznej. W literaturze brakuje jednak kompleksowych badań porównawczych dotyczących podatności różnych typów węgla na sulfonowanie tymi czynnikami.

Dostępne doniesienia wskazują, że sulfonowane materiały węglowe mogą być efektywnymi stałymi katalizatorami kwasowymi procesów estryfikacji, transestryfikacji i eteryfikacji gliceryny do estrów i eterów glicerynowych [25,45,46]. Nadal jednak nie ma systematycznych badań wiążących właściwości fizykochemiczne węgla z ich aktywnością katalityczną w procesach waloryzacji gliceryny. Ogranicza to możliwości ich szerszego zastosowania i komercjalizacji.

Identyfikacja powyższej luki badawczej skłoniła mnie do podjęcia własnych badań, obejmujących preparatykę zaawansowanych materiałów węglowych o zróżnicowanej morfologii, ich sulfonowanie – zarówno metodą klasyczną z użyciem H_2SO_4 , jak i rzadziej stosowaną modyfikację solą 4-sulfobenzenodiazoniową – oraz zastosowanie otrzymanych próbek w wybranych procesach waloryzacji gliceryny.

Zaprojektowane przeze mnie podejście badawcze umożliwiło kompleksowe porównanie podatności różnych typów węgla na sulfonowanie oraz określenie efektywności zastosowanych strategii funkcjonalizacji. Szczególną uwagę poświęcono wpływowi sposobu modyfikacji na strukturę próbek węglowych i ich właściwości powierzchniowe. Uzyskane wyniki katalityczne pozwoliły z kolei na ocenę przydatności otrzymanych materiałów w procesach waloryzacji gliceryny. Finalnie, ustalono zależność pomiędzy właściwościami fizykochemicznymi węgla a ich aktywnością katalityczną. W efekcie możliwe było wyłonienie i opracowanie układów katalitycznych o działaniu porównywalnym do działania stałych katalizatorów komercyjnych.

4.4.2. Cel badań i hipotezy badawcze

Celem niniejszych badań było opracowanie i optymalizacja warunków syntezy nowych heterogenicznych katalizatorów węglowych zawierających silnie kwasowe centra, aktywnych, selektywnych i stabilnych w reakcjach estryfikacji, transestryfikacji i eteryfikacji gliceryny (prowadzących do octanów oraz eterów tert-butyłowych gliceryny), realizowanych w fazie ciekłej. Badania miały na celu nie tylko wyselekcjonowanie najbardziej efektywnie działających materiałów, ale także zrozumienie zależności między strukturą, składem chemicznym i właściwościami powierzchniowymi modyfikowanych węgla a ich aktywnością katalityczną w procesach konwersji gliceryny do wartościowych estrów i eterów.

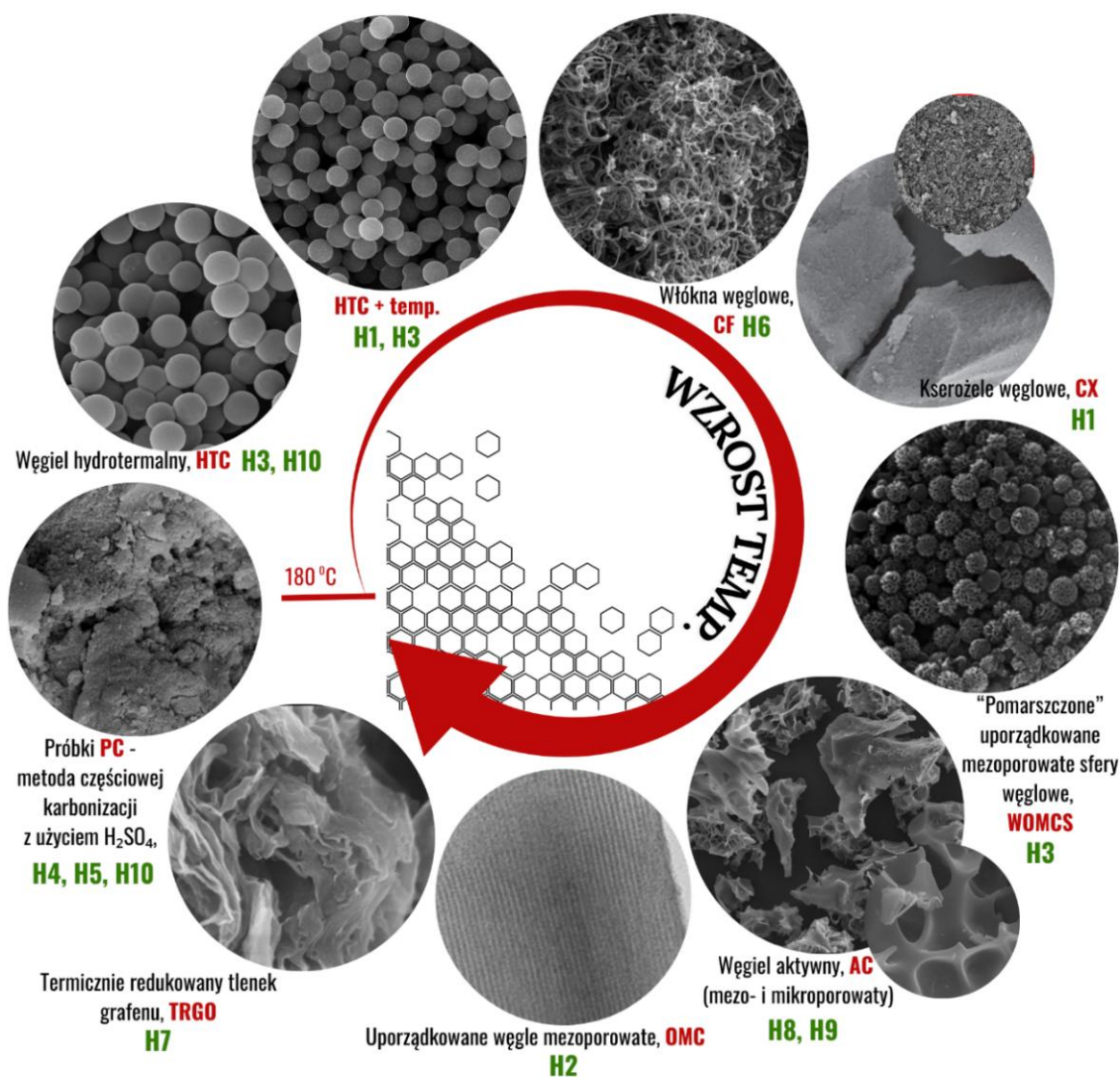
Hipoteza badawcza stanowiła, że odpowiednia modyfikacja materiałów węglowych – zarówno w zakresie ich morfologii i struktury, jak również właściwości powierzchni, umożliwi uzyskanie katalizatorów charakteryzujących się wysoką aktywnością w kierunku otrzymywania estrowych i eterowych pochodnych gliceryny. Zakładano, że zastosowanie różnych typów węgla oraz czynników modyfikujących w procesach sulfonowania pozwoli na zróżnicowanie zarówno ilości wprowadzonych grup sulfonowych, jak i ich stabilności w warunkach prowadzenia reakcji. Dodatkowo, przyjęto, że obecność grup tlenowych na powierzchni materiału może wpływać synergicznie na aktywność katalityczną próbek, a także, że skuteczne usuwanie wody (produktu ubocznego) w procesie estryfikacji przyczyni się do poprawy wydajności reakcji i wzrostu selektywności do produktów di- i tripodstawionych (DA i TA).

Warto również podkreślić istotny aspekt poznawczy realizowanych badań. Pomimo że wykorzystanie katalizatorów węglowych w procesach konwersji gliceryny nie jest zagadnieniem całkowicie nowym, to nadal nie zostały w pełni wyjaśnione mechanizmy wpływu chemii powierzchni i właściwości strukturalnych tych materiałów na ich aktywność w reakcjach estryfikacji, transestryfikacji i eteryfikacji gliceryny. Ponadto, rozwój katalizatorów węglowych otrzymywanych z tanich i odnawialnych surowców, takich jak biomasa, w ekonomicznych i nieskomplikowanych procesach, stanowi atrakcyjną i zrównoważoną alternatywę dla komercyjnych katalizatorów polimerowych (np. katalizatora Amberlyst, będącego kopolimerem styrenu i diwinylobenzenu) oraz katalizatorów metalicznych. Czyni to niniejsze badania szczególnie aktualnymi w kontekście współczesnych wyzwań z zakresu zielonej chemii i gospodarki o obiegu zamkniętym.

4.4.3. Stosowane materiały i metody

W pracy przebadano szeroką grupę materiałów węglowych, różniących się stopniem uwęglenia, morfologią oraz właściwościami fizykochemicznymi. Wszystkie próbki były preparowane w warunkach laboratoryjnych, z wykorzystaniem zaadoptowanych oraz zmodyfikowanych metod przedstawionych

w literaturze. Umożliwiło to otrzymanie nowych typów funkcjonalizowanych węgla, których działanie katalityczne w procesie otrzymywania octanów i eterów gliceryny nie było dotąd opisane. W celu ułatwienia identyfikacji i orientacji wśród licznych analizowanych próbek, na Rysunku 1 zaprezentowano typy zastosowanych materiałów wyjściowych wraz z uwzględnieniem ich budowy morfologicznej, natomiast poniżej przedstawiono ogólne warunki ich preparatyki i dalszej modyfikacji.



Rysunek 1. Generalna klasyfikacja wyjściowych materiałów węglowych, modyfikowanych następnie stężonym kwasem siarkowym(VI), solą 4-sulfobenzenodiazoniową lub kwasem fosforowym(V), testowanych w wybranych procesach waloryzacji gliceryny i opisanych w pracach H1–H10. Strzałka wskazuje kierunek wzrostu temperatury preparatyki materiałów.

Funkcjonalizowane materiały węglowe otrzymywano różnymi metodami, w zależności od zastosowanego prekursora oraz zakładanej struktury porowatej i morfologii. **Próbki z grupy PC** (ang. *partial carbonization*) przygotowano w jednoetapowym procesie częściowej karbonizacji i sulfonowania w obecności stężonego H_2SO_4 w temperaturze $180\text{ }^\circ\text{C}$, stosując wodne roztwory surowców cukrowych (glukozy, sacharozy, skrobi oraz melasy). **Węgle hydrotermalne** (oznaczone jako **HTC**, *hydrothermal carbons*) otrzymywano z glukozy lub melasy (roztwory wodne) w procesie obróbki

hydrotermalnej w 180 °C. Część z otrzymanych materiałów poddano następnie pirolizie w wyższych temperaturach (500 lub 800 °C), uzyskując ich pirolizowane odpowiedniki. Tzw. **pomarszczone uporządkowane mezoporowate sfery węglowe** (*wrinkled ordered mesoporous carbon spheres*, **WOMCS**) preparowano metodą twardego odwzorowania z użyciem mezoporowatych sfer krzemionkowych jako matrycy oraz sacharozy jako prekursora węglowego. **Włókna węglowe** (*carbon fibers*, **CF**) wytwarzano metodą katalitycznego osadzania z fazy gazowej (CCVD, *catalytic chemical vapor deposition*) z użyciem etylenu jako źródła węgla (samodzielnie lub w mieszaninie z wodorem), przy zastosowaniu katalizatora niklowego w postaci NiO lub NiO osadzonego na nośniku – w zależności od wariantu preparatyki (odpowiednio CF1 i CF2). **Kserożele węglowe** (**CX**, *carbon xerogels*) otrzymywano na bazie rezorcyny i formaldehydu, natomiast **uporządkowane mezoporowate węgle** (*ordered mesoporous carbons*; **OMC**) – metodą twardego odwzorowania, z wykorzystaniem krzemionkowej matrycy SBA-15 oraz sacharozy lub gliceryny jako źródła węgla. Dodatkowo jako prekursor **mikro- i mezoporowatych węgli aktywnych** (*activated carbons*, **AC_{micro}** i **AC_{meso}**) zastosowano odpadowe tworzywo PET (poli(tereftalan etylenu)), aktywowane odpowiednio KOH lub zasadowym węglanem magnezu. **Redukowany termicznie tlenek grafenu** (*thermally reduced graphene oxide*, **TRGO**) otrzymano natomiast poprzez utlenienie grafitu metodą Hummersa, a następnie redukcję termiczną uzyskanego produktu.

W celu wprowadzenia do struktury węglowej grup sulfonowych ($-SO_3H$), otrzymane materiały węglowe poddano sulfonowaniu z użyciem stężonego kwasu siarkowego(VI) (H_2SO_4) lub generowanej *in situ* soli 4-sulfobenzodiazoniowej (BDS). Funkcjonalizację poszczególnych typów węgla danym czynnikiem prowadzono w porównywalnych warunkach, co umożliwiło ocenę ich podatności na daną modyfikację chemiczną. Próbkę TRGO funkcjonalizowano również kwasem fosforowym(V) (H_3PO_4), wprowadzając do ich struktury ugrupowania fosforanowe.

Otrzymane materiały poddane zostały szczegółowej charakterystyce fizykochemicznej, obejmującej m.in.: określenie składu pierwiastkowego (analiza elementarna), oznaczenie zawartości popiołu (metoda wagowa po prażeniu), wyznaczenie parametrów tekstury (sorpcja-desorpcja azotu w temperaturze -196 °C), analizę morfologii próbek (skaningowa i transmisyjna mikroskopia elektronowa) oraz określenie struktury krystalicznej (analiza dyfrakcji rentgenowskiej, XRD). Dodatkowo oznaczono kwasowość całkowitą, tj. całkowite stężenie miejsc kwasowych Brønsteda (miareczkowanie potencjometryczne odwrotne), oceniono stabilność termiczną próbek (analiza termogravimetryczna, TG), a także zidentyfikowano powierzchniowe grupy funkcyjne węgla – zarówno metodą TG, jak i rentgenowską spektroskopią fotoelektronów (XPS).

Przygotowane materiały węglowe testowano w różnych procesach konwersji gliceryny: w estryfikacji gliceryny kwasem octowym (prace **H1–H4**, **H6–H8**, **H10**), w procesie transestryfikacji gliceryny octanem etylu (**H5**) oraz w reakcji eteryfikacji gliceryny za pomocą alkoholu tert-butyłowego (**H9**). Wymienione wyżej procesy prowadzono w ustalonych na podstawie badań własnych lub przeglądu literatury warunkach optymalnych, w czasie do 24 h. W każdym przypadku próbki mieszaniny reakcyjnej pobierano w regularnych odstępach czasu i analizowano techniką chromatografii gazowej. Dla najbardziej obiecujących próbek przeprowadzono również testy ponownego użycia, których wyniki umożliwiły określenie potencjału aplikacyjnego otrzymanych katalizatorów.

4.4.4. Kluczowe osiągnięcia w zakresie preparatyki i modyfikacji katalizatorów

4.4.4.1. Wpływ rodzaju materiału węglowego na skuteczność sulfonowania

W toku prac **H1–H10** zaproponowałam zastosowanie w procesach waloryzacji gliceryny materiałów węglowych o silnie zróżnicowanej charakterystyce. Wśród opracowanych przeze mnie układów znalazły się zarówno materiały otrzymywane w wysokiej temperaturze, jak również próbki uzyskane w łagodnych warunkach karbonizacji hydrotermalnej (HTC) lub częściowej (PC) surowców odnawialnych (4.4.3). Zestawienie właściwości fizykochemicznych przygotowanych materiałów przedstawiono poniżej.

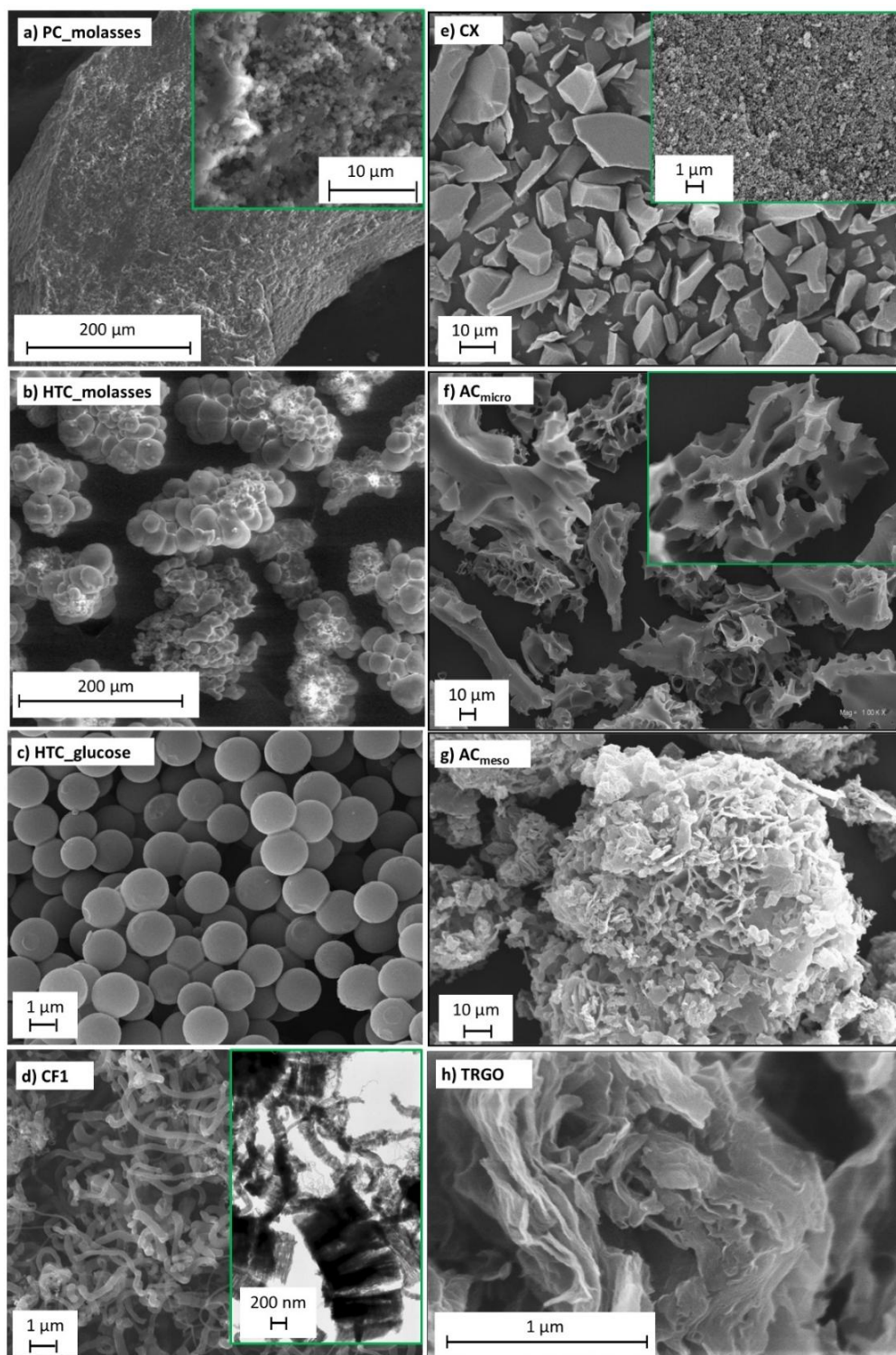
Otrzymane materiały węglowe – zarówno wyjściowe, jak i modyfikowane – charakteryzowały się zróżnicowanymi parametrami teksturalnymi i morfologią. Różnice te wynikały zarówno z rodzaju użytego prekursora, jak i zastosowanych warunków preparatyki, co bezpośrednio przekładało się na powierzchnię właściwą próbek, ich porowatość oraz wygląd cząstek. W celu porównania właściwości materiałów, przeprowadzono pomiary ich właściwości teksturalnych oraz obserwacje mikroskopowe. Tabela 1 przedstawia zestawienie parametrów teksturalnych reprezentatywnych próbek, natomiast Rysunek 2 prezentuje obrazy mikroskopowe wybranych węgli.

Tabela 1. Wyniki analizy teksturalnej reprezentatywnych próbek węglowych (wyjściowych i modyfikowanych).

Próbka	S_{BET} [m ² /g] ^a	S_{ext} [m ² /g]	V_{tot} [m ³ /g]	$V_{\text{micro}}/V_{\text{tot}}$ [-]
PC_molasses	18	15	0,97	0,00
HTC_molasses	6	6	0,20	0,00
HTC_molas-H ₂ SO ₄	15	15	0,04	0,00
HTC_gluc500	352	20	0,18	0,82
HTC_gluc500-H ₂ SO ₄	227	39	0,10	0,63
CF1	200	109	0,56	0,09
CX	550	162	1,63	0,13
CX-H ₂ SO ₄	444	172	1,46	0,10
CX-BDS	246	170	1,23	0,03
AC _{micro}	2419	115	1,56	0,86
AC _{micro} -H ₂ SO ₄	2438	167	1,60	0,81

Węgłe otrzymane metodą częściowej karbonizacji (PC) charakteryzowały się małą powierzchnią właściwą S_{BET} (maksymalnie 18 m²/g dla PC_molasses, Tabela 1) oraz praktycznie nieporowatą strukturą. W obrazie morfologicznym próbki te tworzyły duże cząstki o nieregularnych kształtach i chropowatej powierzchni z nielicznymi porami i szczelinami (Rysunek 2a). Podobne właściwości wykazywały węgle hydrotermalne (np. HTC_molasses), które również cechował nieporowaty charakter i małe powierzchnie właściwe (Tabela 1). W ich morfologii obserwowano jednak wyraźnie wykształcone struktury kuliste (dla czystych cukrów, np. HTC_glucose, Rysunek 2c) lub nieregularne agregaty złożone z częściowo uformowanych sfer o różnych rozmiarach – w przypadku próbek z melasy (HTC_molasses, Rysunek 2b). Włókna węglowe (CF) wyróżniały się bardziej rozwiniętą teksturą w porównaniu z węglami PC i HTC. Przykładowo, próbka CF1 charakteryzowała się powierzchnią właściwą rzędu 200 m²/g (Tabela 1),

a w jej obrazie morfologicznym widoczne były struktury typu *platelet* z wyeksponowanymi krawędziami płaszczyzn grafenowych (Rysunek 2d).



Rysunek 2. Różnorodność morfologiczna otrzymanych próbek węglowych: (a) materiał otrzymany metodą częściowej karbonizacji (PC) melasy, (b) węgiel otrzymany metodą karbonizacji hydrotermalnej (HTC) melasy, (c) węgiel otrzymany metodą karbonizacji hydrotermalnej (HTC) glukozy, (d) włókna węglowe CF otrzymane z etylenu, (e) kserożele węglowe (CX), (f) mikroporowaty węgiel aktywny (AC_{micro}), (g) mezoporowaty węgiel aktywny (AC_{meso}), (h) termicznie redukowany tlenek grafenu (TRGO).

