

Prof. dr hab. inż. Jacek Rynkowski

Łódź, 2018. 08. 07

Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej

Politechniki Łódzkiej,

90-924 Łódź, ul. Żeromskiego 116

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Agnieszki Ciemięgi

p.t.: „**Monolityczne, przepływowe mikroreaktory krzemionkowe z centrami kwasowymi.**

Otrzymywanie, właściwości i zastosowanie w wybranych procesach katalitycznych”

wykonanej w Instytucie Inżynierii Chemicznej Polskiej Akademii Nauk w Gliwicach

promotor pracy: dr hab. inż. Julita Mrowiec-Białoń

promotor pomocniczy: dr inż. Katarzyna Maresz

Podstawą przedstawionej do recenzji pracy doktorskiej jest cykl tematycznie spójnych dziewięciu artykułów, opublikowanych wyłącznie w renomowanych czasopismach naukowych: *Applied Catalysis A: General* (2), *Chemical Engineering Journal* (1), *Catalysis Communication* (1), *Microporous and Mesoporous Materials* (2), *Chemical and Process Engineering* (1), *Catalysts* (2). Sumaryczny IF wszystkich prac jest bardzo wysoki i wynosi **35,823**.

Przedmiotem rozprawy były badania nad otrzymaniem, funkcjonalizacją oraz aktywnością katalityczną w wybranych reakcjach organicznych innowacyjnych mikroreaktorów przepływowych opartych na monolitach krzemionkowych o strukturze hierarchicznej. Oprócz kopii wszystkich publikacji, rozprawa zawiera również 30 stronicowe opracowanie, obejmujące wstęp, cel pracy, metodykę badań, najważniejsze wyniki, podsumowanie, cytowaną literaturę a także streszczenia w języku polskim i angielskim. We wstępie autorka uwypukliła znaczenie zeolitowych materiałów porowatych szczególnie krzemionkowych o hierarchicznej strukturze porów oraz mikroreaktorów monolitycznych, które mogą być stosowane w warunkach przepływowych w wielu procesach katalitycznych. Zwróciła uwagę na możliwość konstruowania modułów złożonych z kilku mikroreaktorów połączonych w zróżnicowanych konfiguracjach, która umożliwia zastosowanie strategii

powiększania skali tzw. „numbering up”, ułatwiającej elastyczne przystosowanie wielkości produkcji do istniejących potrzeb.

Precyzyjnie zaplanowany cel pracy zakładał rozwiązanie wielu problemów badawczych; bardzo szeroki zakres badań, przekraczający znacznie wymagania stawiane standardowym pracom doktorskim, obejmował następujące, główne zagadnienia:

- syntezę monolitycznych nośników krzemionkowych, stanowiących podstawę badanych mikroreaktorów,
- funkcjonalizację otrzymanych materiałów, poprzez wprowadzenie odpowiednich centrów aktywnych,
- charakteryzację fizykochemiczną oraz strukturalną z zastosowaniem nowoczesnych technik instrumentalnych,
- określenie właściwości katalitycznych otrzymanych mikroreaktorów, pracujących w warunkach przepływowych, w reakcjach estryfikacji wybranych kwasów organicznych, selektywnego utlenienia trimetylowych pochodnych fenolu i benzochinonu oraz w największym stopniu chemoselektywnej redukcji związków karbonylowych, tzw. procesie Meerweina-Ponndorfa-Verleya,
- określenie relacji pomiędzy strukturą a aktywnością katalityczną wybranych badanych mikroreaktorów.

W kolejnych rozdziałach doktorantka zwięźle i przekonująco omówiła wszystkie najistotniejsze elementy, szczegółowo przedstawione w stanowiących integralną część rozprawy publikacjach – stosowaną metodykę, najważniejsze wyniki oraz podsumowanie. Komentarz do cyklu publikacji zasługuje na wysoką ocenę. Autorka zawarła w nim kwintesencję swoich dokonań naukowych.

Lektura publikacji a także komentarza pozwala na stwierdzenie, że niezwykle bogaty i ambitny plan badań został zrealizowany w całości.

Do najistotniejszych, w dużym stopniu nowatorskich wyników i osiągnięć pracy należy zaliczyć:

1. Otrzymanie monolitycznych nośników krzemionkowych o zróżnicowanej strukturze porowatej i właściwościach, umożliwiających pracę opartych na nich mikroreaktorów w szerokim zakresie natężenia przepływu reagentów i przy niewielkich oporach przepływu.

2. Przedstawienie, po raz pierwszy w otwartej literaturze naukowej, koncepcji mikroreaktora „monolit w monolocie” (MiM), polegającej na wypełnieniu kanałów komercyjnego monolitu kordierytowego, monolityczną krzemionką i uzasadnienie potencjalnej możliwości praktycznego zastosowania takiego rozwiązania.
3. Opracowanie aktywnych w reakcji estryfikacji kwasów octowego i mlekowego n-butanołem, mikroreaktorów z centrami kwasowymi Brönsteda, uzyskanymi w wyniku aktywacji nośnika grupami arenosulfonowymi.
4. Opracowanie metody syntezy mikroreaktorów tytanokrzemianowych o doskonałym rozproszeniu tytanu w matrycy krzemionkowej i wysokiej selektywności w reakcji utlenienia 2,3,6 trimetylofenolu do 2,3,5 trimetylo-1,4-benzochinonu oraz określenie relacji struktura – aktywność.
5. Przeprowadzenie obszernych i niezwykle wnikliwych badań nad opracowaniem i optymalizacją przepływowych monolitycznych mikroreaktorów do reakcji Meerweina-Ponndorfa-Verleya (redukcji aldehydów lub ketonów do odpowiednich alkoholi nienasyconych z wykorzystaniem drugorzędowych alkoholi jako donorów wodoru). Objęty one określenie wpływu typu metalu, prekursorów oraz otoczenia chemicznego centrów aktywnych na właściwości fizykochemiczne i katalityczne badanych materiałów, z których najbardziej efektywne okazały się mikroreaktory modyfikowane cyrkonem.

