Wydział Chemiczny
Katedra Technologii Chemicznej
Organicznej i Petrochemii

Prof. dr hab. inż.
Beata Orlińska

Recenzja rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Piotra Miądlickiego
pt.: „Izomeryzacja alfa-pinenu na syntetycznych katalizatorach tytanowo-silikatowych oraz na porowatych materiałach pochodzenia naturalnego”

Przedłożona do recenzji praca doktorska Pana mgr inż. Piotra Miądlickiego pt.: „Izomeryzacja alfa-pinenu na syntetycznych katalizatorach tytanowo-silikatowych oraz na porowatych materiałach pochodzenia naturalnego” została wykonana pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Agnieszki Wróblewskiej w Katedrze Materiałów Katalitycznych i Sorpcyjnych Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie.

Dysertacja dotyczy procesu izomeryzacji α–pinenu, który obecnie budzi duże zainteresowanie ze względu na możliwość wykorzystania w przemysłowych procesach przerobu biomasy do wartościowych chemikaliów. Źródłem surowca stosowanego w procesie jest bowiem terpentyna pozyskiwana z destylacji żywicy sosnowej oraz produkcja papieru z drewna sosny, jodły i świerku, a proces jego izomeryzacji pozwala na uzyskanie szeregu wartościowych produktów, jak kamfen i limonen.

Autor rozprawy poszukując nowych katalizatorów dla reakcji izomeryzacji α–pinenu wybrał jako przedmiot badań syntetyczne materiały tytanowo-silikatowe, jak i porowate materiały pochodzenia naturalnego. Wytypowane heterogeniczne katalizatory miały zapewnić wysoką konwersję surowca i selektywność do pożądanych produktów, prostą separację z mieszanin poreakcyjnych, a równocześnie charakteryzować się niską ceną, wysoką stabilnością termiczną i chemiczną oraz możliwością wielokrotnego zawrotu. Spełniając te warunki opracowane materiały mogłyby być konkurencyjne w stosunku do tlenku tytanu(IV) modyfikowanego kwasem siarkowym(VI), który obecnie jest wykorzystywany jako katalizator w przemysłowym procesie izomeryzacji α–pinenu.

W mojej ocenie tematyka badań jest aktualna i wpisuje się w dziedzinę nauk inżynieryjno--technicznych w dyscyplinie inżynieria chemiczna.

Politechnika Śląska
Wydział Chemiczny
Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii
ul. Krzywoustego 4, pok. 321, 44-100 Gliwice
+48 32 237 10 32 / +48 32 237 11 82
beata.orlinska@polsl.pl

NIP 631 020 07 36
ING Bank Śląski S.A. o/Gliwice 60 1050 1230 1000 0002 0211 3056

HR EXCELLENCE IN RESEARCH
Wydział Chemiczny Politechniki Śląskiej

Przedstawiona praca składa się z następujących części: streszczenia w języku polskim, ankiety dorobku naukowego, przewodnika po publikacjach oraz kopii 5 publikacji przedstawionych jako osiągnięcie naukowe. Przewodnik po publikacjach liczy 27 stron i składa się z wstępu teoretycznego, celu pracy, omówienia wyników badań, wniosków i spisu literatury.

Doktorant we wstępie teoretycznym przewodnika przedstawia przemysłowe procesy otrzymywania α-pinenu i jego znaczenie jako surowca w syntezie cennych substancji, w tym otrzymywanych na drodze jego izomeryzacji kamfenu i limonenu. Proces izomeryzacji α-pinenu pokazuje jako alternatywę dla syntezy kamfenu metodą poprzez chlorek bornylu charakteryzującą się niekorzystną ekonomią atomów. Złożony mechanizm reakcji izomeryzacji zilustrowany na schemacie 3 (str. 27) ukazuje możliwe różne ścieżki reakcji, a tym samym wskazuje na trudność opracowania selektywnego katalizatora. Za wartościowe uważam tabelaryczne zestawienie na stronie 28 opisanych w literaturze heterogenicznych katalizatorów procesu izomeryzacji α-pinenu wraz z konwersją surowca i warunkami reakcji. Zabrakło mi jednak w tabeli informacji na temat selektywności do pożądanych produktów, która jest kluczowa do oceny przydatności katalizatorów dla procesów o znaczeniu przemysłowym. Wystarczające mogłoby być odwołanie do publikacji współautorstwa Doktoranta w *Microporous and Mesoporous Material 324 (2021) 111226* (pozycja nr 4 cyklu), w której zestawiono selektywność do kamfenu i limonenu wobec tych samych katalizatorów. Cytowane w tabeli 1 przewodnika pozycje od 26 do 50 to prace opublikowane w ostatnich dwóch dekadach, które potwierdzają aktualność tematyki rozprawy. W mojej ocenie analiza danych literaturowych uzasadnia podjęcie badań nad nowymi heterogenicznymi katalizatorami dla procesu izomeryzacji α-pinenu.