Znacznie większe wartości powierzchni właściwej wykazywały próbki otrzymane w podwyższonej temperaturze (np. pirolizowane sfery węglowe otrzymane z glukozy, HTC_gluc500, kserożele węglowe, CX, czy termicznie redukowany tlenek grafenu, TRGO) lub poddane dodatkowej aktywacji chemicznej (np. węgle aktywne AC_{micro} i AC_{meso}). Materiały te typowo osiągały wartości S_{BET} w zakresie 350–1200 m²/g, zazwyczaj przy dominacji mezoporów, natomiast w przypadku AC_{micro} nawet ok. 2500 m²/g, z przewagą mikroporów. W obrazie mikroskopowym węgle te tworzyły duże cząstki o chropowatej powierzchni (CX, Rysunek 2e), struktury płatkowe (TRGO, Rysunek 2h) oraz układy porowate z licznymi wolnymi przestrzeniami (AC_{micro} oraz AC_{meso}, Rysunki 2f i 2g).

Typowe materiały węglowe otrzymywane w wysokich temperaturach, takie jak węgle aktywne, sadze węglowe czy nanorurki węglowe, zazwyczaj wykazują słabe właściwości kwasowe, zasadowe, bądź amfoteryczne. Wynika to z ich struktury, ubogiej w heteroatomy (takie jak tlen czy azot), które mogłyby nadać tym materiałom wyraźny charakter kwasowy czy zasadowy [46–49]. Z drugiej strony, struktura węglowa wykazuje podatność na funkcjonalizację, zarówno poprzez modyfikację posyntezy, jak i funkcjonalizację *in situ* [29,50].

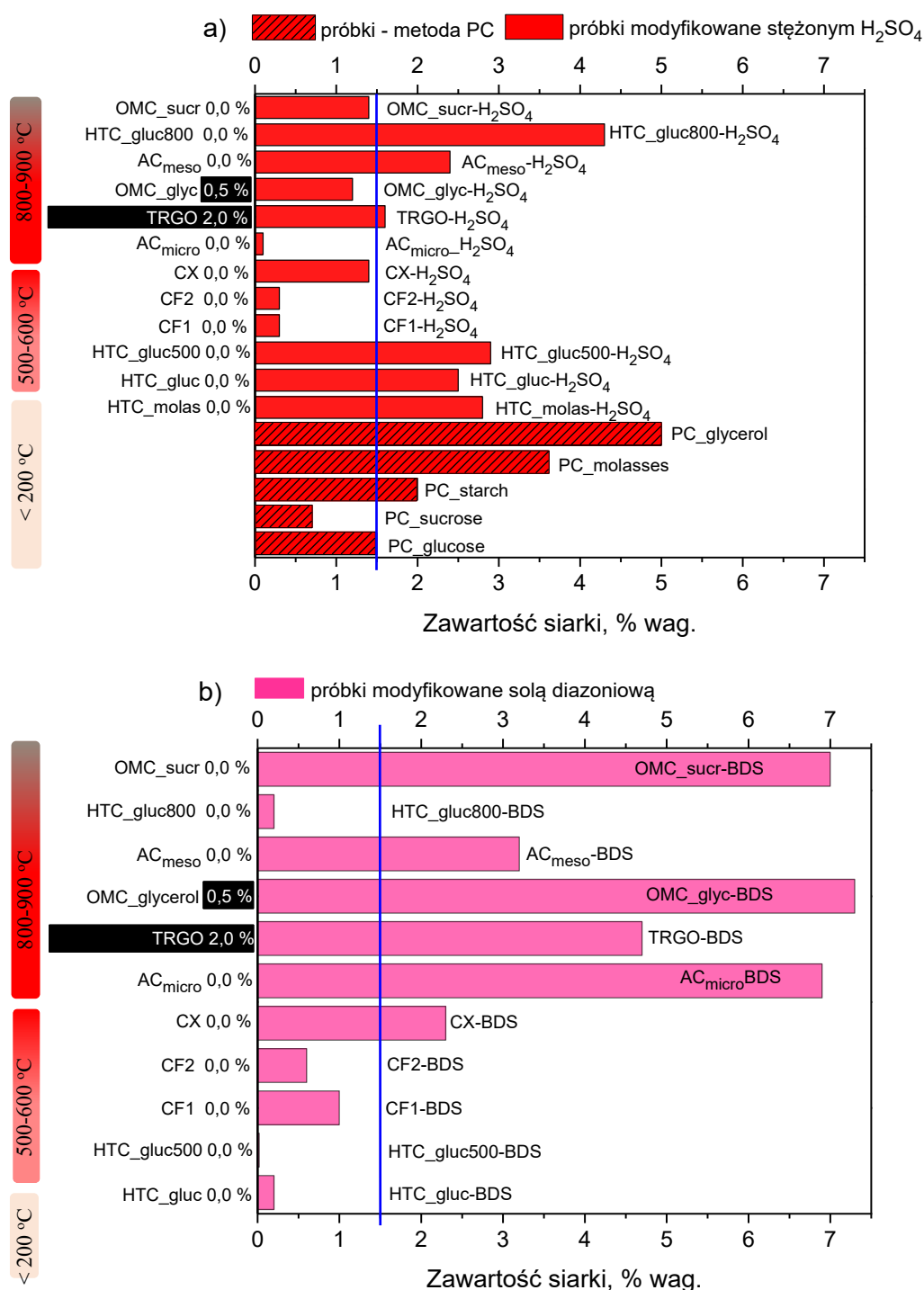
W celu wprowadzenia do struktury materiałów węglowych grup silnie kwasowych, zaproponowałam i zastosowałam modyfikację próbek z użyciem stężonego kwasu siarkowego(VI) (H₂SO₄) oraz soli 4-sulfobenzendiazoniowej (BDS) generowanej *in situ*. Wpływ zastosowanych metod funkcjonalizacji na właściwości fizykochemiczne różnych typów węgla został szczegółowo omówiony w pracach **H1–H10**, natomiast poniżej zaprezentowano syntetyczne zestawienie i omówienie uzyskanych wyników.

Rysunki 3 i 4 przedstawiają częściowe wyniki analizy elementarnej (odpowiednio zawartość siarki oraz tlenu) uzyskane dla próbek węglowych przed i po przeprowadzonych modyfikacjach chemicznych. Próbkę uszeregowano wg rosnącej temperatury preparatyki węgla wyjściowych, zgodnie z ogólną zależnością, że wyższa temperatura sprzyja wzrostowi udziału węgla o hybrydyzacji sp² w strukturze materiału [51].

Jak pokazano na Rysunku 3a, modyfikacja materiałów węglowych z użyciem stężonego kwasu siarkowego(VI) w większości przypadków prowadziła do wprowadzenia znacznych ilości siarki do matrycy węglowej – nawet do poziomu ok. 5 %. Efektywność sulfonowania była jednak silnie uzależniona od typu modyfikowanego materiału, choć nie zaobserwowano jednoznacznych zależności między zawartością siarki a rodzajem modyfikowanego węgla. Możliwe jest jednak odnotowanie pewnych ogólnych spostrzeżeń i sformułowanie wniosków dotyczących podatności poszczególnych typów węgla na funkcjonalizację z użyciem stężonego kwasu siarkowego(VI).

Najmniej podatny na sulfonowanie stężonym kwasem siarkowym(VI) okazał się węgiel AC_{micro}, dla którego po modyfikacji zawartość siarki wynosiła jedynie ok. 0,1 %, oraz włókna węglowe CF1 i CF2 – z zawartością siarki w węglach CF1-H₂SO₄ i CF2-H₂SO₄ na poziomie ok. 0,3 %. Znacznie wyższą funkcjonalizację, na poziomie 1,0–1,5 %, uzyskano z kolei dla modyfikowanych kserożeli węglowych (CX-H₂SO₄) oraz próbek węgla otrzymanych metodą twardego odwzorowania z użyciem sacharozy lub gliceryny jako prekursorów węglowych (tj. OMC_sucr-H₂SO₄ i OMC_glyc-H₂SO₄). Największe ilości siarki (1,5–5,0 %) wprowadzono do struktury węgla powstałych w wyniku częściowej karbonizacji surowca w obecności stężonego H₂SO₄ (metoda PC, próbki PC_glycerol i PC_molasses) oraz modyfikowanych węgla hydrotermalnych (HTC) i ich odmian pirolizowanych (HTC_gluc500, HTC_gluc800). Do grupy materiałów o wysokiej zawartości siarki należał także sulfonowany mezoporowaty węgiel aktywny

(AC_{meso}-H₂SO₄, 2,4 %) oraz termicznie redukowany tlenek grafenu funkcjonalizowany H₂SO₄ (TRGO-H₂SO₄, 1,6 %), choć już sam wyjściowy TRGO zawierał znaczące ilości tego pierwiastka.



Rysunek 3. Zawartość siarki w próbkach modyfikowanych z użyciem: (a) stężonego kwasu siarkowego(VI) oraz (b) soli 4-sulfobenzendiazoniowej; na rysunku przedstawiono także zawartość siarki w materiałach wyjściowych (lewa część wykresu). Próbki uszeregowano według rosnącej temperatury preparatyki węgla wyjściowych (belka boczna); niebieska linia, umieszczona przy wartości 1,5 % wskazuje arbitralnie przyjętą granicę między próbkami o małej i dużej zawartości siarki.

Rysunek 3b przedstawia wyniki analizy zawartości siarki w próbkach węglowych modyfikowanych z użyciem soli 4-sulfobenzendiazonowej (BDS). Wykazano, że sulfonowanie węgli hydrotermalnych (takich jak HTC_glucose), a także ich pirolizowanych odpowiedników (HTC_gluc500 i HTC_gluc800) było nieskuteczne – zawartość siarki w tych próbkach nie przekraczała 0,2 %, a inne parametry, takie jak np. zawartość tlenu (Rysunek 4b), pozostawały zbliżone do wartości obserwowanych dla materiałów wyjściowych. Niepowodzenie funkcjonalizacji przypisano gładkiej, słabo porowatej powierzchni węgla HTC. W literaturze pojawiają się jednak sugestie, że również wysoka zawartość powierzchniowych ugrupowań tlenowych (jak np. w przypadku HTC – ok. 26 %; Rysunek 4b) może w niektórych przypadkach ograniczać skuteczne wiązanie rodników arylowych [52].

Znacznie wyższą podatność na sulfonowanie z użyciem soli 4-sulfobenzendiazonowej wykazywały włókna węglowe (CF1 i CF2), które zawierały 2–3 razy więcej siarki niż próbki modyfikowane stężonym H_2SO_4 (odpowiednio 0,6 % i 1,0 % wobec 0,3 % dla węgla modyfikowanego kwasem). Różnice w zawartości siarki pomiędzy próbkami CF1_BDS i CF2_BDS (1,6-krotna przewaga w przypadku modyfikowanego materiału CF1) przypisano odmiennym parametrom teksturalnym i morfologicznym węgla wyjściowych, w tym większej powierzchni właściwej CF1 (200 m^2/g wobec 82 m^2/g dla CF2) oraz obecności struktur typu *platelet* z eksponowanymi krawędziami płaszczyzn grafenowych, podatnymi na funkcjonalizację (Rysunek 2d oraz praca **H6**). Największe ilości siarki wprowadzono jednak do struktur bardziej rozwiniętych teksturalnie, takich jak kserożele węglowe (CX), węgle aktywne (AC_{micro} i AC_{meso}), termicznie redukowany tlenek grafenu (TRGO) oraz uporządkowane węgle mezoporowate (OMC_sucrose oraz OMC_glycerol) (nawet ~7 % wag. w obu próbkach typu OMC oraz w AC_{micro} , Rysunek 3b).

Dla potwierdzenia wpływu morfologii i porowatości na skuteczność funkcjonalizacji solą 4-sulfobenzendiazonową zaproponowałam syntezę tzw. „pomarszczonych” mezoporowatych sfer węglowych (WOMCS) metodą twardego odwzorowania (jako alternatywę dla „gładkich” węgla serii HTC). Obrazy SEM próbek WOMCS (praca **H3**) ujawniły sferyczne cząstki o rozmiarach 200–700 nm z charakterystycznymi stożkowymi porami. Funkcjonalizacja WOMCS z użyciem BDS była skuteczna – analiza elementarna wykazała 4,3 % wag. siarki w strukturze WOMCS-BDS, co potwierdza ważną rolę tekstury i morfologii węgla w efektywności ich modyfikacji solą benzenodiazoniową. Uzyskane wyniki są spójne z obserwacjami przedstawionymi w pracy (**H10**), w której próbki HTC_molasses, aktywowane chemicznie z użyciem KOH i H_3PO_4 oraz charakteryzujące się rozwiniętą strukturą porowatą, również wykazywały wysoką podatność na wprowadzanie grup sulfonowych w reakcji z BDS (do poziomu ≥ 7 % wag.).

Choć stwierdzono, że morfologia i tekstura węgla wywierają pewien wpływ na skuteczność ich modyfikacji, stopień funkcjonalizacji siarką w obróbce z użyciem stężonego H_2SO_4 oraz BDS zależał przede wszystkim od charakteru matrycy węglowej oraz mechanizmu sulfonowania (odpowiednio elektrofilowe podstawienie wobec mechanizmu rodnikowego) [51].

Zgodnie z doniesieniami literaturowymi materiały o sztywnej, bardziej uporządkowanej strukturze, z wysokim udziałem atomów węgla w hybrydyzacji sp^2 (zwykle rosnącym wraz ze wzrostem temperatury syntezy) oraz mniejszą liczbą defektów [42,53,54], wykazują dużą odporność na działanie stężonego kwasu siarkowego(VI). Dotyczy to w szczególności węgla aktywnych otrzymanych na drodze wysokotemperaturowej aktywacji, np. z użyciem KOH czy $ZnCl_2$ [55,56]. Z kolei węgle hydrotermalne HTC, powstające w niższych temperaturach i charakteryzujące się bardziej amorficzną, zdefektowaną

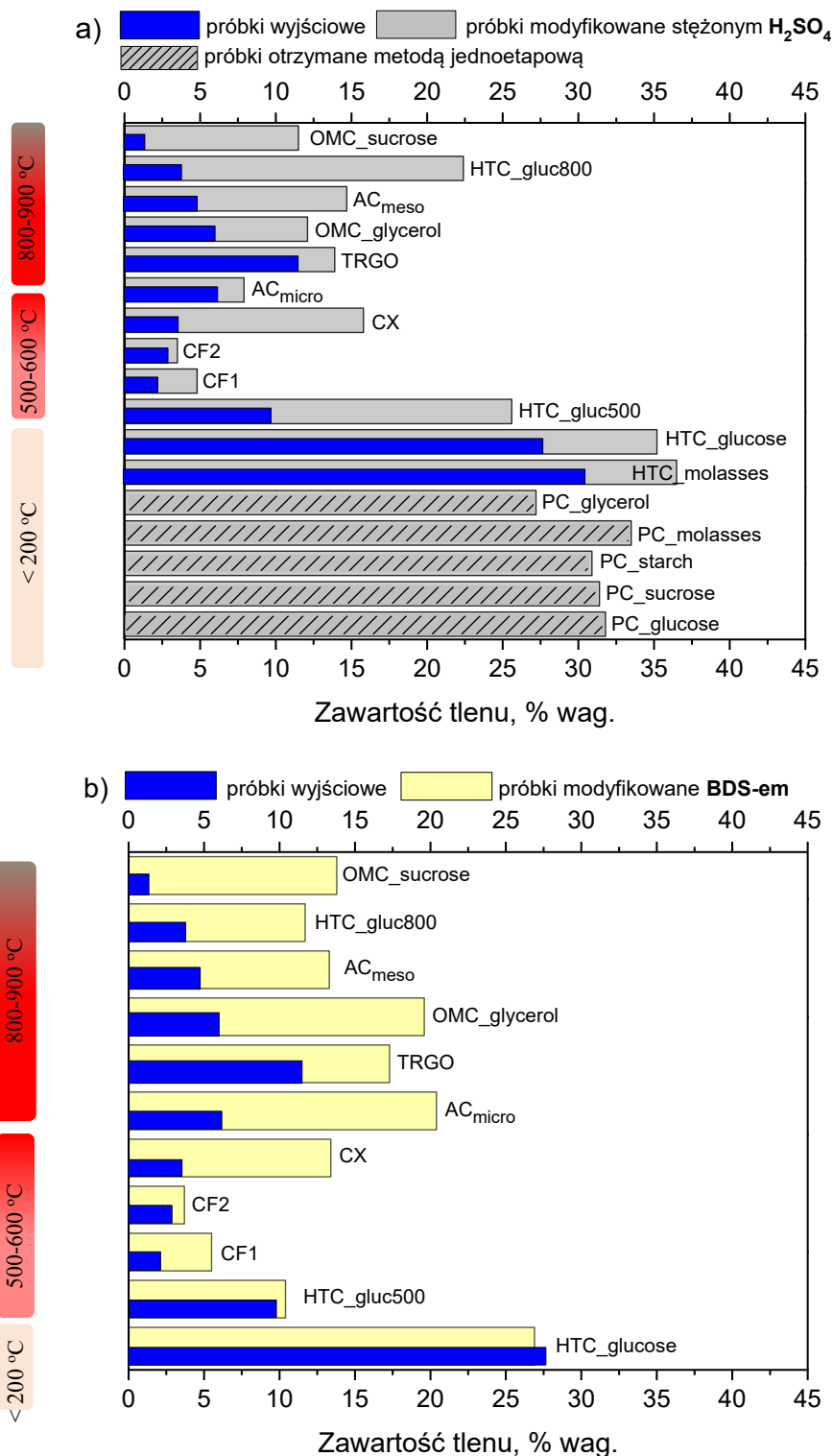
strukturą policykliczną oraz większym udziałem atomów sp^3 względem sp^2 [57], są wobec stężonego kwasu siarkowego(VI) bardziej reaktywne chemicznie i efektywniej ulegają sulfonowaniu tym czynnikiem. Odwrotna zależność obserwowana jest w przypadku modyfikacji z użyciem soli 4-sulfobenzendiazoniowej, tj. węgle zawierające struktury aromatyczne są znacznie bardziej podatne na funkcjonalizację BDS-em niż węgle hydrotermalne.

Wyniki uzyskane w cyklu prac **H1–H10** pozostają w zgodności z powyższymi zależnościami ogólnymi i porządkują, że materiały efektywnie funkcjonalizowane kwasem siarkowym(VI) zazwyczaj wykazują obniżoną reaktywność wobec BDS i odwrotnie. Odstępstwo od tej reguły zaobserwowano dla mezoporowatego węgla aktywnego AC_{meso} , który charakteryzował się wysoką podatnością na modyfikację za pomocą obu metod, co można wiązać z jego „otwartą” morfologią o strukturze płatkowej (Rysunek 2g).

Bezpośrednim efektem funkcjonalizacji węgla z użyciem H_2SO_4 i BDS był wyraźny wzrost zawartości tlenu w materiałach (Rysunki 4a i 4b), związany z wprowadzaniem grup $-SO_3H$ na powierzchnię próbek. Węgłe traktowane stężonym kwasem siarkowym(VI) zazwyczaj wykazywały wyższą zawartość tlenu niż materiały modyfikowane solą 4-sulfobenzendiazoniową, mimo niższego stopnia funkcjonalizacji siarką (Rysunek 3). Zjawisko to przypisano właściwościom utleniającym stężonego H_2SO_4 , prowadzącym do powstawania dodatkowych ugrupowań tlenowych na powierzchni węglowej [58]. Zostało to potwierdzone analizą wysokorozdzielczych widm XPS (C 1s i O 1s), w których dla węgla modyfikowanego stężonym H_2SO_4 zidentyfikowano sygnały odpowiadające grupom fenolowym, karbonylowym/chinonowym, a także karboksylowym (**H3**, **H5**, **H8**). Na podstawie wyników uzyskanych w niniejszych badaniach zawartość tlenu w próbkach węglowych modyfikowanych stężonym kwasem siarkowym(VI) można zatem interpretować jako wypadkową trzech czynników: (i) zawartości tlenu w węglu wyjściowym, zależnej od rodzaju prekursora i warunków preparatyki, (ii) stopnia funkcjonalizacji próbki grupami $-SO_3H$ oraz (iii) podatności matrycy węglowej na utlenianie w warunkach obróbki stężonym H_2SO_4 .

Sz szczególnie wysoką zawartość tlenu (>25 %) wykazywały próbki węglowe otrzymane w prostym, jednoetapowym procesie częściowej karbonizacji (PC) cukrów (mono-, di- i polisacharydów oraz melasy) lub gliceryny w obecności H_2SO_4 – niezależnie od rodzaju prekursora. W grupie materiałów otrzymanych metodą posyntezywej funkcjonalizacji podwyższoną zawartość tlenu (22–35 %) stwierdzono dla węgla hydrotermalnych modyfikowanych kwasem (takich jak $HTC_{gluc-H_2SO_4}$ i $HTC_{molas-H_2SO_4}$), a także dla próbek pirolizowanych, które następnie poddano sulfonowaniu (tj. $HTC_{gluc500-H_2SO_4}$ oraz $HTC_{gluc800-H_2SO_4}$). W grupie węgla traktowanych stężonym kwasem siarkowym(VI) najniższe zawartości tlenu odnotowano natomiast dla włókien węglowych CF1 i CF2 (do ok. 5 %) oraz węgla $AC_{micro-H_2SO_4}$ (zawartość tlenu ok. 8 %).

Generowanie ugrupowań sulfonowych podczas modyfikacji węgla stężonym kwasem siarkowym(VI) oraz BDS-em potwierdzają widma XPS funkcjonalizowanych próbek (reprezentatywne przykłady przedstawiono na Rysunek 5), w których obserwuje się intensywny pik przy energii wiązania ~168 eV, charakterystyczny dla grup $-SO_3H$. Widma tego rodzaju były typowe zarówno dla próbek otrzymanych metodą częściowej karbonizacji (PC) w obecności stężonego kwasu siarkowego(VI), jak i dla wszystkich węgla skutecznie modyfikowanych solą 4-sulfobenzendiazoniową (Rysunek 5a i 5c). W części próbek traktowanych stężonym H_2SO_4 , oprócz grup $-SO_3H$, zidentyfikowano również formy siarki zredukowanej, na co wskazywał dodatkowy niewielki pik przy energii wiązania ok. 164 eV (Rysunek 5b).