Kompleksowe badania i wyniki, dotyczące reakcji MPV stanowią największe w moim przekonaniu, osiągnięcie rozprawy. Ich znaczenie i nowatorski charakter wynika z faktu, że po raz pierwszy wykazano potencjalną możliwość praktycznego wykorzystania mikroreaktorów monolitycznych w procesie MPV. Oprócz heterogenizacji układu katalitycznego, wielką korzyścią takiego rozwiązania byłoby uniknięcie konieczności separacji katalizatora z mieszaniny reakcyjnej, a tym samym ograniczenie kontaktu katalizatora z wilgocią, prowadzącego do jego szybkiej dezaktywacji.

Wszystkie publikacje są wieloautorskie (3-5 autorów). Jak wynika z dołączonych do pracy oświadczeń doktorantki i wszystkich współautorów, bardzo duży udział mgr inż. Agnieszki Ciemięgi w syntezie, funkcjonalizacji materiałów, ich badaniach fizykochemicznych i katalitycznych, a także przygotowaniu manuskryptów jest bezsporny i nie budzi żadnych wątpliwości.

Nie mam zastrzeżeń do treści zawartych w artykułach, wchodzących w skład rozprawy. Wszystkie reprezentują wysoki poziom naukowy, już sam fakt opublikowania w czasopismach wysokiej rangi, świadczy o tym, że zostały poddane bardzo szczegółowej i skrupulatnej procedurze recenzenckiej.

Prosiłbym doktorantkę o wyjaśnienie lub komentarz do następujących zagadnień:

1. Odnośnie mechanizmu reakcji MPV, powszechnie akceptowany (także przez doktorantkę) jest pogląd, że transfer wodoru następuje w wyniku jednoczesnej koordynacji aldehydu lub ketonu i alkoholu na tym samym centrum Lewisa. Tymczasem kilka lat temu, Komanoya i in. (*J. Phys. Chem. C* **119**, 2015, 26540) zasugerowali, że mechanizm redukcji MPV na ZrO_2 przebiega wg synergistycznego mechanizmu, angażującego zarówno miejsca kwasowe Lewisa, jak również centra zasadowe na powierzchni ZrO_2 . Praca jest cytowana w **P5** i **P8**, jednakże bez odniesienia do proponowanego mechanizmu. Chciałbym poznać opinię doktorantki na ten temat.
2. Postęp reakcji w publikacjach przedstawiany jest przy pomocy tzw. produktywności mikroreaktorów. Uzyskane w pracach doktorantki dane [tabele 2 (**P5**), 5 (**P8**), 1 (**P9**)] porównywane są z wynikami innych autorów, otrzymanymi najczęściej w reaktorach okresowych, a więc w zupełnie innych warunkach. Jaki był sposób przeliczenia wyników, umożliwiający ich porównania?
3. Czy były prowadzone (zapowiadane w **P3**) rozszerzone badania stabilności mikroreaktorów?

Przedstawione uwagi mają dyskusyjny charakter i w żaden sposób nie wpływają na wysoce pozytywną ogólną ocenę rozprawy. Z przekonaniem stwierdzam, że Pani mgr inż. Agnieszka Ciemięga przedstawiła rozprawę doktorską na bardzo wysokim poziomie. Nowatorstwo pracy polega przede wszystkim na przekonującym, dobrze uzasadnionym naukowo, wykazaniu możliwości wykorzystania odpowiednio modyfikowanych mikroreaktorów monolitycznych, jako układów katalitycznych trudnych do przeprowadzenia, wymagających bardzo wysokich selektywności do pożądaných produktów, reakcji organicznych. Doktorantka udowodniła, że w pełni opanowała umiejętności przeprowadzania skomplikowanych syntez monolitycznych materiałów porowatych, wykorzystania w badaniach wielu trudnych metod instrumentalnych, trafnej interpretacji i

dyskusji uzyskanych wyników, a także ich jasnego opisu. Rozprawa spełnia bez zastrzeżeń wszelkie wymagania, stawiane pracom doktorskim przez ustawę z dnia 14 marca 2003 r. (Dz.U. nr 65 poz. 595 z późniejszymi zmianami) o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki.

Wnoszę więc do Rady Naukowej Instytutu Inżynierii Chemicznej Polskiej Akademii Nauk w Gliwicach o przyjęcie pracy i dopuszczenie Pani mgr inż. Agnieszki Ciemięgi do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie, biorąc pod uwagę przedstawione w recenzji walory rozprawy, wyrażam głębokie przekonanie, że zasługuje ona na wyróżnienie.