W kolejnym rozdziale Autor definiuje cel pracy jako poszukiwanie nowych, heterogenicznych katalizatorów dla procesu izomeryzacji α-pinenu. W mojej opinii warto byłoby w tym miejscu dodać cechy jakimi powinien charakteryzować się nowy katalizator. Postawiony cel Doktorant zamierzał zrealizować poprzez wytypowanie do badań katalizatorów tytanowo-silikatowych Ti-SBA-5, Ti-MCM-41 i TS-1 o różnej zawartości tytanu, modyfikowanego kwasem siarkowym(VI) klinoptylolitu oraz modyfikowanego kwasem azotowym(V) lub/i solnym węgla aktywnego DT0. Aktywność tych materiałów porównał w ramach każdej serii, a dla wybranych na tej podstawie materiałów wyznaczył korzystne warunki prowadzenia reakcji izomeryzacji α-pinenu. Autor jednak nie sprecyzował w tym miejscu czy podczas wyboru katalizatora do dalszych badań uwzględniał jedynie konwersję α-pinenu, czy jak przypuszczam, również wysokie selektywności

do pożądanych produktów. Tego typu informacje znajdują się natomiast w publikacjach i w dalszej części przewodnika.

W rozdziale 3 Doktorant omawia wyniki badań odnosząc się do kolejnych powiązanych tematycznie artykułów naukowych, które przedłożył jako osiągnięcie naukowe.

Dysertacja dotyczy następujących materiałów zastosowanych w roli heterogenicznych katalizatorów w reakcji izomeryzacji α-pinenu:

- Ti-SBA-15 otrzymanego w syntezie, w której stosunek molowy Si : Ti wynosił 40 : 1, opisanego w pracy opublikowanej w czasopiśmie ***Reaction Kinetics, Mechanism and Catalysis*** **119 (2016) 641 (IF 1,26)** (pozycja 1 cyklu);
- serii materiałów Ti-SBA-15 o różnej zawartości tytanu, w których podczas syntezy stosunek molowy Si : Ti wahał się od 10 :1 do 40 : 1, opisanych w ***Microporous and Mesoporous Materials*** **258 (2018) 72 (IF 4,18)** (pozycja 2 cyklu);
- serii materiałów Ti-MCM-41 o różnej zawartości tytanu, w których podczas syntezy stosunek molowy Si : Ti wynosił od 10 :1 do 40 : 1, opisanych w ***Catalysts*** **9 (2019) 396 (IF 3,52)** (pozycja 3 cyklu);
- syntetycznych zeolitów tytanowo-silikatowych TS-1 o różnej zawartości tytanu, które okazały się nieaktywne w reakcji izomeryzacji;
- wybranych glinokrzemianów pochodzenia naturalnego jak: haloizyt, sepiolit, wermikulit, montmorylonit i klinoptylolit;
- serii modyfikowanych wodnymi roztworami kwasu siarkowego(VI) klinoptylolitów opisanych w ***Microporous and Mesoporous Materials*** **324 (2021) 111266 (IF 5,46)** (pozycja 4);
- serii modyfikowanych roztworami kwasu solnego oraz azotowego(V) węgli aktywnych DT0, opisanych w ***Catalysts*** **14 (2021) 7811 (IF 3,62)** (pozycja 5).