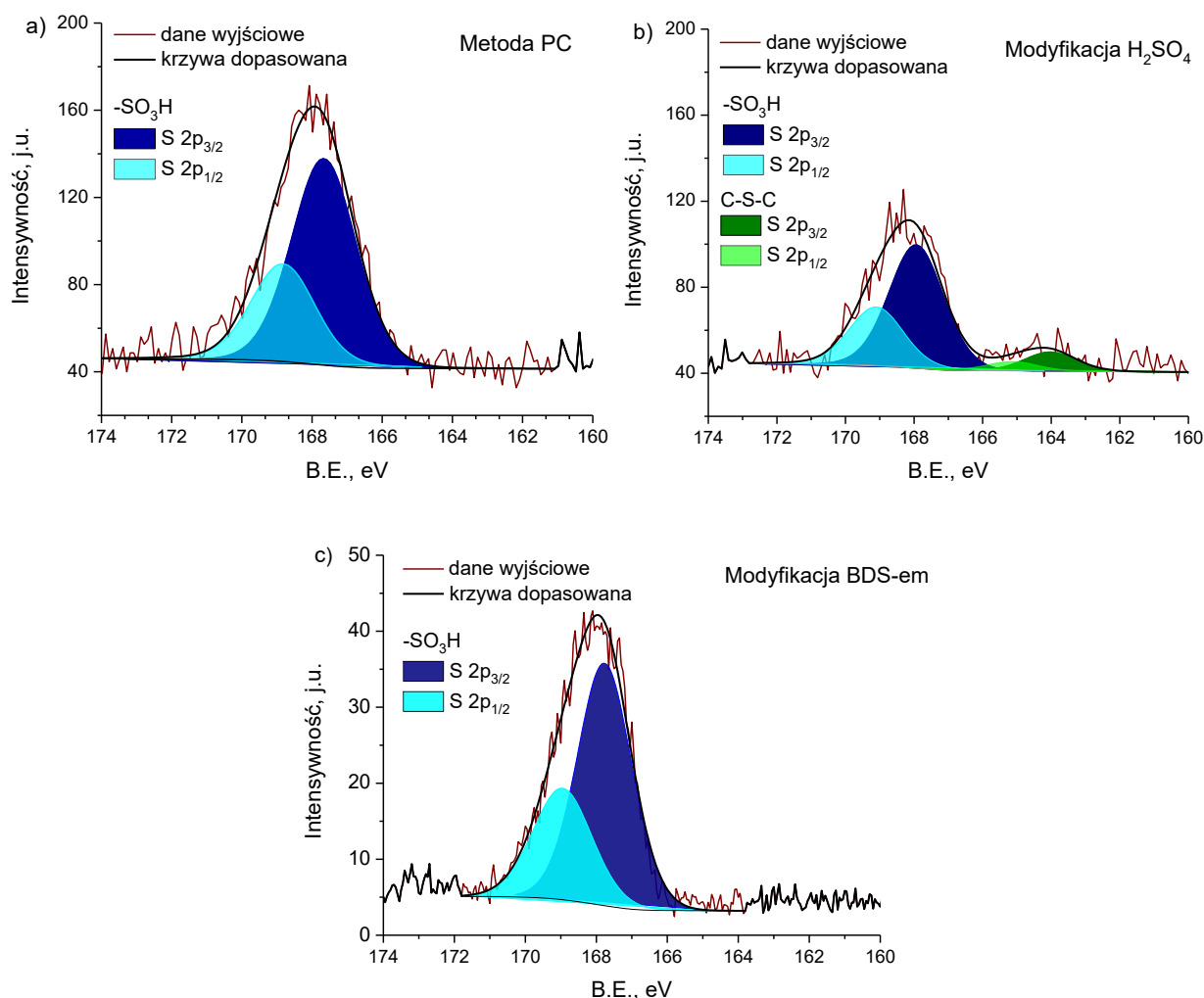


Rysunek 4. Zawartość tlenu w próbkach: (a) modyfikowanych stężonym kwasem siarkowym(VI) oraz (b) modyfikowanych generowaną in situ solą 4-sulfobenzenodiazoniową, z uwzględnieniem zawartości tlenu przed funkcjonalizacją. Próbki uszeregowano wg rosnącej temperatury preparatyki węgla wyjściowych (belka boczna).

Skuteczność funkcjonalizacji materiałów węglowych oceniałam również metodą analizy termogravimetrycznej (TG/DTG), którą w niniejszych badaniach wykorzystano nie tylko do oceny stabilności termicznej próbek (Rysunek 6a), lecz także do poglądowej identyfikacji powierzchniowych

ugrupowań funkcyjnych – podejścia rzadko stosowanego w literaturze. Wnioski z analizy profili DTG (Rysunki 6a i 6b) były zgodne z wynikami analizy elementarnej i XPS, co dodatkowo potwierdza użyteczność zastosowanej przeze mnie metody do charakterystyki chemicznej węgla.

Generalnie, węgle otrzymane metodą częściowej karbonizacji (PC) (Rysunek 6a) charakteryzowały się szerokimi profilami DTG, z wyraźnym ekstremum sygnału w okolicach 225 °C, przypisywanym obecności grup sulfonowych [59], oraz rozległym pasmem w zakresie 230–700 °C, związanym z rozkładem różnorodnych ugrupowań tlenowych [60,61]. Uzyskane w pracy wyniki dowodzą, że częściowa karbonizacja surowców cukrowych (takich jak czyste cukry czy melasa) prowadzi do powstawania materiałów wzbogaconych w siarkę i tlen już w jednym etapie, co jest także zgodne z rezultatami analizy elementarnej przedstawionymi na Rysunkach 3a i 4a.

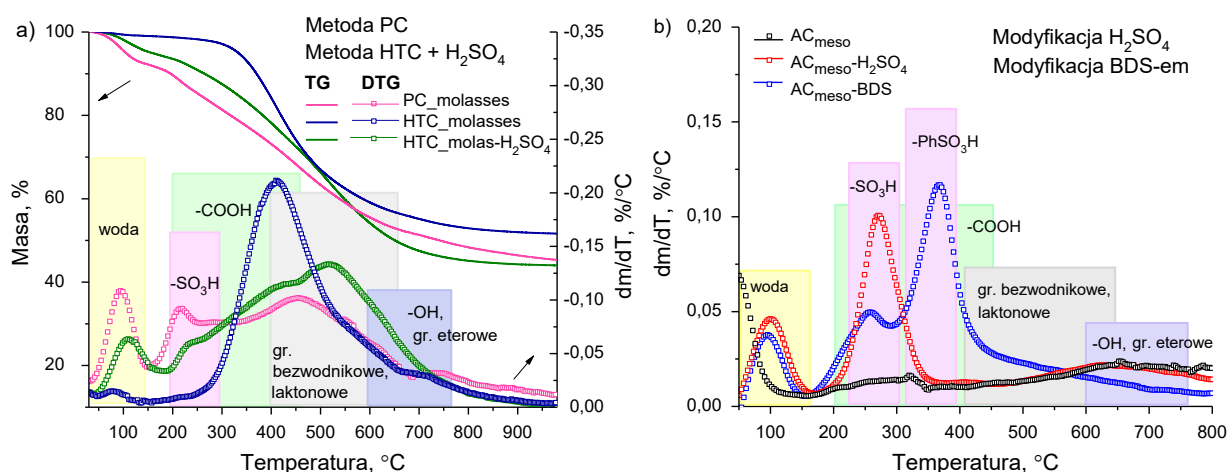


Rysunek 5. Wysokorozdzielcze widma XPS regionu S 2p reprezentatywnych sulfonowanych próbek węglowych otrzymanych różnymi metodami: (a) jednoetapową metodą częściowej karbonizacji (PC) surowca za pomocą stężonego kwasu siarkowego(VI) (próbka PC_molasses), (b) metodą hydrotermalną (HTC), połączoną z dalszą modyfikacją próbki stężonym kwasem siarkowym(VI) (próbka HTC_molas-H₂SO₄) oraz (c) za pomocą klasycznej karbonizacji i dalszej modyfikacji węgla solą 4-sulfobenzenodiazoniową (węgiel AC_{micro}-BDS).

Niemodyfikowane węgle hydrotermalne (np. HTC_molasses, Rysunek 6a) wykazywały intensywny, szeroki sygnał z maksimum ubytku masy (dm/dT) w okolicach 400 °C, odpowiadający rozkładowi grup

karboksylowych i bezwodnikowych o stabilności termicznej do ok. 630 °C, a także niewielkich ilości laktonów (temperatura rozkładu ≤ 650 °C) i fenoli (temperatura rozkładu 600-700 °C) [60,61]. Profil ten potwierdza, że węgle HTC tworzą struktury bogate w tlen. Po modyfikacji kwasem siarkowym(VI) profil próbek HTC ulegał pewnym zmianom, nadal jednak identyfikowano duże ilości grup tlenowych, a dodatkowo pojawiał się niewielki sygnał charakterystyczny dla grup sulfonowych (ok. 225-250 °C) [59].

Również dla innych próbek skutecznie funkcjonalizowanych za pomocą H_2SO_4 i BDS profile DTG ujawniały sygnały rozkładu grup $-SO_3H$ (ok. 250 °C) lub $-PhSO_3H$ (ok. 370 °C) [62,63] (Rysunek 6b). W przypadku węgla efektywnie modyfikowanego solą 4-sulfobenzenodiazoniową główny pik był przesunięty do wyższych temperatur i miał większą intensywność niż w próbkach poddanych działaniu H_2SO_4 . Może to wskazywać odpowiednio na większą stabilność wprowadzonych ugrupowań $-PhSO_3H$ (wynikającą z obecności pierścienia aromatycznego) oraz na bardziej efektywną funkcjonalizację niektórych węgla solą 4-sulfobenzenodiazoniową.



Rysunek 6. Wyniki analizy termogravimetrycznej reprezentatywnych próbek węglowych otrzymanych różnymi metodami: (a) metodą częściowej karbonizacji surowca stężonym kwasem siarkowym(VI) (PC_molasses) oraz metodą hydrotermalną, połączoną z dalszą modyfikacją próbki stężonym kwasem siarkowym(VI) (węgiel HTC_molas- H_2SO_4), (b) za pomocą klasycznej karbonizacji i dalszej modyfikacji z użyciem stężonego kwasu siarkowego(VI) oraz z użyciem wytworzonej in-situ soli 4-sulfobenzenodiazoniowej (węgiel $AC_{meso}-H_2SO_4$ i $AC_{meso}-BDS$). Próbkę wyjściową (HTC_molasses oraz AC_{meso}) uwzględniono jako odnośniki.

Tworzenie ugrupowań o charakterze kwasowym podczas modyfikacji węgla stężonym kwasem siarkowym(VI) oraz solą 4-sulfobenzenodiazoniową wykazałam na podstawie oznaczeń kwasowości całkowitej próbek (A_{tot}), których wyniki zestawiono w Tabelach 2 i 3. Jak pokazano, próbki modyfikowane z użyciem H_2SO_4 zazwyczaj wykazywały wyższą kwasowość całkowitą niż odpowiadające im węgle modyfikowane solą 4-sulfobenzenodiazoniową (np. 1,19 mmol H^+ /g dla próbki CX- H_2SO_4 wobec 0,51 mmol H^+ /g dla CX-BDS, mimo wyższej zawartości siarki w CX-BDS). Ustalono, że wynika to z tworzenia na powierzchni węgla modyfikowanych stężonym kwasem siarkowym(VI) nie tylko grup sulfonowych, lecz także znacznej ilości grup tlenowych o charakterze kwasowym, co dyskutowano wcześniej.

Szczególnie wysokie wartości A_{tot} obserwowano dla próbek biowęgla otrzymanych metodą częściowej karbonizacji surowców cukrowych (cukrów oraz melasy) lub gliceryny w obecności stężonego

kwasu siarkowego(VI) (węgle serii PC, 2,92–3,71 mmol H⁺/g), a także dla węgla hydrotermalnego (HTC) otrzymanego z glukozy i następnie modyfikowanego stężonym H₂SO₄ (6,25 mmol H⁺/g). Znaczną kwasowość wykazywały również materiały HTC poddane obróbce termicznej, a następnie sulfonowane stężonym kwasem siarkowym, takie jak HTC_gluc500-H₂SO₄ i HTC_gluc800-H₂SO₄ (odpowiednio 2,60 i 2,77 mmol H⁺/g). Ustalono, że we wszystkich tych przypadkach kwasowość próbek wynikała z obecności ugrupowań sulfonowych (0,2–1,5 mmol/g), jak również dużej liczby powierzchniowych tlenowych grup kwasowych (ok. 1,4–5,5 mmol/g, Tabela 2), takich jak ugrupowania fenolowe czy karboksylowe (XPS w pracach **H3**, **H5**). Pozostałe węgle modyfikowane H₂SO₄ wykazywały niższe wartości kwasowości całkowitej, w zakresie od 0,20 do ok. 1,87 mmol H⁺/g, zazwyczaj przy mniejszym udziale zarówno tlenowych grup kwasowych, jak i ugrupowań sulfonowych (Tabela 2). Najbardziej odporne na modyfikację stężonym kwasem siarkowym(VI) były włókna węglowe CF1 i CF2, które charakteryzowały się również niewielką ilością wprowadzonej siarki (Rysunek 3a) oraz wysoką odpornością na utlenianie (niska zawartość tlenu, Rysunek 4a).

Tabela 2. Zawartość grup sulfonowych (–SO₃H) i tlenowych ugrupowań kwasowych, a także kwasowość całkowita (A_{tot}) dla próbek węglowych modyfikowanych stężonym kwasem siarkowym(VI) wraz z wartościami A_{tot} odpowiadających im węgli wyjściowych.

Próbka	Tlenowe gr. kwasowe ^a [mmol/g]	–SO ₃ H ^b [mmol/g]	A _{tot} ^c [mmol H ⁺ /g]	A _{tot} ^c próbek wyjściowych [mmol H ⁺ /g]
PC_glucose*	2,95	0,47	3,42	-
PC_sucrose*	2,70	0,22	2,92	-
PC_starch*	2,87	0,62	3,49	-
PC_molasses*	2,81	1,12	3,98	-
PC_glycerol*	2,15	1,56	3,71	-
HTC_molas-H ₂ SO ₄	3,87	0,76	4,63	1,45
HTC_gluc-H ₂ SO ₄	5,53	0,72	6,25	3,27
HTC_gluc500-H ₂ SO ₄	1,70	0,90	2,60	0,02
CF1-H ₂ SO ₄	0,26	0,09	0,35	0,03
CF2-H ₂ SO ₄	0,11	0,09	0,20	0,02
CX-H ₂ SO ₄	0,75	0,44	1,19	0,08
AC _{micro} -H ₂ SO ₄	1,02	0,03	1,05	0,76
TRGO-H ₂ SO ₄	0,69	0,40	1,09	0,83
OMC_glyc-H ₂ SO ₄	1,17	0,37	1,54	0,97
AC _{meso} -H ₂ SO ₄	1,11	0,76	1,87	0,36
HTC_gluc800-H ₂ SO ₄	1,43	1,34	2,77	0,04
OMC_sucr-H ₂ SO ₄	0,97	0,44	1,41	0,59

* jednoetapowa metoda preparatyki; ^a obliczone z różnicy: A_{tot} – (–SO₃H); ^b obliczone na podstawie EA, po uwzględnieniu ilości S w postaci grup sulfonowych (na podstawie XPS); ^c oznaczone metodą miareczkowania potencjometrycznego

Węgłe modyfikowane z użyciem soli 4-sulfobenzenodiazoniowej wykazywały dość niskie kwasowości całkowite, biorąc pod uwagę wysoki stopień funkcjonalizacji siarką (Rysunek 3b) oraz obliczoną teoretyczną zawartość grup sulfonowych (Tabela 3). Dodatkowo zawartość grup –SO₃H zazwyczaj była niższa niż zmierzona wartość A_{tot}. Stwierdzono, że bezpośrednią przyczyną tego zjawiska

jest najprawdopodobniej tworzenie jonów obojniczych (zwitterionów) [64] lub powstawanie na powierzchni węgla wielowarstwy z grupami sulfonowymi o ograniczonej dostępności [65–67].

Podczas modyfikacji materiałów węglowych zaobserwowano również wyraźne zmiany w obrębie ich właściwości teksturalnych. Zarówno sulfonowanie węgla stężonym H_2SO_4 , jak i ich funkcjonalizacja solą 4-sulfobenzenodiazoniową (BDS) zazwyczaj prowadziły do pogorszenia parametrów tekstury próbek, co przejawiało się spadkiem powierzchni właściwej i całkowitej objętości porów (Tabela 1). Efekt ten wynikał z blokowania części porów przez wprowadzone grupy funkcyjne, zwłaszcza te o dużych rozmiarach, takie jak $-\text{PhSO}_3\text{H}$ [68], i jednocześnie stanowił wskaźnik skuteczności funkcjonalizacji. Z tego względu, w próbkach modyfikowanych BDS, zawierających duże grupy $-\text{PhSO}_3\text{H}$ i zazwyczaj większą ilość siarki, spadki te były bardziej wyraźne (np. w serii węgla CX, Tabela 1). W przypadku materiałów o niskim stopniu funkcjonalizacji (np. $\text{AC}_{\text{micro}}-\text{H}_2\text{SO}_4$, Rysunek 2a) obserwowane zmiany parametrów teksturalnych były natomiast niewielkie.

Tabela 3. Zawartość grup sulfonowych ($-\text{SO}_3\text{H}$) i tlenowych ugrupowań kwasowych, a także kwasowość całkowita (A_{tot}) dla próbek węglowych modyfikowanych solą 4-sulfobenzenodiazoniową wraz z wartościami A_{tot} odpowiadających im węgli wyjściowych.

Próbka	Tlenowe gr. kwasowe ^a [mmol/g]	$-\text{SO}_3\text{H}^b$ [mmol/g]	A_{tot}^c [mmol H ⁺ /g]	A_{tot}^c próbek wyjściowych [mmol H ⁺ /g]
HTC_gluc-BDS	3,26	0,06	3,32	3,27
HTC_gluc500-BDS	0,09	0,00	0,09	0,02
CF1-BDS	$-\text{SO}_3\text{H} > A_{\text{tot}}^{\#}$	0,31	0,08	0,03
CF2-BDS	$-\text{SO}_3\text{H} > A_{\text{tot}}^{\#}$	0,19	0,06	0,02
CX-BDS	$-\text{SO}_3\text{H} > A_{\text{tot}}^{\#}$	0,72	0,51	0,08
AC_{micro} -BDS	$-\text{SO}_3\text{H} > A_{\text{tot}}^{\#}$	2,16	2,00	0,76
TRGO-BDS	0,21	1,29	1,50	0,83
OMC_glyc-BDS	$-\text{SO}_3\text{H} > A_{\text{tot}}^{\#}$	2,28	1,34	0,97
AC_{meso} -BDS	$-\text{SO}_3\text{H} > A_{\text{tot}}^{\#}$	1,01	0,44	0,36
HTC_gluc800-BDS	$-\text{SO}_3\text{H} > A_{\text{tot}}^{\#}$	0,06	0,05	0,04
OMC_sucr-BDS	$-\text{SO}_3\text{H} > A_{\text{tot}}^{\#}$	2,18	0,96	0,59

^a obliczone z różnicy: $A_{\text{tot}} - (-\text{SO}_3\text{H})$; ^b obliczone na podstawie EA, po uwzględnieniu ilości S w postaci grup sulfonowych (na podstawie XPS); ^c oznaczone metodą miareczkowania potencjometrycznego; [#] wyniki wskazujące na tworzenie jonów obojniczych lub wielowarstwy z grupami sulfonowymi o ograniczonej dostępności

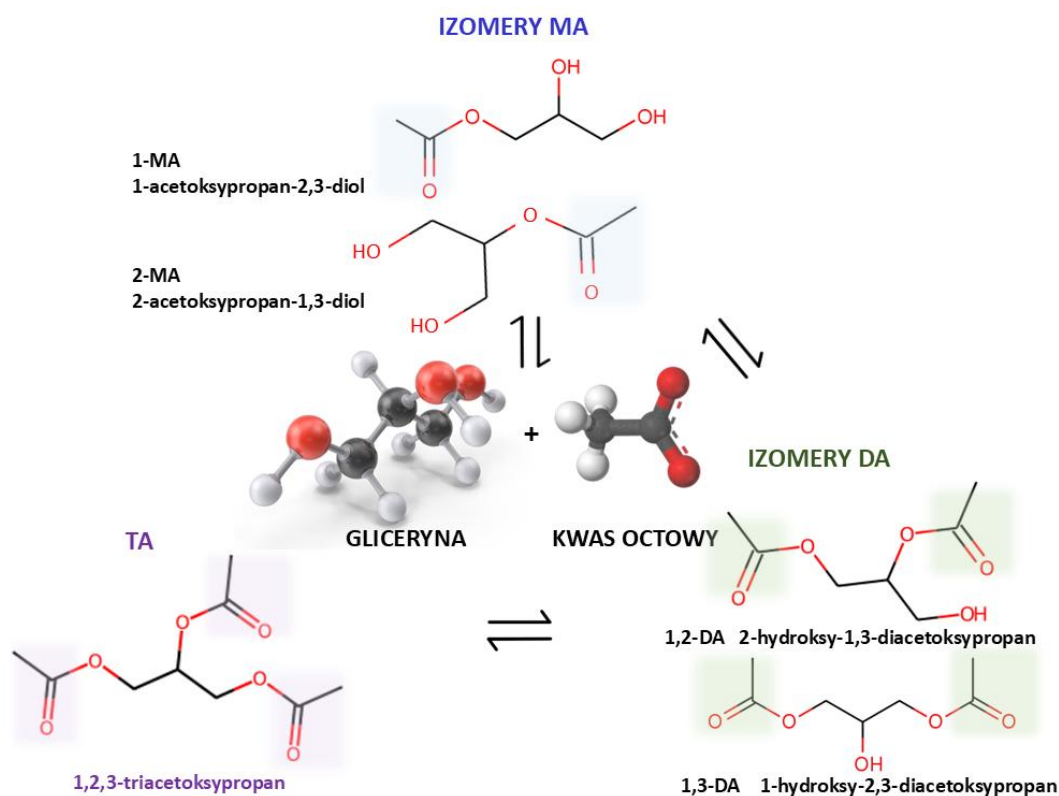
Podsumowując, zastosowanie różnych strategii syntezy pozwoliło mi uzyskać szerokie portfolio wyjściowych materiałów węglowych, zróżnicowanych pod względem parametrów teksturalnych, fizykochemicznych i morfologicznych. Dalsze badania umożliwiły określenie podatności różnych węgla na sulfonowanie oraz dobór odpowiedniego czynnika modyfikującego. Wykazałam, że szczególnie korzystna, pod względem liczby wprowadzonych grup $-\text{SO}_3\text{H}$, a także kosztów i uwarunkowań procesowych, może być funkcjonalizacja węgla solą 4-sulfobenzenodiazoniową (BDS). Była ona wyjątkowo skuteczna w przypadku próbek o rozwiniętej strukturze porowatej otrzymanych w warunkach wysokotemperaturowych. Modyfikacja stężonym kwasem siarkowym(VI) była natomiast preferowana w przypadku materiałów hydrotermalnych, umożliwiając wprowadzenie zarówno grup sulfonowych,

jak i tlenowych grup kwasowych oraz generując wysoką kwasowość całkowitą próbek. Ponadto zaproponowałam jednoetapową, prostą i niskokosztową procedurę otrzymywania silnie kwasowych biowęgli sulfonowanych, opartą na częściowej karbonizacji odnawialnych prekursorów w obecności stężonego H_2SO_4 (takich jak wodne roztwory cukrów czy melasa przemysłowa).

4.4.5. Kluczowe osiągnięcia w zakresie aktywności katalitycznej węgla w wybranych procesach waloryzacji gliceryny

4.4.5.1. Wpływ parametrów procesu na efektywność estryfikacji gliceryny kwasem octowym z udziałem katalizatorów węglowych

Reakcja estryfikacji gliceryny kwasem octowym prowadzi do powstawania mono-, di- i trioctanów gliceryny, spośród których szczególnie pożądane są pochodne di- oraz – przede wszystkim – tripodstawione (DA i TA, Rysunek 7). Ustalenie warunków procesu sprzyjających zwiększeniu udziału DA i TA w produktach reakcji stanowiło jeden z kluczowych celów moich badań, a efekty tych prac opublikowano między innymi w artykułach **H2**, **H6** oraz **H8**.

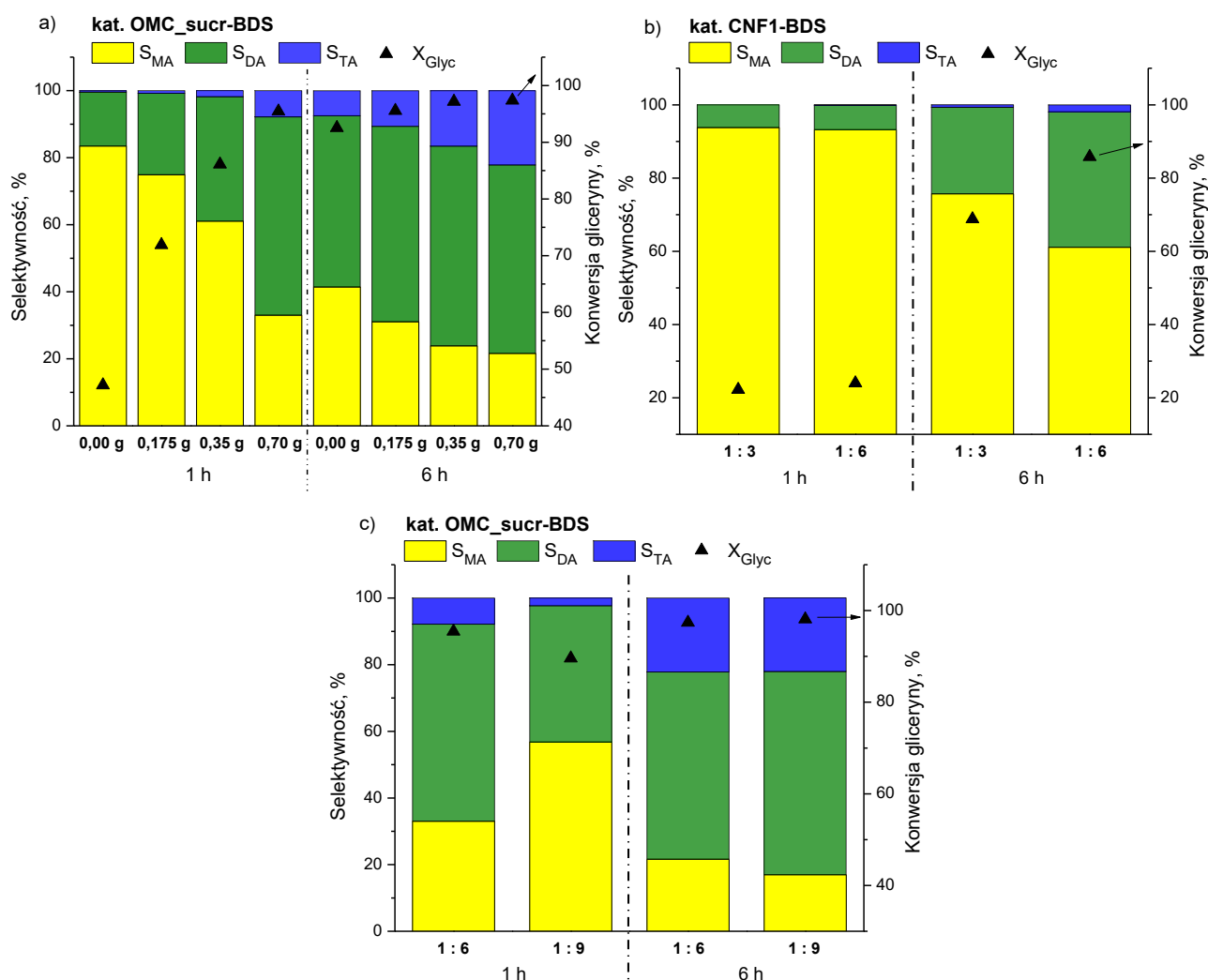


Rysunek 7. Rodzaje produktów powstających w reakcji estryfikacji gliceryny kwasem octowym (mono-, di- oraz trioctany gliceryny – odpowiednio MA, DA oraz TA).

Dla wybranych katalizatorów reakcję estryfikacji gliceryny kwasem octowym prowadzono w różnych warunkach, zmieniając temperaturę (80 i 110 °C), stosunek molowy substratów (1 : 3, 1 : 6 i 1 : 9) oraz naważkę katalizatora (0,175–0,700 g). Uzyskane wyniki jednoznacznie wskazały, że parametry te w istotny sposób wpływają na przebieg procesu i dystrybucję produktów. Na przykład, dla próbki OMC_sucr-BDS (praca **H2**) już w stosunkowo łagodnych warunkach, tj. 80 °C, stosunek molowy gliceryny

do kwasu = 1 : 6, osiągnano wysoką konwersję gliceryny – ok. 80 % po 1 h. Jednak dopiero podwyższenie temperatury do 110 °C znacząco przyspieszało reakcję, umożliwiając uzyskanie ok. 95 % konwersji gliceryny w ciągu 1 h. Wyższa temperatura intensyfikowała ponadto drugi etap procesu – konwersję monoocetanów (MA) do di- i trioctanów gliceryny (DA i TA). W efekcie po 6 h selektywność do TA w temperaturze 110 °C przekraczała 22 %, co stanowiło ponad dwukrotnie wyższą wartość niż obserwowana po tym samym czasie w 80 °C.

Podobny efekt obserwowano przy zwiększaniu naważki katalizatora. Jak pokazano na Rysunku 8a, użycie większej ilości katalizatora prowadziło do wzrostu początkowej konwersji gliceryny (po 1 h), co wynikało z większej liczby dostępnych miejsc aktywnych reakcji. Dla procesu prowadzonego z 0,7 g katalizatora OMC_sucr-BDS w temperaturze 110 °C niemal cała gliceryna ulegała przereagowaniu już po 1 h, a dominującymi produktami były wyżej podstawione estry – DA i TA (selektywność odpowiednio 59 % i 8 %). Dla porównania, przy zastosowaniu połowy naważki katalizatora (0,35 g) konwersja gliceryny wynosiła ok. 85 %, a wśród produktów reakcji przeważały monoocetany (~60 %).



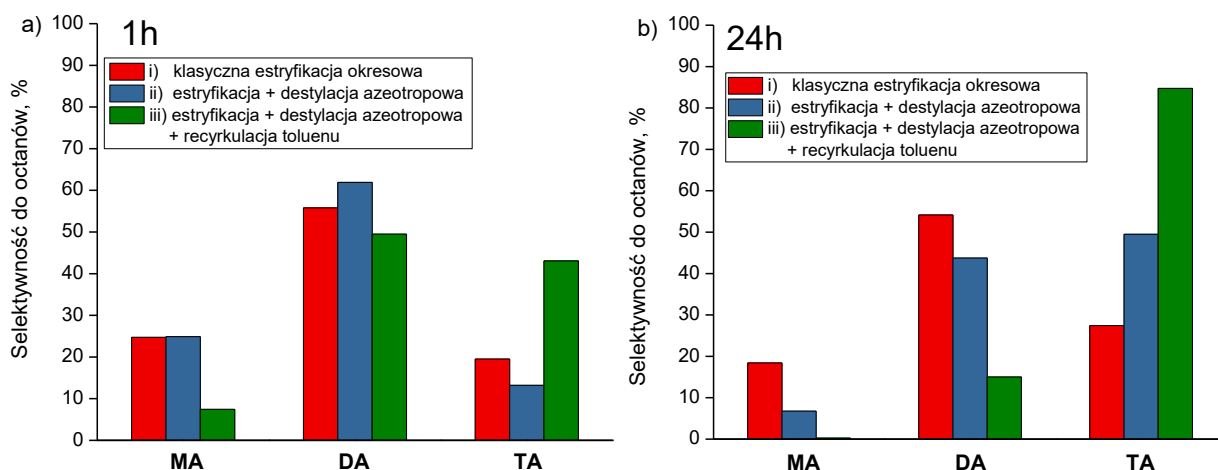
Rysunek 8. Wpływ parametrów reakcji estryfikacji gliceryny kwasem octowym na konwersję gliceryny i selektywności do poszczególnych octanów gliceryny: (a) wpływ ilości katalizatora (warunki procesu: kat. OMC_sucr-BDS, 110 °C, stosunek molowy gliceryna : kwas 1 : 6), (b) i (c) wpływ stosunku molowego gliceryna : kwas (warunki procesu: b – kat. CNF1-BDS, 80 °C, 0,70 g; c – kat. OMC_sucr-BDS, 110 °C, 0,70 g).

Wpływ stosunku molowego substratów na przebieg omawianego procesu był najbardziej widoczny przy zmianie proporcji gliceryna : kwas octowy z 1 : 3 do 1 : 6, co opisano w pracy **H6**. Wyższy udział kwasu nie tylko przyspieszał reakcję, lecz także sprzyjał powstawaniu wyżej podstawionych estrów – DA i TA. Na przykład, przy zmianie stosunku reagentów gliceryna : kwas octowy z 1 : 3 do 1 : 6, po 6 h reakcji konwersja wzrosła z niespełna 69 % do prawie 86 %, a selektywność w kierunku DA + TA zwiększyła się z ok. 23 % do ok. 38 % (Rysunek 8b). Dalsze zwiększenie ilości kwasu octowego do stosunku 1 : 9 (**H2**) nie powodowało już istotnego wzrostu konwersji gliceryny i jedynie nieznacznie zwiększało udział dioctanów po 6 h reakcji (rysunek 8c). Dlatego za najbardziej korzystny uznałam stosunek molowy gliceryny do kwasu octowego równy 1 : 6 – zarówno ze względu na uzyskane wyniki reakcji, jak i względy ekonomiczne.

Na tej podstawie przyjąłam powyższe warunki (temperaturę, ilość katalizatora oraz stosunek molowy reagentów) jako referencyjne w badaniach porównawczych pozostałych próbek katalizatorów.

W kolejnym etapie prac skoncentrowałam się na zwiększeniu wydajności trioctanu gliceryny – najcenniejszej pochodnej estrowej gliceryny – poprzez usuwanie wody z układu reakcyjnego, co zgodnie z regułą przekory i równowagowym charakterem kolejnych etapów estryfikacji ($MA \rightleftharpoons DA \rightleftharpoons TA$) miało prowadzić do przesunięcia równowagi sumarycznej układu w stronę TA. W tym celu zastosowałam destylację azeotropową wody z toluenem (w wariacie klasycznym lub z recyrkulacją toluenu w aparacie Dean–Starka, **H8**). Reakcje realizowano z wykorzystaniem odpowiednio funkcjonalizowanego katalizatora węglowego (AC_{micro} modyfikowanego solą benzenodiazoniową), którego obecność była kluczowa dla uzyskanych efektów.

Rysunek 9 przedstawia porównanie wyników dla trzech wariantów prowadzenia reakcji: i) klasycznej estryfikacji okresowej, ii) estryfikacji z destylacją azeotropową oraz iii) estryfikacji z destylacją azeotropową i recyrkulacją toluenu. Ponieważ konwersja gliceryny we wszystkich przypadkach była niemal całkowita, zaprezentowano jedynie selektywności do poszczególnych produktów, traktując je w tych warunkach jako równoważne z ich wydajnościami.



Rysunek 9. Porównanie wyników selektywności do mono-, di- i trioctanów gliceryny (MA, DA i TA) powstających w reakcji estryfikacji gliceryny kwasem octowym w różnych wariantach prowadzenia procesu ($T = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$, stosunek molowy gliceryny do kwasu 1 : 6, naważka kat. 0,7 g).

Jak pokazano na Rysunku 9a, po 1 h reakcji prowadzonej w wariantach i) oraz ii) profile dystrybucji octanów były podobne: w obu przypadkach w mieszaninie dominowały dioctany gliceryny (selektywność > 50 %), a udział TA wynosił 13–20 %. Różnice między tymi wariantami ujawniały się wraz z postępowaniem reakcji (Rysunek 9b). Zastosowanie destylacji azeotropowej (słupki niebieskie) prowadziło do wzrostu selektywności do TA kosztem MA i DA, podczas gdy w reakcji bez usuwania wody (słupki czerwone) zmiany w czasie były niewielkie i przez cały przebieg procesu dominującym produktem był dioctan gliceryny. Po 24 h reakcji z oddestylowaniem azeotropu woda/toluen mieszanina produktów składała się głównie z DA i TA (selektywności odpowiednio ~44 i 49 %). Zastosowanie destylacji z recyrkulacją toluenu (słupki zielone) pozwoliło jednak osiągnąć porównywalne rezultaty już po 1 h procesu – łączna selektywność do DA i TA przekraczała 92 %, z czego ~45 % stanowił trioctan gliceryny. Przedłużenie czasu reakcji do 24 h spowodowało, że selektywność do MA była już pomijalna (zaledwie 0,26 %), natomiast udział TA wzrósł do 85 % (Rysunek 9b).

Podsumowując, kluczowym wynikiem prac H2 i H6 było określenie przeze mnie optymalnych warunków estryfikacji gliceryny z udziałem opracowanych katalizatorów węglowych, zapewniających wysoką konwersję substratu oraz dużą wydajność DA i TA. W kolejnych badaniach (praca H8) zastosowałam wysoce funkcjonalizowany katalizator węglowy (AC_{micro} modyfikowany solą 4-sulfobenzenodiazoniową) i warunki sprzyjające przesunięciu równowagi reakcji, co pozwoliło uzyskać niemal całkowitą konwersję gliceryny i bardzo wysoką selektywność do di- i trioctanów (~92% po 1 h reakcji), z dominacją produktu TA.

4.4.5.2. Wpływ rodzaju grup funkcyjnych na powierzchni węgla na efektywność procesu estryfikacji gliceryny kwasem octowym

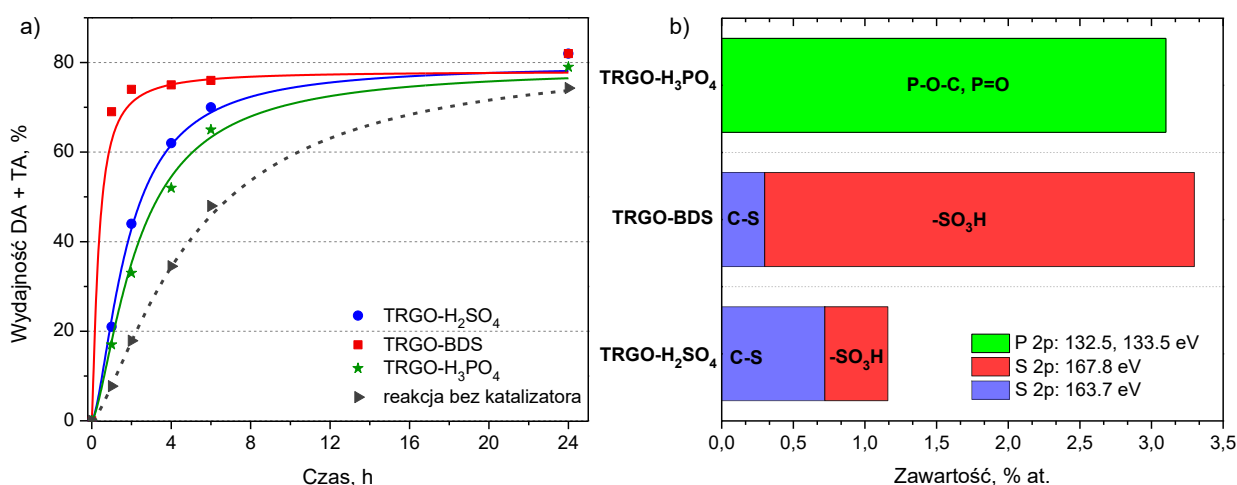
W artykułach **H3** oraz **H7** skoncentrowałam się na analizie wpływ rodzaju powierzchniowych ugrupowań funkcyjnych wprowadzonych do struktury węgla na konwersję gliceryny oraz efektywność tworzenia poszczególnych octanów. W ramach przyjętej przeze mnie koncepcji badań otrzymałam materiały, takie jak termicznie zredukowany tlenek grafenu (TRGO) oraz węgle hydrotermalne (HTC_{glucose}, HTC_{gluc500}), na których powierzchni zakotwiczyłam różne typy ugrupowań funkcyjnych:

- sulfonowe ($-\text{SO}_3\text{H}$), wprowadzone przez modyfikację węgla stężonym kwasem siarkowym(VI) (próbki TRGO- H_2SO_4 oraz HTC_{gluc}- H_2SO_4) lub za pomocą soli 4-benzenodiazoniowej (węgle TRGO-BDS, HTC_{gluc}-BDS oraz HTC_{gluc500}-BDS); artykuły **H3** i **H7**;
- fosforanowe, wprowadzone w procesie aktywacji chemicznej TRGO z wykorzystaniem roztworu kwasu fosforowego(V) jako czynnika impregnującego (próbka TRGO- H_3PO_4 ; praca **H3**);
- tlenowe, wynikające z natury prekursora i utworzone w warunkach preparatyki i/lub powstałe wskutek działania utleniającego stężonego kwasu siarkowego(VI) (próbki HTC_{glucose}, HTC_{gluc500} i ich odpowiedniki modyfikowane H_2SO_4 ; praca **H7**).

Próbki TRGO modyfikowane H_2SO_4 , BDS-em oraz H_3PO_4 testowano w reakcji estryfikacji gliceryny kwasem octowym, prowadzonej w temperaturze 110 °C oraz przy molowym stosunku substratów

gliceryna : kwas octowy 1 : 6 (praca **H3**). Wszystkie badane materiały charakteryzowały się porównywalną kwasowością całkowitą (w zakresie 1,09–1,50 mmol H⁺/g, Tabele 2 i 3), jednak ich aktywność katalityczna była zróżnicowana.

Najlepsze wyniki uzyskano dla próbki TRGO-BDS, skutecznie funkcjonalizowanej grupami –SO₃H. Już po pierwszej godzinie reakcji konwersja gliceryny osiągnęła ~95 %, czyli o ok. 30–40 % więcej niż w przypadku pozostałych katalizatorów (Rysunek 10a). Próbka ta wyróżniała się także profilem wydajności produktów – po pierwszej godzinie reakcji wydajność monoocetanów wynosiła ok. 30 %, natomiast preferowane, wyżej podstawione estry powstawały z sumaryczną wydajnością ok. 60 % (DA ~50%, TA ~10 %). Wysoką aktywność katalizatora TRGO-BDS powiązano z wysoką zawartością siarki w postaci powierzchniowych ugrupowań sulfonowych (Rysunek 10b), których obecność potwierdzono analizą XPS. Próbki TRGO-H₃PO₄ oraz TRGO-H₂SO₄ również katalizowały reakcję, prowadząc do powstawania di- i trioctanów gliceryny (Rysunek 10a), jednak z niższymi wydajnościami. W szczególności próbka TRGO-H₃PO₄ okazała się najmniej aktywna w badanej reakcji, mimo stosunkowo wysokiej zawartości fosforu (ok. 3 % at.), w postaci grup fosforanowych (Rysunek 10b), oraz znacznej kwasowości całkowitej – 1,38 mmol H⁺/g. Stwierdzono, że niższą aktywność katalityczną próbki TRGO-H₃PO₄ należy wiązać z wyraźnie słabszym charakterem kwasowym grup fosforanowych w porównaniu z grupami sulfonowymi (pK_{1a} odpowiednio 2 oraz 0,7) [34]. Na podstawie uzyskanych wyników jednoznacznie zatem wykazałam, że o efektywności katalizatorów węglowych w reakcji estryfikacji gliceryny decydują przede wszystkim rodzaj i liczba obecnych grup kwasowych, a nie wyłącznie wartość kwasowości całkowitej.

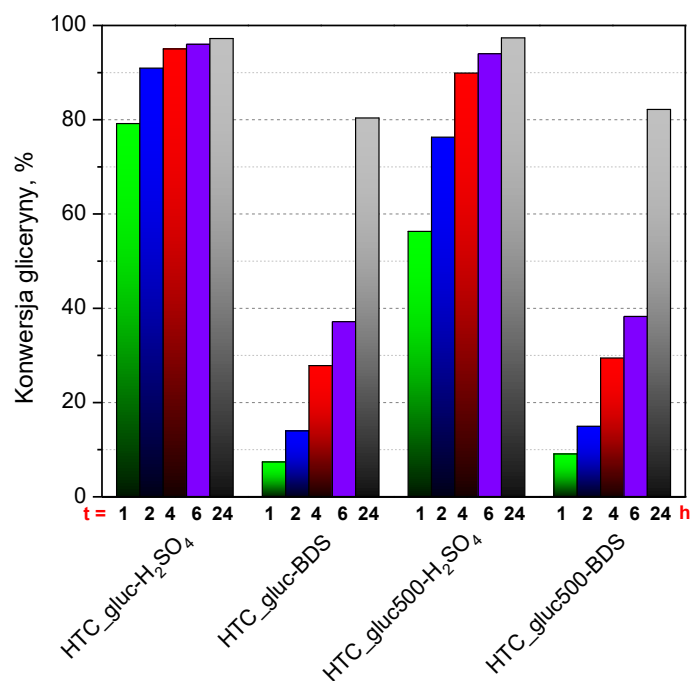


Rysunek 10. (a) właściwości katalityczne modyfikowanych próbek TRGO, wyrażone jako suma wydajności di- i trioctanu gliceryny (DA i TA); (b) ilościowe wyniki dekonwolucji wysokorozdzielczych widm XPS regionów P 2p i S 2p dla termicznie zredukowanego tlenku grafenu (TRGO) modyfikowanego różnymi czynnikami.

Powyższe wnioski potwierdziłam i rozwinęłam w badaniach nad modyfikowanymi węglami hydrotermalnymi HTC (praca **H7**). Uzyskane próbki wykazywały wyraźnie zróżnicowaną aktywność katalityczną (Rysunek 11), zależną od stopnia funkcjonalizacji siarką i obecności grup –SO₃H (Tabele 2 i 3). Węgle modyfikowane solą benzenodiazoniową (HTC_gluc-BDS i HTC_gluc500-BDS) okazały się praktycznie nieaktywne, a uzyskane wyniki były porównywalne z rezultatami otrzymanymi w procesie prowadzonym bez udziału katalizatora. Niska aktywność tych próbek wynikała z braku

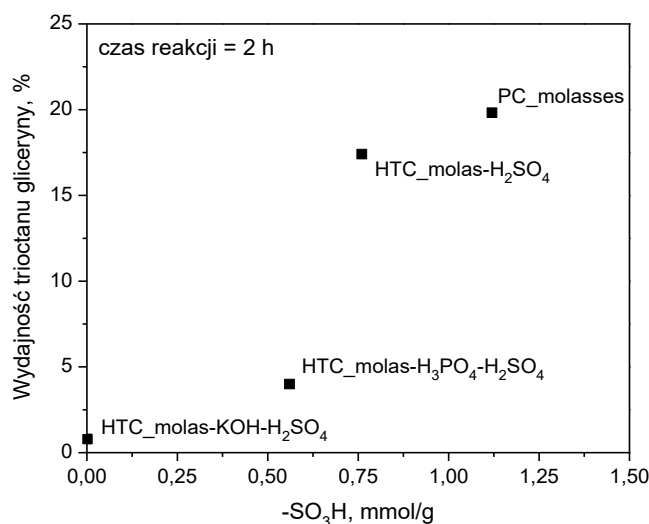
lub bardzo niskiej zawartości grup sulfonowych (Tabela 3). Co istotne, pomimo znaczących różnic w charakterze chemicznym (zawartość tlenu odpowiednio ~26 oraz 10 % wag.; kwasowość całkowita odpowiednio 3,32 oraz 0,09 mmol H⁺/g; Rysunek 4b, Tabela 3), obie próbki dawały zbliżone rezultaty katalityczne. Wyniki te jednoznacznie wskazują, że słabo i umiarkowanie kwasowe tlenowe grupy funkcyjne, nawet występujące w dużych ilościach (jak w przypadku HTC_gluc-BDS), nie stanowią aktywnych centrów katalitycznych reakcji estryfikacji gliceryny.

Z drugiej strony, węgle hydrotermalne HTC modyfikowane stężonym kwasem siarkowym(VI) wykazywały wysoką aktywność katalityczną w procesie estryfikacji gliceryny kwasem octowym (Rysunek 11), co potwierdza kluczową rolę wprowadzonych grup –SO₃H jako centrów aktywnych reakcji. Interesujące jest jednak porównanie dwóch próbek: HTC_gluc-H₂SO₄ oraz HTC_gluc500-H₂SO₄. Pierwsza z nich pozwalała osiągać wyższą konwersję gliceryny w krótszych czasach reakcji, mimo że zawierała nieco mniej grup sulfonowych (0,72 wobec 0,90 mmol/g; Tabela 2). Różnicę tę wyjaśnia analiza kwasowości całkowitej próbek (Tabela 2), a mianowicie HTC_gluc-H₂SO₄ charakteryzowała się istotnie wyższą wartością A_{tot} w porównaniu z HTC_gluc500-H₂SO₄ (6,25 wobec 2,60 mmol H⁺/g). Analiza wysokorozdzielczych widm regionu C 1s (praca H7) wskazała, że silny efekt katalityczny próbki HTC_gluc-H₂SO₄ związany był nie tylko z obecnością grup sulfonowych, lecz także z wysoką zawartością powierzchniowych ugrupowań tlenowych o charakterze kwasowym (hydroksylowych/fenolowych i karboksylowych). Otrzymane rezultaty pozwoliły mi zatem wyciągnąć wniosek, że choć same tlenowe grupy kwasowe nie są w stanie katalizować estryfikacji gliceryny do octanów (np. HTC_gluc-BDS), ich współobecność z ugrupowaniami –SO₃H sprzyja efektywnemu przebiegowi reakcji, prawdopodobnie poprzez ułatwienie adsorpcji substratów oraz zwiększenie dostępności centrów sulfonowych.



Rysunek 11. Zależność konwersji gliceryny od czasu reakcji dla estryfikacji gliceryny kwasem octowym prowadzonej z udziałem węgli hydrotermalnych HTC_glucose i HTC_gluc500 modyfikowanych stężonym kwasem siarkowym(VI) lub solą 4-sulfobenzenodiazoniową (BDS).

Ponieważ grupy sulfonowe na powierzchni węgla zostały jednoznacznie zidentyfikowane jako centra aktywne reakcji, determinujące szybkość konwersji gliceryny oraz powstawania produktów estrowych, kolejne badania skoncentrowałam na ustaleniu zależności między ich ilością a wydajnością di- i trioctanu gliceryny. Przykładowo, w pracy **H10**, dotyczącej węgla hydrotermalnych z melasy, wykazano wyraźną korelację między zawartością grup $-SO_3H$ a wydajnością trioctanu gliceryny (Rysunek 12); stwierdzono, że im większa liczba grup sulfonowych na powierzchni węglowej, tym wyższa wydajność powstającego TA. Potwierdziłam tym samym kluczową rolę grup sulfonowych w przekształcaniu gliceryny oraz jednopodstawionych octanów w wartościowe, wyżej podstawione produkty, mniej uprzywilejowane termodynamicznie ze względu na zawady steryczne. Podobne zależności wydajności DA i/lub TA od zawartości grup $-SO_3H$ obserwowano także w badaniach innych materiałów węglowych, tj. modyfikowanych nanowłókien węglowych otrzymanych z etylenu (**H6**), węgla otrzymanych metodą częściowej karbonizacji cukrów lub gliceryny (**H4**) oraz modyfikowanych węgla aktywnych (**H8**). Zbieżność tych obserwacji z wynikami uzyskanymi w pozostałych pracach cyklu wskazuje, że zależność ta ma charakter ogólny i nie jest ograniczona do pojedynczego układu katalitycznego.



Rysunek 12. Zależność wydajności trioctanu gliceryny (TA) od zawartości grup $-SO_3H$ dla węgla hydrotermalnych otrzymanych z melasy i modyfikowanych stężonym kwasem siarkowym(VI) (seria HTC_molas) oraz próbki preparowanej z melasy metodą częściowej karbonizacji z użyciem kwasu siarkowego(VI) (PC_molasses).

Reasumując, zasadniczym osiągnięciem prac H3 i H7 było określenie znaczenia powierzchniowych grup sulfonowych na węglach dla przebiegu estryfikacji gliceryny kwasem octowym oraz określenie synergicznej roli ugrupowań tlenowych. Ponadto wykazałam, że grupy fosforanowe również mogą katalizować estryfikację, choć w znacznie mniejszym stopniu niż ugrupowania $-SO_3H$. Istotnym wynikiem badań było także ustalenie wyraźnej zależności między zawartością grup sulfonowych a wydajnością trioctanu gliceryny, co potwierdza decydującą rolę tych struktur w formowaniu wyżej podstawionych produktów.

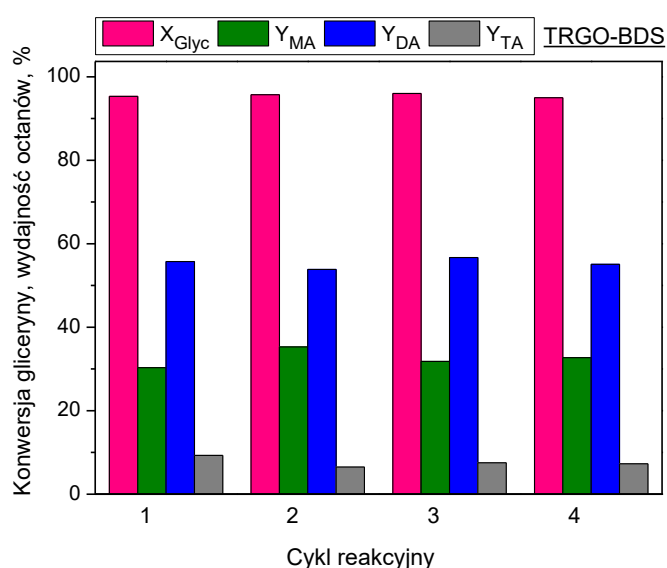
4.4.5.3. Stabilność katalizatorów węglowych w kolejnych cyklach estryfikacji gliceryny kwasem octowym

Testy ponownego użycia katalizatora są kluczowe dla oceny jego praktycznej wartości, ponieważ pozwalają określić jego odporność na dezaktywację i zdolność do utrzymania aktywności w kolejnych

cyklach reakcji. Jest to szczególnie istotne z punktu widzenia potencjalnego wdrożenia i zastosowań przemysłowych.

Badania ponownego użycia przeprowadziłam dla wyselekcjonowanych przedstawicieli niemal wszystkich grup próbek otrzymanych w ramach niniejszego cyklu. Ogólnie, materiały modyfikowane solą 4-sulfobenzenodiazoniową (BDS) wykazywały większą stabilność katalityczną niż węgle funkcjonalizowane stężonym kwasem siarkowym(VI) (H1). Może to wynikać z tworzenia trwałych wiązań C–C pomiędzy powierzchnią węgla a fragmentami arylosulfonowymi $-\text{Ph}-\text{SO}_3\text{H}$, w przeciwieństwie do częściowo jonowo lub słabo kowalencyjnie związanych form siarki powstających podczas sulfonowania H_2SO_4 .

Na Rysunku 13 przedstawiono rezultaty uzyskane w kolejnych cyklach reakcyjnych dla wybranego katalizatora modyfikowanego solą 4-sulfobenzenodiazoniową (TRGO-BDS; H7).

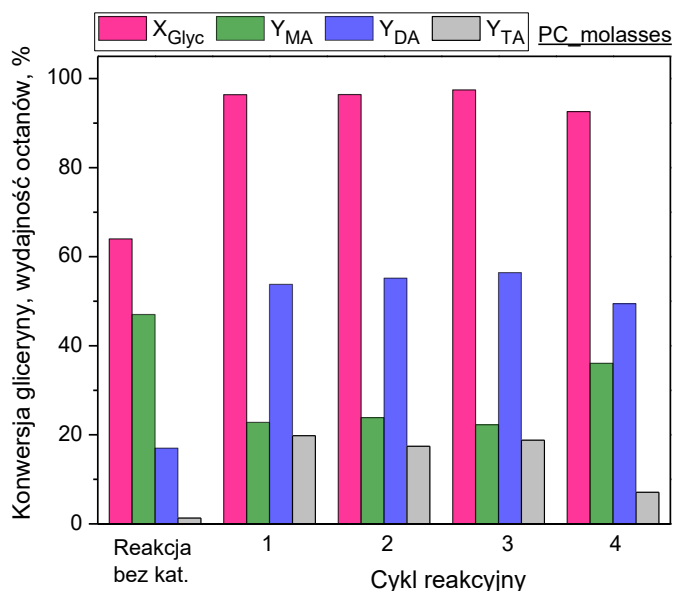


Rysunek 13. Konwersja gliceryny i wydajności octanów gliceryny w kolejnych cyklach reakcyjnych (po 1 h) dla estryfikacji gliceryny kwasem octowym katalizowanej przez TRGO-BDS.

Jak pokazano, katalizator zachowywał wysoką aktywność katalityczną w kolejnych cyklach, pozwalając osiągnąć konwersję gliceryny na poziomie ~95 % już po 1 h reakcji. Wydajności pożądaných produktów, tj. DA i TA, pozostawały stabilne (ok. 60–63 %) i zbliżone do wartości z pierwszego cyklu, co wskazuje na tylko niewielkie wymywanie centrów aktywnych. Podobną stabilność aktywności wykazywały także inne próbki modyfikowane solą 4-sulfobenzenodiazoniową. Przykładowo, mikroporowaty węgiel aktywny $\text{AC}_{\text{micro}}\text{-BDS}$ (praca H9) utrzymywał wysoką aktywność katalityczną w kolejnych jednogodzinnych cyklach bez wyraźnej dezaktywacji. Analiza elementarna oraz pomiary kwasowości całkowitej wykonane dla tej próbki potwierdziły jedynie niewielkie wymywanie grup $-\text{SO}_3\text{H}$ (ich zawartość spadła z 2,3 do 1,9 mmol/g po czterech cyklach, tj. o 17,4 %).

Wysoką stabilność katalityczną wykazywały również węgle otrzymane metodą częściowej karbonizacji surowców z użyciem stężonego kwasu siarkowego(VI) (prace H5 i H10). Przykładowo, katalizator otrzymany z melasy (PC_molasses) zachowywał aktywność do trzeciego cyklu bez istotnych zmian w konwersji gliceryny i w wydajnościach poszczególnych produktów (Rysunek 14). We wszystkich tych przypadkach konwersja gliceryny przekraczała 95 %, a głównymi produktami reakcji były dioctany (ok. 50 %) oraz trioctan gliceryny (16–19 %). Dopiero w czwartym cyklu odnotowano zmniejszenie

wydajności TA, która jednak ciągle pozostawała znacząco wyższa niż w reakcji kontrolnej. Obserwowane zmniejszenie aktywności katalitycznej powiązано z jedynie częściowym wymywaniem grup sulfonowych, co potwierdził spadek zawartości siarki z 3,6 % (dla węgla przed reakcją) do 2,6 % po czterech cyklach, tj. o ok. 28 %.



Rysunek 14. Konwersja gliceryny i wydajności octanów gliceryny w kolejnych cyklach reakcyjnych (po 2 h) dla estryfikacji gliceryny kwasem octowym katalizowanej PC_molasses. Dla porównania zaprezentowano także wyniki otrzymane w procesie bez udziału katalizatora po tym samym czasie.

Podsumowując, na podstawie przeprowadzonych badań wykazałam, że najlepsze opracowane przeze mnie katalizatory węglowe charakteryzowały się wysoką aktywnością i dobrą stabilnością w kolejnych cyklach estryfikacji gliceryny kwasem octowym, co potwierdza ich wysoki potencjał do zastosowań praktycznych. Szczególnie korzystne właściwości wykazywały materiały modyfikowane solą 4-sulfobenzenodiazoniową (BDS) oraz katalizatory otrzymane metodą częściowej karbonizacji (PC), które zachowywały wysoką aktywność i selektywność nawet po kilku cyklach reakcji. Natomiast węgle poddane klasycznemu sulfonowaniu stężonym H_2SO_4 były bardziej podatne na wymywanie grup $-SO_3H$ i szybszą dezaktywację.

4.4.5.4. Porównanie aktywności katalitycznej próbek węglowych z wynikami literaturowymi dla reakcji estryfikacji gliceryny kwasem octowym

Tabela 4 przedstawia porównanie wyników reakcji estryfikacji gliceryny kwasem octowym uzyskanych dla najbardziej efektywnych katalizatorów opracowanych w ramach niniejszego cyklu badań z rezultatami opisanymi w literaturze.

Analiza zestawionych danych wskazuje, że katalizatory TRGO-BDS, AC_{micro}-BDS(us) oraz PC_molasses charakteryzują się szczególnie korzystnymi właściwościami katalitycznymi w badanym procesie. Wszystkie badane układy zapewniały niemal całkowitą konwersję gliceryny, a jednocześnie umożliwiały uzyskanie znaczących ilości pożądaných produktów – dioctanów (DA) oraz trioctanu gliceryny (TA). Przykładowo, katalizator TRGO-BDS pozwalał osiągnąć ~96 % konwersję gliceryny

i selektywności do DA i TA wynoszące odpowiednio 59,5 % oraz 20 %, przewyższając tym samym efektywność wielu znanych katalizatorów, m.in. sulfonowanego węgla C_{WC-653} (selektywność do TA < 13 %). Jeszcze lepsze rezultaty uzyskano dla katalizatora AC_{micro}-BDS(us), który zapewniał niemal całkowitą konwersję gliceryny (~100 %) oraz bardzo wysokie selektywności do DA i TA (50 % i 42 %) w krótkim czasie reakcji (1 h).

Tabela 4. Zestawienie aktywności katalitycznej najlepszych próbek węglowych z cyklu **H1–H10**, testowanych w estryfikacji gliceryny kwasem octowym, z danymi literaturowymi dla wybranych katalizatorów.

Rodzaj katalizatora	Konwersja gliceryny	Selektywność do DA i TA	Warunki reakcji	Odnosnik
C _{WC-653} (węgiel z bazi wierzbowych sulfonowany w temp. 653 K (380 °C))	X _{Glyc} = 98,4 %	S _{TA} = 12,7 %, S _{DA} = 54,5 %	Glyc : AA = 1 : 5, kat. = 5 % wag., T = 120 °C, t = 2 h	[25]
OMSC (sulfonowany węgiel mezoporowaty z łupin orzecha palmowego)	X _{Glyc} ~ 97 %	S _{TA} = 66,5 %, S _{DA} = 27,8 %	Glyc : AA = 1 : 10,4, kat. = 11 % wag., T = 126 °C, t = 3 h	[69]
PC-Glyc (węgiel z gliceryny otrzymany metodą PC z użyciem kwasu siarkowego(VI))	X _{Glyc} = 100 %	S _{TA} = 11 %, S _{DA} = 67 %	Glyc : AA = 1 : 4, kat. = 5 % wag., T = 115 °C, t = 1 h	[70]
PC-Glyc (węgiel z gliceryny otrzymany metodą PC z użyciem kwasu siarkowego(VI))	X _{Glyc} = 100 %	S _{TA} = 100 %	Glyc : AA = 1 : 4, kat. = 5 % wag., T = 115 °C, t = 1 h (I etap) + AAnh (Glyc : AAnh = 1 : 1), t = 0,5 h (II etap)	[70]
APC-F (sulfonowany węgiel aktywny z gliceryny; aktywacja z KOH)	X _{Glyc} = 99 %	S _{TA} = 16,5 %, S _{DA} = 54 %	Glyc(z procesu otrzymywania biodiesla) : AA = 1 : 6, kat. = 25 % wag., T = 120 °C, reaktor ciśnieniowy, t = 4 h	[71]
TAC-673 (sulfonowany węgiel z sacharozy; metoda odwzorowania, karbonizacja w 673 K (400 °C))	X _{Glyc} = 99 %	S _{TA} = 50 %	Gly : AA = 1 : 9, kat. = 5 % wag., T = 180 °C, t = 4 h	[72]
Sulf-SBA-15 (sulfonowana mezoporowata krzemionka)	X _{Glyc} = 100 %,	S _{TA} = ~10 %, S _{DA} = 53 %	Glyc : AA = 1 : 6, kat. = 4 % wag., T = 120 °C, t = 6 h	[24]

Rodzaj katalizatora	Konwersja gliceryny	Selektywność do DA i TA	Warunki reakcji	Oдноśnik
CsPWA (fosforowolframian cezu)	$X_{\text{Glyc}} = \sim 98 \%$	$S_{\text{TA}} = 16 \%$, $S_{\text{DA}} = 59 \%$	Glyc : AA = 1 : 8, kat. = 7 % wag., T = 85 °C, t = 2 h	[73]
STA-ZrO ₂ -MCM-41 (kwas krzemowolframowy i tlenek cyrkonu(IV) na mezoporowatej krzemionce)	$X_{\text{Glyc}} = \sim 86 \%$	$S_{\text{TA}} = 4 \%$, $S_{\text{DA}} = 38 \%$	Glyc : AA = 1 : 6, kat. = 0,9 % wag. (w stosunku do masy całej mieszaniny), T = 105 °C, t = 245 min.	[23]
2M SO ₄ ²⁻ /γ-Al ₂ O ₃ (sulfonowany tlenek glinu)	$X_{\text{Glyc}} = \sim 97 \%$	$S_{\text{TA}} = 23 \%$, $S_{\text{DA}} = 50 \%$	Glyc : AA = 1 : 9 (całkowita objętość = 30 cm ³), kat. = 0,25 g, T = 110 °C, t = 5 h	[16]
Amberlyst-15	$X_{\text{Glyc}} = 100 \%$,	$S_{\text{TA}} = \sim 73 \%$, $S_{\text{DA}} = \sim 27 \%$	Gly : AA = 1 : 9, kat. = 1.76 % wag., T = 115 °C, t = 3 h	[74]
TRGO-BDS	$X_{\text{Glyc}} = 96 \%$,	$S_{\text{TA}} = 20 \%$, $S_{\text{DA}} = 59,5 \%$	Glyc : AA = 1 : 6, kat. = 5 % wag., T = 110 °C, t = 2 h	H7
AC _{micro} -BDS(us)	$X_{\text{Glyc}} \sim 100 \%$	$S_{\text{TA}} = 42 \%$, $S_{\text{DA}} = 50 \%$,	Glyc : AA = 1 : 6, kat. = 9 % wag., T = 110 °C, toluen + aparat Dean Starka, t = 1 h	H9
PC_molasses	$X_{\text{Glyc}} = \sim 97 \%$	$S_{\text{TA}} = 21 \%$, $S_{\text{DA}} = 55 \%$	Glyc : AA = 1 : 6, kat. = 9 % wag., T = 110 °C, t = 2 h	H10

AA – kwas octowy; AAnh – bezwodnik octowy; Glyc – gliceryna; X_{Glyc} – konwersja gliceryny; S_{DA} – selektywność do dioctanów gliceryny; S_{TA} – selektywność do trioctanu gliceryny

Na uwagę zasługiwał również katalizator PC_molasses, który łączył wysoką aktywność katalityczną z aspektem zrównoważonego rozwoju, gdyż został otrzymany z melasy – taniego, odpadowego surowca pochodzenia przemysłowego. Uzyskane dla tej próbki wyniki (97 % konwersja gliceryny, selektywność 55 % do DA i 21 % do TA) wskazywały, że możliwe jest zarówno efektywne wykorzystanie surowców odnawialnych w syntezie katalizatorów, jak i prowadzenie procesu estryfikacji w łagodniejszych warunkach niż w przypadku wielu układów opisanych w literaturze. Dla porównania, katalizator TAC-673 wymagał 180 °C i dużego nadmiaru kwasu octowego, aby osiągnąć 50 % selektywność do TA, a sulfonowany węgiel z gliceryny (PC-Glyc) dawał 100 % selektywność do TA, lecz tylko w obecności bezwodnika octowego – reagenta objętego ograniczeniami prawnymi (jako prekursor substancji psychoaktywnych). Na tym tle opracowane przez mnie katalizatory TRGO-BDS, AC_{micro}-BDS(us) oraz PC_molasses należy uznać za szczególnie perspektywiczne, gdyż łączą wysoką aktywność z możliwością prowadzenia reakcji w warunkach prostszych, bezpieczniejszych i mniej wymagających energetycznie.

Reasumując, najlepsze katalizatory opracowane przeze mnie w ramach prac włączonych do cyklu habilitacyjnego H1–H10 stanowią obiecujące materiały dla procesu acetylacji gliceryny. Charakteryzują się one:

- i) **wysoką aktywnością katalityczną, przejawiającą się niemal całkowitą konwersją gliceryny;**
- ii) **wysokimi selektywnościami w kierunku di- i trioctanów;**
- iii) **możliwością otrzymywania z odnawialnych i tanich surowców.**

Porównanie z literaturą potwierdza ich konkurencyjność wobec wielu opisanych układów, a uzyskane wyniki wskazują na duży potencjał wdrożeniowy w praktyce przemysłowej.

4.4.5.5. Porównanie estryfikacji i transestryfikacji gliceryny do octanów gliceryny na katalizatorach węglowych

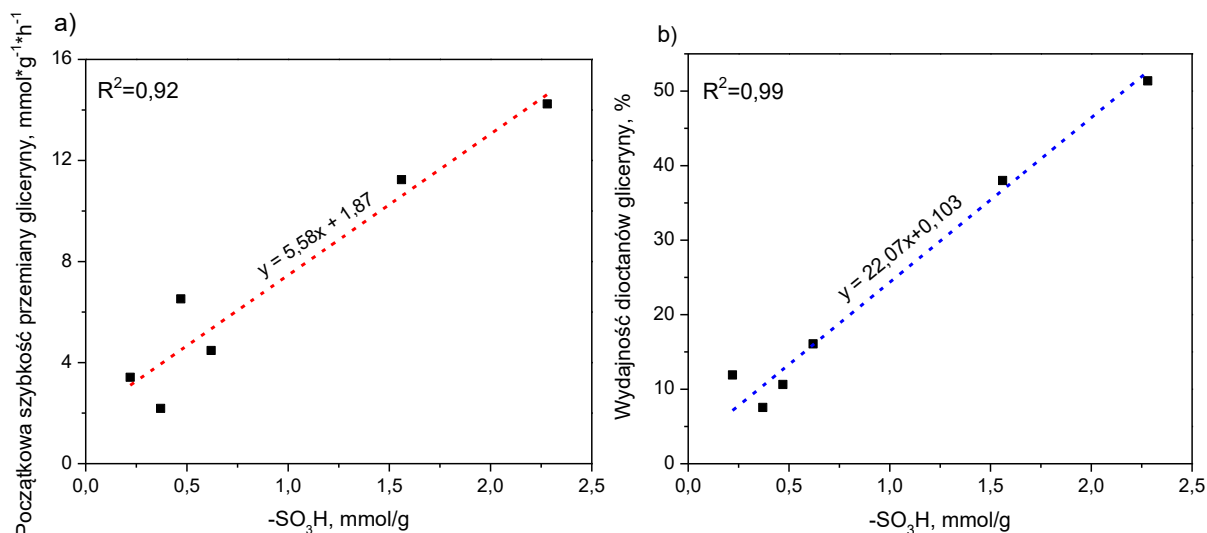
Jedną z alternatywnych metod otrzymywania octanów gliceryny, obok klasycznej estryfikacji gliceryny kwasem octowym, jest transestryfikacja gliceryny octanem metylu lub etylu [8,19]. Zastosowanie octanu etylu stanowi atrakcyjną opcję, ponieważ jest on łagodnym, nietoksycznym i biodegradowalnym czynnikiem acetylującym, możliwym do otrzymywania z odnawialnych surowców [75].

W pracy **H5** zaprezentowałam wyniki badań nad aktywnością wybranych sulfonowanych węgli w reakcji transestryfikacji gliceryny octanem etylu. W najprostszym ujęciu proces prowadzono w temperaturze 77 °C pod ciśnieniem atmosferycznym.

Dla najbardziej aktywnych katalizatorów (PC_glycerol oraz OMC_glyc-BDS) konwersja gliceryny po 2 h wynosiła jedynie ok. 31 i 35 %. Uzyskanie większych przemian gliceryny wymagało wydłużenia czasu reakcji przynajmniej do 6 h (konwersja gliceryny 65–70 %) lub nawet 24 h (konwersja gliceryny 81–90 %). W produktach reakcji dominowały mono- i dioctany gliceryny, przy czym ich wzajemne proporcje zmieniały się istotnie w czasie. Początkowo gliceryna była niemal wyłącznie przekształcana do monooctanów (selektywność do MA 85–92 % po 2 h), a udział DA nie przekraczał 8–15 % (dla najlepszych próbek). Trioctan powstawał jedynie w ilościach śladowych. Wraz ze wzrostem konwersji gliceryny obserwowano dalszą acetylację monooctanów gliceryny do dioctanów, np. dla próbki OMC_glyc-BDS selektywność do DA po 24 h sięgała ok. 60 %.

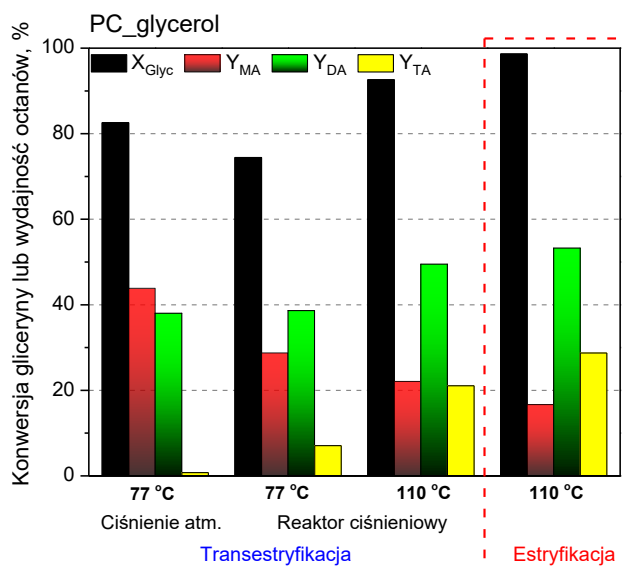
Ustaliłam, że aktywność katalityczna badanych węgli w procesie transestryfikacji gliceryny była ściśle związana z chemią ich powierzchni. Zarówno początkowa szybkość przemiany gliceryny, jak i wydajność dioctanów wykazywały wyraźną, dodatnią korelację z zawartością ugrupowań sulfonowych na powierzchni katalizatorów, co zaprezentowano na Rysunku 15.

Dla wybranej próbki węglowej, otrzymanej metodą częściowej karbonizacji gliceryny (PC_glycerol), badania rozszerzyłam o testy prowadzone w warunkach samogenerującego się ciśnienia w temperaturze 77 i 110 °C. Uzyskane profile konwersji gliceryny i selektywności do poszczególnych produktów były podobne dla obu temperatur, jednak w wyższej temperaturze reakcja przebiegała szybciej – po 6 h konwersja gliceryny sięgała ok. 90 % (wobec ~80 % w 77 °C), a wydajności di- i trioctanów były wyraźnie większe (ok. 65 % wobec 52 %).



Rysunek 15. Początkowa szybkość konwersji gliceryny (a) oraz wydajność dioctanów gliceryny (b) w zależności od zawartości grup sulfonowych $-SO_3H$ na powierzchni węgla dla procesu transestryfikacji gliceryny octanem etylu (temp. 77 °C).

Systematyczne badania różnych dróg powstawania estrów gliceryny pozwoliły mi na bezpośrednie porównanie efektywności realizowanych procesów. Rysunek 16 przedstawia porównanie wyników konwersji gliceryny i wydajności poszczególnych octanów uzyskanych w reakcji transestryfikacji (w różnych wariantach) oraz estryfikacji gliceryny w obecności katalizatora PC_glycerol.



Rysunek 16. Porównanie wyników aktywności katalizatora PC_glycerol w procesie transestryfikacji gliceryny octanem etylu (prowadzonym w różnych warunkach) oraz w reakcji estryfikacji gliceryny kwasem octowym (X_{Glyc} – konwersja gliceryny, Y_{MA} – wydajność monoctanów, Y_{DA} – wydajność dioctanów, Y_{TA} – wydajność trioctanu).

Choć rezultaty transestryfikacji prowadzonej w reaktorze ciśnieniowym w temperaturze 110 °C były zbliżone do wyników estryfikacji, metoda ta miała pewne ograniczenia. Prowadziła do powstawania niewielkich ilości produktów ubocznych i wymagała zastosowania dużego stosunku molowego octanu etylu do gliceryny (34 : 1) oraz relatywnie długiego czasu reakcji – co najmniej 6 h – aby uzyskać wysoką

konwersję gliceryny i pożądaną selektywność do DA i TA. Jednocześnie jednak wykazano, że transestryfikacja może stanowić realną alternatywę dla klasycznej estryfikacji, umożliwiając prowadzenie procesu z wykorzystaniem taniego, łatwo dostępnego czynnika acetylującego.

Podsumowując, istotnym wynikiem badań było opracowanie podejścia umożliwiającego efektywne otrzymywanie octanów gliceryny w procesie transestryfikacji, stanowiącym bardziej przyjazną środowisku alternatywę wobec klasycznej estryfikacji kwasem octowym. Zaproponowaną strategię oparto na modyfikacji warunków reakcji oraz zastosowaniu tanich, heterogenicznych katalizatorów kwasowych na bazie węgla. Ponadto wykazano wyraźną zależność pomiędzy aktywnością funkcjonalizowanych węgli w procesie transestryfikacji gliceryny octanem etylu a zawartością grup sulfonowych ($-\text{SO}_3\text{H}$) na ich powierzchni.

4.4.5.6. Eteryfikacja gliceryny tert-butanolem z udziałem katalizatorów węglowych

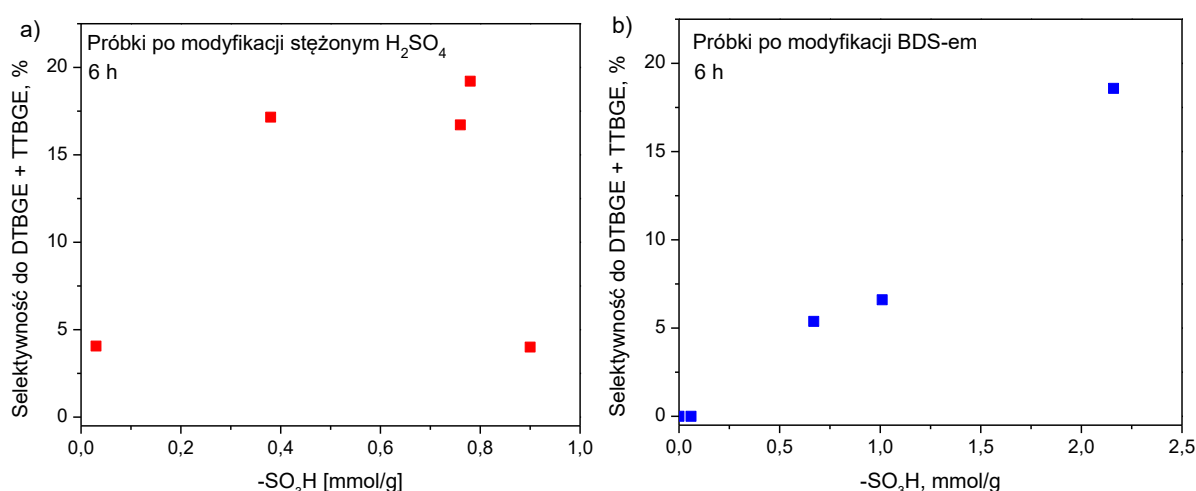
W pracy H9 wybrane materiały węglowe, które wcześniej wykazały wysoką skuteczność w estryfikacji gliceryny, poddałam testom katalitycznym w procesie eteryfikacji gliceryny tert-butanolem (TBA), prowadzącym do powstawania eterów tert-butyłowych. Celem badań było określenie, czy katalizatory te mogą znaleźć zastosowanie także w tym procesie oraz w jakim stopniu ich aktywność i selektywność zależą od chemii powierzchniowej, a w szczególności od rodzaju obecnych grup funkcyjnych. Do eksperymentów wykorzystano próbki materiałów HTC_gluc, HTC_gluc500, CX, AC_{micro} oraz AC_{meso} po sulfonowaniu stężonym kwasem siarkowym(VI) lub solą 4-sulfobenzenodiazoniową (BDS), wcześniej scharakteryzowane i przetestowane w procesach estryfikacji. Testy katalityczne prowadzono w reaktorze ciśnieniowym w temperaturze 110 °C.

Na podstawie przeprowadzonych badań wykazałam, że aktywność katalizatorów węglowych w procesie eteryfikacji gliceryny tert-butanolem zależy przede wszystkim od liczby powierzchniowych grup sulfonowych. Podstawą sformułowania tego wniosku była m.in. wyraźna korelacja pomiędzy szybkością przemiany gliceryny a zawartością ugrupowań $-\text{SO}_3\text{H}$, wskazująca na dominującą rolę chemii powierzchniowej węgli w tej reakcji. Szczególnie wysoką aktywność w eteryfikacji gliceryny TBA wykazywały próbki modyfikowane stężonym kwasem siarkowym(VI), takie jak HTC_gluc- H_2SO_4 , CX- H_2SO_4 oraz AC_{meso}- H_2SO_4 , które umożliwiały osiągnięcie konwersji gliceryny na poziomie 51–53 % po 6 h reakcji.

Wykazałam ponadto, że kwasowe tlenowe grupy funkcyjne na węglach (takie jak $-\text{COOH}$ czy $-\text{OH}$), choć samodzielnie praktycznie nieaktywne w procesie eteryfikacji gliceryny TBA, mogą działać synergicznie z grupami $-\text{SO}_3\text{H}$. Efekt ten powiązano ze zwiększoną hydrofilowością powierzchni węgli zawierających ugrupowania tlenowe, co sprzyja adsorpcji gliceryny na powierzchni węglowej i ułatwia jej dalszą reakcję z karbokationem trzeciorzędowym, powstającym w wyniku protonacji TBA na centrach $-\text{SO}_3\text{H}$ [76]. Stwierdzono również, że aktywność katalizatorów w eteryfikacji gliceryny nie zależy bezpośrednio od parametrów teksturalnych węgli – ani powierzchnia właściwa, ani charakter porów materiałów nie były czynnikami krytycznymi dla ich wysokiej aktywności w tym procesie.

Ustalono, że eteryfikacja gliceryny tert-butanolem na katalizatorach węglowych prowadzi do powstawania mono-, di- oraz tri-tert-butyłowych eterów gliceryny (odpowiednio MTBGE, DTBGE oraz TTBGE), przy czym dominującym produktem jest MTBGE, a TTBGE tworzy się w ilościach śladowych. Choć wszystkie wymienione etery znajdują zastosowania przemysłowe, największą wartość

mają pochodne DTBGE i TTBGE. Jak pokazano na Rysunku 17, selektywność do produktów DTBGE + TTBGE była wyraźnie skorelowana z zawartością grup sulfonowych na powierzchni węgla, co wskazuje, że ugrupowania te sprzyjają dalszej eteryfikacji MTBGE do wyższych eterów. Pewne odchylenia od liniowej zależności sugerują jednak, że także inne cechy próbek węglowych mogą wpływać na ich aktywność w reakcji eteryfikacji gliceryny TBA. Co istotne, próbki modyfikowane H_2SO_4 charakteryzowały się wyższą selektywnością w kierunku wyższych eterów niż materiały modyfikowane BDS, mimo porównywalnej zawartości grup $-SO_3H$ (np. próbki HTC_gluc- H_2SO_4 i AC_{meso} - H_2SO_4 wobec CX-BDS, wszystkie z zawartością grup sulfonowych ok. 0,72–0,76 mmol/g; Tabela 2 i 3). Większą selektywność w kierunku DA + TA, obserwowaną dla węgla modyfikowanego kwasem, przypisano obecności dodatkowych grup tlenowych generowanych podczas sulfonowania stężonym H_2SO_4 , co omówiono w rozdziale 4.4.4.1.



Rysunek 17. Zależność selektywności do eterów DTBGE + TTBGE (po 6 h reakcji) od zawartości powierzchniowych ugrupowań sulfonowych na węglach dla próbek HTC_glucose, HTC_gluc500, CX, AC_{micro} oraz AC_{meso} modyfikowanych: (a) stężonym kwasem siarkowym(VI) oraz b) solą 4-sulfobenzenodiazoniową.

Najlepsze z badanych katalizatorów węglowych pozwalały osiągać konwersję gliceryny i selektywności do eterów porównywalne z komercyjnymi żywicami jonowymiennymi, takimi jak Amberlyst-15 [H9]. Co ważne, zachowywały one także wysoką stabilność w kolejnych cyklach reakcji, a wyraźne oznaki dezaktywacji pojawiały się dopiero po kilku przebiegach procesu. Już po 2 h reakcji najlepsze próbki pozwalały uzyskać około 49 % wydajności monoeterów tert-butylovych oraz 7,5–10 % dieterowych pochodnych. Uzyskane rezultaty były co najmniej porównywalne, a niekiedy nawet lepsze niż dane literaturowe, przy czym w literaturze typowe konwersje gliceryny wynosiły 50–80 %, lecz konieczny był dłuższy czas reakcji lub bardziej wymagające warunki procesu (np. wyższe stężenie katalizatora). Wyniki te jednoznacznie pokazują, że sulfonowane materiały węglowe skutecznie promują reakcję eteryfikacji gliceryny i stanowią alternatywę dla tradycyjnych kwasowych żywic jonowymiennych.

Podsumowując, na podstawie przeprowadzonych badań potwierdziłam duży potencjał sulfonowanych materiałów węglowych jako aktywnych i stabilnych katalizatorów eteryfikacji gliceryny. Wykazałam ponadto dodatnią korelację między aktywnością próbek węglowych w tym procesie a zawartością powierzchniowych ugrupowań sulfonowych oraz zidentyfikowałam rolę powierzchniowych kwasowych ugrupowań tlenowych w tej reakcji.

4.4.6. Podsumowanie wyników badań zaprezentowanych w pracach H1–H10 i najważniejsze osiągnięcia zaprezentowanego cyklu

Na podstawie badań prowadzonych w cyklu **H1–H10** dowiodłam, że odpowiednie ukierunkowanie chemii powierzchniowej materiałów węglowych, w szczególności poprzez wprowadzenie ugrupowań sulfonowych, stanowi efektywną strategię projektowania wydajnych, stabilnych i przyjaznych środowisku katalizatorów do konwersji gliceryny w kierunku wartościowych dodatków do paliw. Jednocześnie wykazałam, że różne typy węgla cechują się odmienną podatnością na funkcjonalizację tym samym czynnikiem sulfonującym. W rezultacie uzasadniłam zasadność stosowania materiałów węglowych o zróżnicowanej strukturze i właściwościach fizykochemicznych w procesach sulfonowania oraz ocenę ich właściwości katalitycznych w reakcjach transformacji gliceryny.

Niniejsza praca wnosi istotny wkład w badania nad waloryzacją surowców odnawialnych i odpadowych oraz w rozwój technologii biopaliw, wskazując materiały węglowe jako obiecującą alternatywę dla klasycznych katalizatorów kwasowych oraz łącząc waloryzację gliceryny z produkcją komponentów paliwowych. Jednocześnie ma istotne znaczenie poznawcze, pogłębiając wiedzę na temat relacji pomiędzy strukturą i chemicznym charakterem powierzchni węgla a ich aktywnością katalityczną, co stanowi cenny wkład w rozwój dziedziny materiałów węglowych i katalizy.

Do najważniejszych osiągnięć prac **H1–H10** włączonych w cykl habilitacyjny należy zaliczyć:

- opracowanie preparatyki aktywnych katalizatorów węglowych o zróżnicowanej morfologii i właściwościach fizykochemicznych, z wykorzystaniem różnych typów prekursorów, w tym surowców odnawialnych i odpadowych, co podkreśla ich znaczenie dla rozwoju zrównoważonej katalizy;
- przeprowadzenie kompleksowych badań porównawczych, które po raz pierwszy w sposób systematyczny wykazały różnice w podatności różnych typów węgla na funkcjonalizację z użyciem różnych czynników sulfonujących;
- identyfikację typów struktur węglowych o najwyższej podatności na funkcjonalizację stężonym kwasem siarkowym(VI) oraz solą 4-sulfobenzendiazoniową generowaną *in situ*;
- opracowanie zrównoważonej, jednoetapowej i ekonomicznej metody syntezy sulfonowanych biowęgla w procesie częściowej karbonizacji odnawialnych prekursorów (roztworów cukrów oraz melasy), prowadzącej do otrzymania materiałów aktywnych i stabilnych w reakcji estryfikacji gliceryny kwasem octowym;
- określenie roli ugrupowań $-SO_3H$ jako kluczowej dla reakcji estryfikacji gliceryny kwasem octowym oraz wskazanie znaczenia dodatkowych ugrupowań tlenowych dla przebiegu tego procesu;
- opracowanie katalizatora węglowego i ustalenie warunków prowadzenia estryfikacji gliceryny kwasem octowym, pozwalających osiągnąć niemal całkowitą konwersję substratu i bardzo wysoką selektywność do di- i trioctanów (ok. 92% po 1 h, z dominacją trioctanu);
- określenie wpływu ugrupowań $-SO_3H$ na aktywność funkcjonalizowanych węgla w reakcji transestryfikacji gliceryny octanem etylu oraz ustalenie warunków tej reakcji, pozwalających uzyskać satysfakcjonującą konwersję gliceryny i selektywności do estrów;

- wykazanie, że ugrupowania $-SO_3H$ stanowią kluczowy czynnik determinujący aktywność katalizatorów węglowych w reakcji eteryfikacji gliceryny, zwłaszcza w zakresie powstawania wyższych eterów, natomiast obecność grup tlenowych odgrywa rolę wspierającą.

4.4.7. Spis cytowanej literatury

- [1] Mierzwiński, M.; Małek-Laska, E.; Tomaszewski, K.; Moskwik, K. Biomasa pochodząca ze zrównoważonych źródeł. Strategiczna opcja w wyzwaniu dekarbonizacji w Polsce. Instytut Jagielloński, Warszawa, 2021.
- [2] *Global biobased diesel production rises to record level*, <https://www.biobased-diesel.com/post/global-biobased-diesel-production-rises-to-record-level>, dostęp: 10.01.2026.
- [3] Monteiro, M. R.; Kugelmeier, C. L.; Pinheiro, R. S.; Batalha, M. O.; da Silva César, A. Glycerol from biodiesel production: Technological paths for sustainability. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2018**, *88*, 109–122. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.02.019>.
- [4] Veluturla, S.; Archana, N.; Subba Rao, D.; Hezil, N.; Indrajya, I. S.; Spoorthi, S. Catalytic valorization of raw glycerol derived from biodiesel: a review. *Biofuels* **2018**, *9*, 305–314.
- [5] Hu, W.; Zhang, Y.; Huang, Y.; Wang, J.; Gao, J.; Xu, J. Selective Esterification of Glycerol with acetic acid to diacetin using antimony pentoxide as reusable catalyst. *Journal of Energy Chemistry* **2015**, *24*, 632–636. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2015.08.001>.
- [6] Kong, P. S.; Aroua, M. K.; Daud, W. M. A. W.; Lee, H. V.; Cognet, P.; Pérès, Y. Catalytic role of solid acid catalysts in glycerol acetylation for the production of bio-additives: A review. *RSC Advances* **2016**, *6*, 68885–68905. <https://doi.org/10.1039/C6RA10686B>.
- [7] Rastegari, H.; Ghaziaskar, H. S.; Yalpani, M. Valorization of biodiesel derived glycerol to acetins by continuous esterification in acetic acid: Focusing on high selectivity to diacetin and triacetin with no byproducts. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2015**, *54*, 3279–3284. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b00234>.
- [8] Meireles, B. A.; Pereira, V. L. P. Synthesis of Bio-Additives: Transesterification of ethyl acetate with glycerol using homogeneous or heterogeneous acid catalysts. *Journal of Brazilian Chemical Society* **2013**, *24*, 17–57. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532013000100004>.
- [9] Zhu, S.; Zhu, Y.; Gao, X.; Mo, T.; Zhu, Y.; Li, Y. Production of bioadditives from glycerol esterification over zirconia supported heteropolyacids. *Bioresource Technology* **2013**, *130*, 45–51. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.12.011>.
- [10] Herrada-Vidales, J. A.; García-González, J. M.; Martínez-Palou, R.; Guzmán-Pantoja, J. Integral process for obtaining acetins from crude glycerol and their effect on the octane index. *Chemical Engineering Communications* **2020**, *207*, 231–241. <https://doi.org/10.1080/00986445.2019.1578758>.
- [11] Silva, L. K.; Espenship, M. F.; Pine, B. N.; Ashley, D. L.; De Jesús, V. R.; Blount, B. C. Methyl tertiary-butyl ether exposure from gasoline in the U.S. population, NHANES 2001–2012. *Environmental Health Perspectives* **2019**, *127*, 127003. <https://doi.org/10.1289/EHP5572>.
- [12] Gonzalez-Arellano, C.; Parra-Rodriguez, L.; Luque, R. Mesoporous Zr-SBA-16 catalysts for glycerol valorization processes: Towards biorenewable formulations. *Catalysis Science & Technology* **2014**, *4*, 2287–2292. <https://doi.org/10.1039/C4CY00230J>.
- [13] Kang, S.; Ye, J.; Chang, J. Recent Advances in Carbon-Based Sulfonated Catalyst: Preparation and Application. *International Review of Chemical Engineering (IRECHE)* **2013**, *5* (2), 133–144. <https://doi.org/10.15866/ireche.v5i2.6912>.
- [14] Malaika, A.; Ptaszyńska, K.; Gaidukevič, J.; Kozłowski, M. The impact of surface groups of functionalized graphene on glycerol acetylation. *Fuel* **2022**, *313*, 122987. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122987>.

- [15] Liao, X.; Zhu, Y.; Wang, S.-G.; Li, Y. Producing triacetyl glycerol with glycerol by two steps: Esterification and acetylation. *Fuel Processing Technology* **2009**, *90*, 988–993. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.03.015>.
- [16] Rane, S. A. Esterification of glycerol with acetic acid over highly active and stable alumina-based catalysts: A reaction kinetics study. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly* **2016**, *30*, 33–45. <https://doi.org/10.15255/CABEQ.2014.2093>.
- [17] Gonçalves, V. L. C.; Pinto, B. P.; Silva, J. C.; Mota, C. J. A. Acetylation of Glycerol catalyzed by different solid acids. *Catalysis Today* **2008**, *133–135*, 673–677. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.12.037>.
- [18] Trejda, M.; Stawicka, K.; Dubinska, A.; Ziolk, M. Development of niobium containing acidic catalysts for glycerol esterification. *Catalysis Today* **2012**, *187*, 129–134. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.10.033>.
- [19] Morales, G.; Paniagua, M.; Melero, J. A.; Vicente, G.; Ochoa, C. Sulfonic acid-functionalized catalysts for the valorization of glycerol via transesterification with methyl acetate. *Industrial Engineering Chemical Research* **2011**, *50*, 5898–5906. <https://doi.org/10.1021/ie102357c>.
- [20] Dominguez, C. M.; Romero, A.; Santos, A. Improved etherification of glycerol with tertbutyl alcohol by the addition of dibutyl ether as solvent. *Catalysts* **2019**, *9*, 378. <https://doi.org/10.3390/catal9040378>.
- [21] Estevez, R.; López, M. I.; Jiménez-Sanchidrián, C.; Luna, D.; Romero-Salguero, F. J.; Bautista, F. M. Etherification of glycerol with tert-butyl alcohol over sulfonated hybrid silicas. *Applied Catalysis, A: General* **2016**, *526*, 155–63. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.08.019>.
- [22] González, M. D.; Cesteros, Y.; Salagre, P. Establishing the role of Brønsted acidity and porosity for the catalytic etherification of glycerol with tert-butanol by modifying zeolites. *Applied Catalysis, A: General* **2013**, *450*, 178–188. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.10.028>.
- [23] Kaya Ekinci, E.; Oktar, N. Production of value-added chemicals from esterification of waste glycerol over MCM-41 supported catalysts. *Green Processing and Synthesis* **2019**, *8*, 128–134. <https://doi.org/10.1515/gps-2018-0034>.
- [24] Tonutti, L. G.; Decolatti, H. P.; Querini, C. A.; Dalla Costa, B. O. Hierarchical H-ZSM-5 zeolite and sulfonic SBA-15: The properties of acidic H and behavior in acetylation and alkylation reactions. *Microporous and Mesoporous Materials* **2020**, *305*, 110284. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110284>.
- [25] Tao, M.-L.; Guan, H.-Y.; Wang, X.-H.; Liu, Y.-C.; Louh, R.-F. Fabrication of sulfonated carbon catalyst from biomass waste and its use for glycerol esterification. *Fuel Processing Technology* **2015**, *138*, 355–360. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.06.021>.
- [26] Rechnia, P.; Malaika, A.; Kozłowski, M. Synthesis of tert-amyl methyl ether (TAME) over modified activated carbon catalysts. *Fuel* **2015**, *154*, 338–345. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.03.086>.
- [27] Su, D. S.; Perathoner, S.; Centi, G. Nanocarbons for the development of advanced catalysts. *Chemical Reviews* **2013**, *113*, 5782–5816. <https://doi.org/10.1021/cr300367d>.
- [28] Guo, X.; Guan, J.; Li, B.; Wang, X.; Mu, X.; Liu, H. Conversion of biomass-derived sorbitol to glycols over carbon-materials supported Ru-based catalysts. *Scientific Reports* **2015**, *5*, 16451. <https://doi.org/10.1038/srep16451>.
- [29] Eblagon, K. M.; Malaika, A.; Pereira, M. F. R.; Figueiredo, J. L. Cutting the green waste. Structure-performance relationship in functionalized carbon xerogels for hydrolysis of cellobiose. *ChemCatChem* **2018**, *10*, 4934–4946. <https://doi.org/10.1002/cctc.201800649>.
- [30] Malaika, A.; Morawa Eblagon, K.; Soares, O. S. G. P.; Pereira, M. F. R.; Figueiredo, J. L. The impact of surface chemistry of carbon xerogels on their performance in phenol removal from wastewaters via combined adsorption-catalytic process. *Applied Surface Science* **2020**, *511*, 145467. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145467>.
- [31] Malaika, A.; Ptaszyńska, K.; Kozłowski, M. Conversion of renewable feedstock to bio-carbons dedicated for the production of green fuel additives from glycerol. *Fuel* **2021**, *288*, 119609. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119609>.

- [32] Cazorla-Amorós, D. Grand challenges in carbon-based materials research. *Frontiers in Materials* **2014**, *1*, 1–3. <https://doi.org/10.3389/fmats.2014.00006>.
- [33] Wu, Z.; Liu, R.; Wang, J.; Zhu, J.; Xiao, W.; Xuan, C.; Lei, W.; Wang, D. Nitrogen and sulfur co-doping of 3D hollow-structured carbon spheres as an efficient and stable metal free catalyst for the oxygen reduction reaction. *Nanoscale* **2016**, *8*, 19086–19092. <https://doi.org/10.1039/C6NR06817K>.
- [34] Rechnia-Gorący, P.; Malaika, A.; Kozłowski, M. Acidic activated carbons as catalysts of biodiesel formation. *Diamond and Related Materials* **2018**, *87*, 124–133. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.05.015>.
- [35] Gil-Gavilán, D. G.; Amaro-Gahete, J.; Rojas-Luna, R.; Benítez, A.; Estevez, R.; Esquivel, D.; Bautista, F. M.; Romero-Salguero, F. J. Sulfonated graphene-based materials as heterogeneous acid catalysts for solketal synthesis by acetalization of glycerol. *ChemCatChem* **2024**, *16*, 1–10. <https://doi.org/10.1002/cctc.202400251>.
- [36] Nejadshafiee, V.; Islami, M. R. Adsorption capacity of heavy metal ions using sultone-modified magnetic activated carbon as a bio-adsorbent. *Materials Science and Engineering: C* **2019**, *101*, 42–52. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.03.081>.
- [37] Zhang, Y.; Quan, Y.; Ren, J. Influence of the surface SO₃H groups on the performance of activated carbon catalyst for ethanolsis of furfuryl alcohol to ethyl levulinate. *Molecular Catalysis* **2024**, *565*, 114363. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2024.114363>.
- [38] Okamura, M.; Takagaki, A.; Toda, M.; Kondo, J. N.; Domen, K.; Tatsumi, T.; Hara, M.; Hayashi, S. Acid-catalyzed reactions on flexible polycyclic aromatic carbon in amorphous carbon. *Chemistry of Materials* **2006**, *18*, 3039–3045. <https://doi.org/10.1021/cm0605623>.
- [39] Gomes, H. T.; Miranda, S. M.; Sampaio, M. J.; Silva, A. M. T.; Faria, J. L. Activated carbons treated with sulphuric acid: Catalysts for catalytic wet peroxide oxidation. *Catalysis Today* **2010**, *151*, 153–158. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.01.017>.
- [40] Bermejo, B.; Couto Fraga, A.; Sousa-Aguiar, E. F. The role of sulfonated activated carbons as catalysts for the hydrolysis of cellobiose. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* **2006**, *36*, 309–315. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20190361s20170412>.
- [41] Pang, J.; Wang, A.; Zheng, M.; Zhang, T. Hydrolysis of cellulose into glucose over carbons sulfonated at elevated temperatures. *Chemical Communications* **2010**, *46*, 6935–6937. <https://doi.org/10.1039/C0CC02014A>.
- [42] Kitano, M.; Arai, K.; Kodama, A.; Kousaka, T.; Nakajima, K.; Hayashi, S.; Hara, M. Preparation of a sulfonated porous carbon catalyst with high specific surface area. *Catalysis Letters* **2009**, *131*, 242–249. <https://doi.org/10.1007/s10562-009-0062-4>.
- [43] Lathiya, D. R.; Bhatt, D. V.; Maheria, K. C. Synthesis of sulfonated carbon catalyst from waste orange peel for cost effective biodiesel production. *Bioresource Technology Reports* **2018**, *2*, 69–76. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2018.04.007>.
- [44] Ptaszyńska, K.; Malaika, A.; Eblagon, K. M.; Figueiredo, J. L.; Kozłowski, M. Promoting effect of ball milling on the functionalization and catalytic performance of carbon nanotubes in glycerol etherification. *Molecules* **2024**, *29*, 1623. <https://doi.org/10.3390/molecules29071623>.
- [45] Khayoon, M. S.; Hameed, B. H. Acetylation of glycerol to biofuel additives over sulfated activated carbon catalyst. *Bioresource Technology* **2011**, *102*, 9229–9235. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.07.035>.
- [46] Gao, X.; Zhu, S.; Li, Y. Graphene oxide as a facile solid acid catalyst for the production of bioadditives from glycerol esterification. *Catalysis Communications* **2015**, *62*, 48–51. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2015.01.007>.
- [47] Boehm, H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon* **1994**, *32*, 759–769. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(94\)90031-0](https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)90031-0).

- [48] Rechnia-Gorący, P.; Malaika, A.; Kozłowski, M. Effective conversion of rapeseed oil to biodiesel fuel in the presence of basic activated carbon catalysts. *Catalysis Today* **2020**, *357*, 102–112. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.05.055>.
- [49] Ptaszyńska, K.; Malaika, A.; Kapska, M.; Kozłowski, M. SO₃H-functionalized carbon fibers for the catalytic transformation of glycerol to glycerol tert-butyl ethers. *Scientific Reports* **2023**, *13*, 565. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-27432-7>.
- [50] Nowicki, P.; Gil, M.; Mergo, P.; Pietrzak, R. Preparation and physicochemical characterisation of functionalised multi-walled carbon nanotubes. *Adsorption* **2016**, *22*, 481–488. <https://doi.org/10.1007/s10450-015-9720-6>.
- [51] Konwar, L. J.; Mäki-Arvela, P.; Mikkola, J.-P. SO₃H-containing unctonal carbon materials: Synthesis, structure, and acid catalysis. *Chemical Reviews* **2019**, *119* (22), 11576–11630. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00199>.
- [52] Oger, N.; Lin, Y. F.; Labrugère, C.; Le Grogneq, E.; Rataboul, F.; Felpin, F.-X. Practical and scalable synthesis of sulfonated graphene. *Carbon* **2016**, *96*, 342–350. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.09.082>.
- [53] Gago, R.; Vinnichenko, M.; Jäger, H. U.; Belov, A. Y.; Jiménez, I.; Huang, N.; Sun, S.; Maitz, M. F. Evolution of sp² networks with substrate temperature in amorphous carbon films: Experiment and theory. *Physical Review B* **2005**, *72*, 014120. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.014120>.
- [54] Rodríguez-Mirasol, J.; Cordero, T.; Rodríguez, J. J. High-temperature carbons from kraft lignin. *Carbon* **1996**, *34*, 43–52. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(95\)00133-6](https://doi.org/10.1016/0008-6223(95)00133-6).
- [55] Ma, Z.; Xing, X.; Qu, Z.; Sun, Y.; Sun, G.; Wang, X.; Han, Y. Activity of microporous lignin-derived carbon-based solid catalysts used in biodiesel production. *International Journal of Biological Macromolecules* **2020**, *164*, 1840–1846. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.08.002>.
- [56] Qi, X.; Guo, H.; Li, L.; Smith, R. L. Jr. Acid-catalyzed dehydration of fructose into 5-hydroxymethylfurfural by cellulose-derived amorphous carbon. *ChemSusChem* **2012**, *5*, 2215–2220. <https://doi.org/10.1002/cssc.201200363>.
- [57] Ilić, M.; Haegel, F.-H.; Lolić, A.; Nedić, Z.; Tosti, T.; Ignjatović, I. S.; Linden, A.; Jablonowski, N. D.; Hartmann, H. Surface functional groups and degree of carbonization of selected chars from different processes and feedstock. *PLoS One* **2022**, *17*, e0277365. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0277365>.
- [58] Mo, X.; López, D. E.; Suwannakarn, K.; Liu, Y.; Lotero, E.; Goodwin, J. G.; Lu, C. Activation and deactivation characteristics of sulfonated carbon catalysts. *Journal of Catalysis* **2008**, *254*, 332–338. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.01.011>.
- [59] Nda-Umar, U. I.; Ramli, I.; Muhamad, E. N.; Taufiq-Yap, Y. H.; Azri, N. Synthesis and characterization of sulfonated carbon catalysts derived from biomass waste and its evaluation in glycerol acetylation. *Biomass Conversion and Biorefinery* **2022**, *12*, 2045–2060. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00784-0>.
- [60] Shafeeyan, M. S.; Daud, W. M. A. W.; Houshmand, A.; Shamiri, A. A Review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2010**, *89*, 143–151. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.07.006>.
- [61] Figueiredo, J. L.; Pereira, M. F. R.; Freitas, M. M. A.; Órfão, J. J. M. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon* **1999**, *37*, 1379–1389. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00333-9](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00333-9).
- [62] Lee, D. Preparation of a sulfonated carbonaceous material from liginosulfonate and its usefulness as an esterification catalyst. *Molecules* **2013**, *18*, 8168–8180. <https://doi.org/10.3390/molecules18078168>.
- [63] Guo, Y.; Shi, Z.; Chen, M.; Wang, C. Hierarchical porous carbon derived from sulfonated pitch for electrical double layer capacitors. *Journal of Power Sources* **2014**, *252*, 235–243. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.11.114>.

- [64] Hopkins, H. P. Jr.; Wu, C.-H.; Hepler, L. G. Thermochemistry of aqueous aminosulfonic acids. Sulfamic and sulfanilic acids and taurine. *Journal of Physical Chemistry* **1965**, *69*, 2244–2248. <https://doi.org/10.1021/j100891a016>.
- [65] Betelu, S.; Tijunelyte, I.; Boubekeur-Lecaque, L.; Ignatiadis, I.; Ibrahim, J.; Gaboreau, S.; Berho, C.; Toury, T.; Guenin, E.; Lidgi-Guigui, N.; Félidj, N.; Rinnert, E.; Chapelle, M. L. de la. Evidence of the grafting mechanisms of diazonium salts on gold nanostructures. *Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120*, 18158–18166. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b06486>.
- [66] Assresahegn, B. D.; Brousse, T.; Bélanger, D. Advances on the use of diazonium chemistry for functionalization of materials used in energy storage systems. *Carbon* **2015**, *92*, 362–381. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.05.030>.
- [67] Stellwagen, D. R.; van der Klis, F.; van Es, D. S.; de Jong, K. P.; Bitter, J. H. Functionalized carbon nanofibers as solid-cid catalysts for transesterification. *ChemSusChem* **2013**, *6*, 1668–1672. <https://doi.org/10.1002/cssc.201300372>.
- [68] Pak, S.-H.; Jeon, M.-J.; Jeon, Y.-W. Study of sulfuric acid treatment of activated carbon used to enhance mixed VOC removal. *International Biodeterioration & Biodegradation* **2016**, *113*, 195–200. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.04.019>.
- [69] Nda-Umar, U. I.; Ramli, I.; Muhamad, E. N.; Azri, N.; Taufiq-Yap, Y. H. Optimization and characterization of mesoporous sulfonated carbon catalyst and its application in modeling and optimization of acetin production. *Molecules* **2020**, *25*, 5221. <https://doi.org/10.3390/molecules25225221>.
- [70] Chandrakala, U.; Prasad, R. B. N.; Prabhavathi Devi, B. L. A. Glycerol valorization as biofuel additives by employing a carbon-based solid acid catalyst derived from glycerol. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2014**, *53*, 16164–16169. <https://doi.org/10.1021/ie503079m>.
- [71] Perez, F. M.; Gatti, M. N.; Fermanelli, C. S.; Saux, C.; Renzini, M. S.; Pompeo, F. Crude glycerol esterification using biomass-derived carbon acid catalysts. *Next Materials* **2024**, *2*, 100125. <https://doi.org/10.1016/j.nxmte.2024.100125>.
- [72] Sánchez, J. A.; Hernández, D. L.; Moreno, J. A.; Mondragón, F.; Fernández, J. J. Alternative carbon based acid catalyst for selective esterification of glycerol to acetylglycerols. *Applied Catalysis A: General* **2011**, *405*, 55–60. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.07.027>.
- [73] Sandesh, S.; Manjunathan, P.; Halgeria, A. B.; Shanbhag, G. V. Glycerol acetins: Fuel additive synthesis by acetylation and esterification of glycerol using cesium phosphotungstate catalyst. *RSC Advances* **2005**, *15*, 104354–104362. <https://doi.org/10.1039/C5RA17623A>.
- [74] García-Martín, J. F.; Alés-Álvarez, F. J.; Torres-García, M.; Feng, C.-H.; Álvarez-Mateos, P. Production of oxygenated fuel additives from residual glycerine using biocatalysts obtained from heavy-metal-contaminated *Jatropha Curcas* L. roots. *Energies* **2019**, *12*, 740. <https://doi.org/10.3390/en12040740>.
- [75] Yuan, Q.; Wang, H.; Ding, W.; Zhu, Y. Bioethanol conversion to ethyl acetate via one-step catalysis. *Green Chemical Engineering* **2025**, in press. <https://doi.org/10.1016/j.gce.2025.07.005>.
- [76] Gonçalves, M.; Mantovani, M.; Carvalho, W. A.; Rodrigues, R.; Mandelli, D.; Silvestre Albero, J. Biodiesel wastes: An abundant and promising source for the preparation of acidic catalysts for utilization in etherification reaction. *Chemical Engineering Journal* **2014**, *256*, 468–474. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.07.013>.

5. Aktywność w jednostkach zagranicznych

Istotnym elementem mojej aktywności naukowej po uzyskaniu stopnia doktora była realizacja dwóch staży naukowych – długoterminowego (Staż 1) oraz krótkoterminowego (Staż 2) – odbytych na Wydziale Inżynierii Chemicznej Uniwersytetu w Porto (Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto) (**Załącznik 7**).

W szczególności Staż 1 stanowił punkt wyjścia do nawiązania **trwałych i długofalowych relacji naukowych** z zespołem badawczym tej jednostki, w tym z uznanymi autorytetami w dziedzinie syntezy i zastosowania materiałów węglowych. Podjęta współpraca miała charakter ciągły i była kontynuowana również po zakończeniu formalnego okresu stażowego. Staż 2 był bezpośrednim następstwem wcześniej zainicjowanych działań i służył ich pogłębieniu poprzez kontynuację wspólnych badań oraz koordynację dalszych aktywności naukowych.

Udział w obu stażach zapewnił mi dostęp do nowoczesnej infrastruktury badawczej, w tym zaawansowanej aparatury pomiarowej, wykorzystywanej bezpośrednio podczas pobytów na Uniwersytecie w Porto, a także umożliwił realizację dalszych wspólnych projektów badawczych w ramach rozwijanej współpracy naukowej. Doświadczenie zdobyte w trakcie staży pozwoliło mi znacząco poszerzyć wiedzę z zakresu preparatyki, charakterystyki oraz aplikacji materiałów węglowych w katalizie i procesach adsorpcyjnych, a także udoskonalić warsztat badawczy i umiejętności interpretacji danych, co znalazło bezpośrednie odzwierciedlenie w moich późniejszych pracach badawczych.

Nawiązana współpraca zaowocowała **serią wspólnych publikacji naukowych**, z których część została opublikowana w latach następujących po zakończeniu pobytów stażowych, jako rezultat długoterminowych badań prowadzonych we współautorstwie. Ponadto współpraca obejmowała realizację badań o charakterze aplikacyjnym oraz przygotowanie i złożenie wspólnego projektu grantowego do Fundação para a Ciência e a Tecnologia (Portugalia).

Istotnym elementem rozwijanej współpracy była również **wielokierunkowa mobilność naukowa**, obejmująca zarówno mój krótkoterminowy pobyt badawczy (Staż 2), jak i **wyjazdy i przyjazdy studentów oraz doktorantów realizowane w ramach programu Erasmus+**. Mobilności te umożliwiły transfer wiedzy, metod badawczych i doświadczeń pomiędzy zespołami, a także przyczyniły się do wzmocnienia międzynarodowego wymiaru prowadzonych badań oraz trwałości współpracy instytucjonalnej.

Poniżej przedstawiono szczegółowe informacje dotyczące odbytych przeze mnie staży wraz z krótkim opisem ich bezpośrednich rezultatów. Pozostałe efekty długofalowej współpracy, w tym działania związane z wymianą studencką i doktorancką, zostały omówione w odrębnym rozdziale (6.1.4).

Staż 1

Faculty of Engineering, University of Porto, Portugal

14.07.2014 – 30.06.2015

Finansowanie: Fundação para a Ciência e a Tecnologia (Portugalia) oraz Europejski Fundusz Rozwoju Regionalnego

Projekt: NORTE-07-0124-FEDER-0000015

Działania realizowane w ramach projektu obejmowały preparatykę kserozeli węglowych (CX) o zmodyfikowanej chemii powierzchni oraz ocenę wpływu wprowadzonych grup funkcyjnych na zdolność

tych materiałów do usuwania fenolu z roztworów wodnych. Kserożele otrzymano z polimerowych żeli fenolowo-formaldehadowych poprzez karbonizację, a następnie poddano różnym modyfikacjom – funkcjonalizacji hydrotermalnej z rozcieńczonym kwasem azotowym(V), obróbce gazowym amoniakiem, a następnie tlenem, a także modyfikacją termiczną – w celu regulowania ilości centrów kwasowych i zasadowych.

Otrzymane materiały wykorzystano w procesie adsorpcji fenolu oraz zaawansowanym procesie adsorpcji/ katalitycznego utleniania z użyciem nadtlenu wodoru (CWPO). Wyniki badań jednoznacznie potwierdziły, że właściwości sorpcyjne i katalityczne CX są silnie uzależnione od chemii powierzchni. Adsorpcja fenolu była istotnie ułatwiona na powierzchniowych centrach zasadowych, zwłaszcza w obecności czwartorzędowego azotu, natomiast utrudniona w obecności grup karboksylowych. Podobnie w reakcji CWPO kluczowe znaczenie miała nie tylko ogólna kwasowość/zasadowość, lecz także specyficzny typ powierzchniowych ugrupowań azotowych i tlenowych. Najlepszy z przygotowanych materiałów, zawierający czwartorzędowy azot i obojętne grupy tlenowe, umożliwił usunięcie ponad 60 % fenolu już w ciągu pierwszej godziny procesu.

Otrzymane wyniki zaprezentowano w **1 artykule**:

A1. A. Malaika, K. Morawa Eblagon, O.S.G.P. Soares, M.F.R. Pereira, J.L. Figueiredo

The impact of surface chemistry of carbon xerogels on their performance in phenol removal from wastewaters via combined adsorption-catalytic process

Applied Surface and Science 511, 2020, 145467

Staż 2

Faculty of Engineering, University of Porto, Portugal

18.01.2022 – 4.02.2022

Finansowanie: Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Projekt: *Mobility. Wsparcie umiędzynarodowienia badań prowadzonych w UAM*

Wniosek nr 018/07/POB3/0012

W ramach projektu opracowano serię modyfikowanych katalizatorów (bio)węglowych otrzymanych z melasy, zawierających powierzchniowe ugrupowania sulfonowe. Do ich funkcjonalizacji zastosowano m.in. rozcieńczony kwas siarkowy(VI) i promieniowanie mikrofalowe. Otrzymane materiały zostały szczegółowo scharakteryzowane z użyciem technik sorpcji azotu, analizy termogravimetrycznej oraz spektroskopii w podczerwieni. Następnie próbki te włączono do badań porównawczych nad szerszą grupą funkcjonalizowanych (bio)węgli z melasy, które testowano w procesie estryfikacji gliceryny kwasem octowym. Wyniki badań zaprezentowano w **publikacji H10** włączonej w cykl habilitacyjny.

Zaświadczenia potwierdzające realizację staży naukowych, wraz z kopiami publikacji powstałych w wyniku nawiązanej współpracy naukowej, stanowią **Załącznik 7**.

6. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę

6.1. Działalność dydaktyczna

Jako doktorantka, a następnie adiunkt na Wydziale Chemii UAM, prowadziłam liczne zajęcia laboratoryjne i terenowe w Zespole Dydaktycznym Technologii Chemicznej i Badań Materiałów, w tym również w języku angielskim. Integralną częścią mojej działalności dydaktycznej była także opieka merytoryczna i techniczna nad magistrantami realizującymi prace dyplomowe w Zakładzie Technologii Chemicznej pod kierunkiem prof. dr. hab. Mieczysława Kozłowskiego. W latach 2017–2025 wypromowałam samodzielnie **16 absolwentów studiów licencjackich** oraz pełniłam funkcję **recenzenta 18 prac licencjackich** powstałych na Wydziale Chemii UAM. Sprawowałam również funkcję **promotora pomocniczego rozprawy doktorskiej** mgr Karoliny Ptaszyńskiej oraz byłam promotorem prac studentów realizujących **projekty w ramach programu Erasmus+ i Advanced Best Student Grant**.

Szczegółowy wykaz mojej aktywności dydaktycznej przedstawiono poniżej.

6.1.1. Zajęcia realizowane w ramach pensum dydaktycznego

Zajęcia prowadzone przed uzyskaniem stopnia doktora:

- Chemia i technologia materiałów polimerowych (zajęcia laboratoryjne)
- Chemia i technologia materiałów polimerowych (zajęcia terenowe)
- Technologia tworzyw sztucznych (zajęcia laboratoryjne)
- Technologia tworzyw sztucznych (zajęcia terenowe)

Zajęcia prowadzone po uzyskaniu stopnia doktora:

- Technologia produkcji perfum i olejków (zajęcia laboratoryjne)
- Technologia wytwarzania preparatów kosmetycznych (zajęcia laboratoryjne)
- Preparatyka kosmetyczna (zajęcia laboratoryjne)
- Analysis of cosmetics products (zajęcia laboratoryjne)
- Podstawy chemii (zajęcia laboratoryjne)
- Chemia i technologia materiałów polimerowych (zajęcia laboratoryjne)
- Chemia i technologia materiałów polimerowych (zajęcia terenowe)
- Technologia tworzyw sztucznych (zajęcia laboratoryjne)
- Technologia tworzyw sztucznych (zajęcia terenowe)
- Podstawy technologii chemicznej (zajęcia laboratoryjne)
- Podstawy technologii chemicznej (zajęcia terenowe)
- Przygotowanie próbki (zajęcia laboratoryjne)
- Techniki przygotowania prób (zajęcia laboratoryjne)

- Podstawy chemii i technologii tworzyw sztucznych (zajęcia laboratoryjne)
- Podstawy przetwórstwa żywności pochodzenia zwierzęcego (zajęcia laboratoryjne)
- Od surowca do produktu – przetwórstwo żywności pochodzenia zwierzęcego (zajęcia laboratoryjne)
- Pracownia licencjacka (ćwiczenia)
- Przygotowanie do egzaminu dyplomowego (proseminarium)
- Opieka nad realizacją indywidualnego programu badawczego doktoranta (seminarium)

6.1.2. Promotorstwo prac dyplomowych

Promotorstwo prac doktorskich (promotor pomocniczy):

1. Karolina Ptaszyńska
Waloryzacja glicerolu z zastosowaniem katalizatorów węglowych
Wydział Chemii UAM, Poznań 2025

Promotorstwo prac licencjackich:

Prace realizowane jako teoretyczne:

1. K. Ptaszyńska
Polimery jako środki farmakologiczne wprowadzające leki do organizmu
Wydział Chemii, UAM, Poznań 2017
2. D. Grzeszcz
Otrzymywanie mikrosfer polimerowych, ich właściwości i potencjalne zastosowanie
Wydział Chemii, UAM, Poznań 2018
3. K. Kraśniewska
Materiały polimerowe stosowane w produkcji soczewek kontaktowych
Wydział Chemii, UAM, Poznań 2018
4. J. Kantek
Witamina A i jej pochodne w kosmetykach. Czy zawsze jest bezpieczna?
Wydział Chemii, UAM, Poznań 2018
5. A. Laskowska
Silikony w kosmetykach i produktach do pielęgnacji
Wydział Chemii, UAM, Poznań 2018
6. N. Gąciarz
Związki glinu w preparatach kosmetycznych – czy jest się czego bać?
Wydział Chemii, UAM, Poznań 2018

7. M. Magnucka
Polimery biodegradowalne – sposób na wysypiska śmieci?
Wydział Chemii, UAM, Poznań 2019
8. A. Marchlewska
Lecz rany polimerem – materiały polimerowe do otrzymywania środków opatrunkowych
Wydział Chemii, UAM, Poznań 2019
9. J. Olczyk
Polimerowa sztuczna skóra, czyli jak nauka odpowiada na potrzeby medycyny i kosmetologii
Wydział Chemii, UAM, Poznań 2019
10. J. Wiktorowska
Daj mi parasol, czyli o ochronie UV – filtry słoneczne w kosmetykach
Wydział Chemii, UAM, Poznań 2020
11. W. Weiss
Gdy bohater staje się przegrany – o związkach, substancjach i materiałach, które zawiodły
Wydział Chemii, UAM, Poznań 2020
12. W. Piotrowska
„Słodkie” bioplastiki – biotworzywa otrzymywane z cukrów
Wydział Chemii, UAM, Poznań 2021

Prace realizowane jako doświadczalne:

1. D. Mesjasz
Transestryfikacja oleju rzepakowego z udziałem tzw. zaawansowanych materiałów węglowych – synteza biodiesla
Wydział Chemii, UAM, Poznań 2018
2. M. Rachela
Modyfikowane materiały węglowe dla procesów waloryzacji glicerolu
Wydział Chemii, UAM, Poznań 2022
3. M. Gliński
Bifunctional carbon catalysts for the production of 5-hydroxymethylfurfural from sucrose
Wydział Chemii, UAM, Poznań 2023
4. V. Zhylach
Preparatyka i charakterystyka biowęgla z odpadów organicznych do potencjalnych zastosowań w produktach kosmetycznych
Wydział Chemii, UAM, Poznań 2024

6.1.3. Recenzje prac licencjackich

1. M. Drzewiecka
Polimery jako przedmiot badań kryminalistycznych
Wydział Chemii, UAM, Poznań 2017
2. K. Głogowska
Polimery pochodzenia naturalnego stosowane w kosmetyce
Wydział Chemii, UAM, Poznań 2017
3. K. Srocka
Zastosowanie kwasu hialuronowego w kosmetologii i medycynie estetycznej
Wydział Chemii, UAM, Poznań 2017
4. J. Patelska
Polimery w medycynie
Wydział Chemii, UAM, Poznań 2018
5. J. Garbarek
Analiza termiczna materiałów węglowych
Wydział Chemii, UAM, Poznań 2018
6. K. Rajewska
Optymalizacja reakcji otrzymywania polistyrenu metodą rozpuszczalnikową
Wydział Chemii, UAM, Poznań 2018
7. J. Strzelecki
Synteza i badanie właściwości polimerów przewodzących
Wydział Chemii, UAM, Poznań 2018
8. O. Grupa
Tworzywa sztuczne do pracy w warunkach ekstremalnych
Wydział Chemii, UAM, Poznań 2019
9. K. Łucjan
Nietypowe zastosowania polimerów
Wydział Chemii, UAM, Poznań 2019
10. A. Filipiak
Współczesne polimery biodegradowalne
Wydział Chemii, UAM, Poznań 2020
11. N. Bieřeśniewicz
Polimery pochodzenia naturalnego
Wydział Chemii, UAM, Poznań 2020

12. A. Drajkowska
Wodór jako proekologiczne paliwo przyszłości
Wydział Chemii, UAM, Poznań 2020
13. M. Walczak
Polimery stosowane w przemyśle kosmicznym
Wydział Chemii, UAM, Poznań 2021
14. K. Majewski
Ekologia a tworzywa sztuczne
Wydział Chemii, UAM, Poznań 2022
15. P. Siuda
Nanokatalizatory węglowe
Wydział Chemii, UAM, Poznań 2022
16. K. Wiciak
Współczesne metody przeróbki węgla
Wydział Chemii, UAM, Poznań 2022
17. D. Macioszek
Współczesne i przyszłościowe metody produkcji energii elektrycznej
Wydział Chemii, UAM, Poznań 2023
18. M. Piątek
Wykorzystanie odpadowego glicerolu do produkcji wartościowych produktów chemicznych
Wydział Chemii, UAM, Poznań 2025

6.1.4. Promotorstwo projektów studenckich

1. Karolina Ptaszyńska

Program Erasmus+, University of Porto (Portugalia), 09.09.2019 – 1.12.2019

Projekt: *Kompozyty węgiel/tlenek Nb dla procesu otrzymywania HMF z glukozy*

Rola: kopromotor (promotor główny: Prof. M.F.R. Pereira, University of Porto)

Wyniki uzyskane w trakcie realizacji projektu zostały opublikowane w **2 artykułach naukowych** (A1, A1) w czasopismach indeksowanych w bazie JCR:

A1. K. Morawa Eblagon, A. Malaika, K. Ptaszyńska, M.F.R. Pereira, J.L. Figueiredo

Impact of thermal treatment of Nb₂O₅ on its performance in glucose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural in water

Nanomaterials 10, 2020, 1685

- A2.** K. Morawa Eblagon, **A. Malaika**, K. Ptaszyńska, M.F.R. Pereira, M. Kozłowski, J.L. Figueiredo
Niobium oxide-phosphorylated carbon xerogel composites as solid acid catalysts for cascade conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural (HMF) in pure water
Catalysis Today 418, 2023, 114070

2. Manuel Castro Bravo

Program Erasmus+, University of Porto (Portugal), 01.09.2021 – 30.11.2021

Projekt: *Bifunctional carbon catalysts for the production of HMF from sucrose*

Rola: kopromotor (promotor główny: Prof. M.F.R. Pereira, University of Porto)

Wyniki uzyskane w trakcie realizacji projektu zostały zaprezentowane na **2 konferencjach** międzynarodowych (K1, K2) oraz opublikowane w formie **1 artykułu naukowego** w czasopiśmie z listy JCR (A1):

- A1.** K. Morawa Eblagon, R.G. Morais, **A. Malaika**, M.A. Castro Bravo, N. Rey-Raap, M.F.R. Pereira, M. Kozłowski
Production of 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) from Sucrose in Aqueous Phase Using S, N-Doped Hydrochars
Catalysts 15, 2025, 656
- K1.** K. Morawa Eblagon, M.A. Castro Bravo, **A. Malaika**, M. Kozłowski, M.F.R. Pereira, J.L. Figueiredo
Production of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) from sucrose using carbon-based bifunctional catalysts
12th International Conference NanoTech Poland 2022
Poznań, Poland, 1-3 June 2022, p. 35
- K2.** K. Morawa Eblagon, R. Gomes Morais, **A. Malaika**, M.A. Castro Bravo, N. Rey-Raap, M.F.R. Pereira, J.L. Figueiredo
Efficient production of hydroxymethylfurfural from sucrose in water promoted by S and N-doped carbon catalysts
21st World Conference on Carbon
London, United Kingdom, 2022, Extended Abstract Book pp. 264–266

3. Michał Gliński

Program Advanced Best Student Grant, Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza UAM (ID-UB UAM); numer wniosku: ID-UB 033/39

Zakład Technologii Chemicznej, Wydział Chemii UAM, 21.06.2022 – 21.09.2022

Projekt: *Synteza i charakterystyka modyfikowanych katalizatorów węglowych z cukrów dla procesów waloryzacji gliceryny*

Rola: promotor

Wyniki uzyskane w trakcie realizacji projektu zostały zaprezentowane w postaci **1 komunikatu** na konferencji międzynarodowej (K1):

K1. N. Matuszek, M. Gliński, **A. Malaika**, K. Morawa Eblagon, M.F.R. Pereira, J.L. Figueiredo, M. Kozłowski

Waste upgrading – carbon catalysts derived from sugar cane molasses for glycerol valorization to acetins

12th International Conference NanoTech Poland 2022

Poznań, Poland, 1-3 June 2022, P-A34, p. 108

4. Michał Gliński

Program Erasmus+, University of Porto (Portugalia), 21.06.2022 – 21.09.2022

Projekt: *Bifunkcyjne katalizatory węglowe dla procesu otrzymywania HMF z molasy trzcinowej*

Rola: kopromotor (promotor główny: dr K. Morawa Eblagon, University of Porto)

5. Eliane Rafaela António Adelino

Program Erasmus+, Zakład Technologii Chemicznej, Wydział Chemii UAM, 14.09.2025 – 14.12.2025

Projekt: *Synthesis, characterization, and catalytic testing of carbon catalysts for glycerol valorisation processes*

Rola: promotor

6.2. Osiągnięcia organizacyjne

Moje doświadczenie organizacyjne obejmuje m.in. pełnienie funkcji kierownika projektu badawczego finansowanego w ramach konkursu ID-UB, ogłoszonego przez Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, zakończonego publikacją oznaczoną jako **H10**. W latach 2015–2017 pełniłam funkcję sekretarza Sekcji Węglowej Polskiego Towarzystwa Chemicznego. Byłam również odpowiedzialna za opracowanie merytoryczne i techniczne dwóch nowych przedmiotów realizowanych na Wydziale Chemii UAM w ramach specjalności *Analityka Żywności*. Ponadto kierowałam częścią prowadzonych pracowni oraz utrzymywałam współpracę z podmiotami gospodarczymi zajmującymi się produkcją i przetwarzaniem polimerów (organizacja wyjazdów terenowych dla studentów uczestniczących w prowadzonych przeze mnie zajęciach).

Szczegółowe informacje dotyczące osiągnięć organizacyjnych przedstawiono poniżej.

Kierowanie pracownią przedmiotowa

- Chemia i technologia materiałów polimerowych (Zajęcia laboratoryjne)
- Chemia i technologia materiałów polimerowych (Zajęcia terenowe)
- Technologia tworzyw sztucznych (Zajęcia laboratoryjne)
- Technologia tworzyw sztucznych (Zajęcia terenowe)
- Podstawy przetwórstwa żywności pochodzenia zwierzęcego (Zajęcia laboratoryjne)

- Od surowca do produktu – przetwórstwo żywności pochodzenia zwierzęcego (Zajęcia laboratoryjne)

Przygotowanie nowego przedmiotu

- Podstawy przetwórstwa żywności pochodzenia zwierzęcego (Zajęcia laboratoryjne)
- Od surowca do produktu – przetwórstwo żywności pochodzenia zwierzęcego (Zajęcia laboratoryjne)
- Autorstwo skryptów do przygotowywanych przedmiotów

Organizacja zajęć terenowych

- Chemia i technologia materiałów polimerowych
- Technologia tworzyw sztucznych
- Wavin Polska S.A., Buk oraz Ikano Industry, Rogoźno

Funkcje w organizacjach

- Sekretarz Sekcji Węglowej Polskiego towarzystwa Chemicznego: 2015–2017

Działalność organizacyjna na rzecz wydziału

- Członek Rady Wydziału Chemii UAM – przedstawiciel adiunktów (powołanie na podstawie dorobku naukowego; kadencje 2020–2024 oraz 2024–2028)
- Członek komisji hospitacyjnych zajęć dydaktycznych na Wydziale Chemii UAM (lata akademickie 2024/2025, 2025/2026)

6.3. Osiągnięcia popularyzujące naukę

Organizacja oraz prowadzenie wydarzeń popularyzujących naukę na Wydziale Chemii UAM, w tym:

- Noc Naukowców – edycje w latach 2016, 2017, 2021, 2022, 2025
- Poznański Festiwal Nauki i Sztuki – edycje w latach 2016–2019, 2022, 2023, 2025
- Zajęcia integracyjne dla dzieci i młodzieży z Polski i Ukrainy – rok 2022

7. Pozostałe osiągnięcia naukowe nie związane z tematem habilitacji

7.1. Przebieg pracy naukowo-badawczej i plany dalszych badań

Badania prowadzone przeze mnie w Zakładzie Technologii Chemicznej na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu koncentrują się na katalizie heterogenicznej z wykorzystaniem materiałów węglowych. Obejmują one przede wszystkim preparatykę funkcjonalizowanych węgla różnych typów, ich charakterystykę fizykochemiczną oraz zastosowanie w wybranych procesach katalitycznych. Główny nurt tych badań został przedstawiony przy omówieniu prac stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego. Równolegle realizowałam również inne projekty badawcze (ujęte w spisie dorobku naukowego – **Załącznik 4A**), w tym m.in.:

- transestryfikację olejów roślinnych z wykorzystaniem węglowych katalizatorów kwasowych i zasadowych;
- rozkład metanu z udziałem katalizatorów metalicznych osadzonych na węglach;
- sprzężoną reakcję dehydrogenacji etylobenzenu/hydrogenacji nitrobenzenu na tlenkach metali osadzonych na węglach;
- waloryzację cukrów do hydroksymetylofurfuralu (HMF) z udziałem katalizatorów węglowych o charakterze kwasowym.

W dalszych badaniach zamierzam rozwijać projektowanie katalizatorów węglowych nowej generacji, charakteryzujących się kontrolowaną strukturą porowatą oraz precyzyjnie dobranymi ugrupowaniami funkcyjnymi, dedykowanych dla przemysłu chemicznego i paliwowego. Szczególnie interesującym kierunkiem będzie opracowywanie materiałów bifunkcyjnych i wielofunkcyjnych, w których na jednej powierzchni współwystępują centra kwasowe i zasadowe lub kwasowe Brønsteda i Lewisa. Tego typu układy umożliwiają prowadzenie reakcji wieloetapowych w jednym reaktorze, np. sprzężonej dehydratacji i estryfikacji cukrów do estrów furfuralowych, czy równoczesnej transestryfikacji i estryfikacji olejów roślinnych oraz ich odpadów. Takie podejście wpisuje się w trend katalizy tandemowej, pozwalającej ograniczyć liczbę etapów procesowych i poprawić efektywność energetyczną.

Szczególną uwagę planuję poświęcić waloryzacji surowców odnawialnych i odpadowych. Dotyczy to zarówno olejów posmażalniczych, jak i odpadowej gliceryny z produkcji biodiesla, które mogą stanowić substraty w procesach transestryfikacji i eteryfikacji, prowadzących do paliw drugiej generacji, m.in. biodiesla, i eterów tert-butyloowych gliceryny (GTBE). Z kolei konwersja cukrów (np. glukozy i fruktozy) pochodzących z biomasy lignocelulozowej w obecności katalizatorów węglowych o charakterze kwasowym pozwala na otrzymanie 5-hydroksymetylofurfuralu (HMF) oraz pochodnych furfuralu, które są uznawane za związki bazowe do dalszej syntezy (ang. *platform chemicals*). Mogą one służyć jako półprodukty do syntezy biopochodnych tworzyw, żywic, rozpuszczalników oraz dodatków paliwowych, otwierając drogę do rozwoju biogospodarki opartej na surowcach odnawialnych.

Istotnym kierunkiem będzie także pogłębianie wiedzy poznawczej na temat zależności pomiędzy mikrostrukturą materiałów węglowych, typem i rozmieszczeniem grup funkcyjnych a aktywnością katalityczną w określonych reakcjach. Badania te pozwolą na lepsze zrozumienie synergii pomiędzy różnymi centrami aktywnymi (np. grupami sulfonowymi i tlenowymi, kwasowymi i zasadowymi) oraz określenie mechanizmów adsorpcji reagentów i stabilności powierzchni w warunkach reakcji. Takie podejście umożliwi opracowanie bardziej uniwersalnych i zrównoważonych strategii modyfikacji materiałów węglowych, dostosowanych do różnych procesów transformacji biomasy i jej pochodnych.

7.2. Nagrody i wyróżnienia wynikające z działalności naukowej i dydaktycznej

- 2026

Wsparcie publikowania w prestiżowych czasopismach naukowych; Better than before

Wniosek nr 206/50/POB3/0001

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

- 2024
Bonus dla doświadczonych, wsparcie najbardziej produktywnej naukowo doświadczonej kadry naukowej UAM
Wniosek nr 152/05/POB3/0008
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
- 2023
Nagroda zespołowa II stopnia za osiągnięcia w pracy dydaktycznej
Uniwersytet im. Adam Mickiewicza w Poznaniu
- 2022
Bonus dla doświadczonych, wsparcie najbardziej produktywnej naukowo doświadczonej kadry naukowej UAM
Wniosek nr 074/05/POB3/0014
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
- 2021
Bonus za publikowanie w prestiżowych czasopismach
Wniosek nr 020/08/POB3/0037 oraz 020/08/POB3/0030
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
- 2020
Bonus dla młodych, wsparcie najbardziej produktywnej naukowo młodej kadry naukowej UAM
Wniosek nr 007/09/POB3/0025
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
- 2015
UAM: Unikatowy Absolwent = Możliwości. Wzrost potencjału dydaktycznego Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza poprzez proinnowacyjne kształcenie w jęz. angielskim, interdyscyplinarność, e-learning, inwestycje w kadry (stypendium)
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
- 2013
Stypendium Miasta Poznania za działalność naukową oraz osiągnięcia publikacyjne
Miasto Poznań

.....
(podpis wnioskodawcy)