W pierwszej publikacji z cyklu w *Reaction Kinetics, Mechanism and Catalysis* z 2016 roku wykazano możliwość wykorzystania otrzymanego w ramach pracy doktorskiej katalizatora Ti-SBA-15 w reakcji izomeryzacji α-pinenu bez rozpuszczalnika. Uzyskane selektywności do kamfenu i limonenu oraz konwersja α-pinenu uzasadniały podjęcie dalszych badań

w tym obszarze. Ich efektem była publikacja w wysokopunktowanym czasopiśmie *Microporous and Mesoporous Materials* w 2018 roku, w której opisano cztery różne katalizatory Ti-SBA-15 o zawartości tytanu od 0,6 do 2,33%. W kolejnym kroku otrzymano i wykorzystano jako katalizatory materiały Ti-MCM-41, wobec których w łagodniejszych warunkach uzyskano porównywalną konwersję α-pinenu i wyższe selektywności do kamfenu i limonenu niż wobec materiałów Ti-SBA-15 (pozycja 3). W oparciu o wstępne próby nad możliwością wykorzystania w badanej reakcji naturalnych glinokrzemianów, przedstawione jedynie w przewodniku, wykazano, że najwyższe konwersje α-pinenu uzyskuje się wobec klinoptylitu. Podjęto więc badania nad modyfikacją tego materiału kwasem siarkowym(VI) i możliwością wykorzystania w reakcji izomeryzacji α-pinenu. Wyniki badań opublikowano w wysokopunktowanym czasopiśmie *Microporous and Mesoporous Materials* w 2021 roku. W ostatniej załączonej do cyklu publikacji w czasopiśmie *Catalysts* z 2021 roku badano inny typ materiałów porowatych modyfikowane węgle aktywne. Na wysoką wartość przedstawionych do oceny publikacji wpływa opisana w nich szczegółowa charakterystyka aktywnych w reakcji izomeryzacji α-pinenu materiałów z wykorzystaniem szeregu technik takich jak: UV-Vis, FTIR, XRD, SEM, TEM, XRF.

Na podstawie przeprowadzonych testów katalitycznych stwierdzono, że najbardziej aktywne w danej grupie są następujące materiały:

- Ti-SBA-15 o zawartości tytanu 1,1% (stosunek Si : Ti w żelu krystalizacyjnym 20 : 1),
- Ti-MCM-41 o zawartości tytanu 12,1% (stosunek Si : Ti w żelu krystalizacyjnym 10 : 1),
- klinoptylolit modyfikowany wodnym roztworem kwasu siarkowego(VI) o stężeniu 0,1M,
- węgiel aktywny DT0 modyfikowany roztworami kwasu solnego i azotowego(V) o stężeniach odpowiednio 35 i 65%.

Dla tych katalizatorów określono wpływ na konwersję surowca i selektywność do głównych produktów takich parametrów jak: temperatura, czas reakcji i ilość katalizatora. Na tej podstawie wyznaczono korzystne warunki procesu. Skład złożonych produktów reakcji oznaczano z wykorzystaniem chromatografii gazowej. Dla reakcji izomeryzacji α-pinenu wobec modyfikowanego węgla aktywnego wyznaczono stałe szybkości reakcji w różnych temperaturach oraz energię aktywacji.

Przewodnik po publikacjach jednoznacznie wskazuje, że prace są powiązane tematycznie i dotyczą reakcji izomeryzacji α-pinenu wobec heterogenicznych katalizatorów. Przedstawione w przewodniku wnioski są prawidłowe i nie budzą zastrzeżeń. Przewodnik kończy się spisem literatury obejmującym 66 prac, w znacznej części opublikowanych w ostatnich dwóch dekadach.

W przewodniku zabrakło mi jednak porównania badanych grup katalizatorów pod kątem ich przydatności w przemysłowym procesie izomeryzacji α-pinenu, w tym uzyskanych wobec nich konwersji α-pinenu, selektywności do pożądanych produktów kamfenu i limonenu, określonych korzystnych warunków procesu, jak i ich dostępności, ceny, metody otrzymywania, możliwości regeneracji i zawrotu.

Doktorant załączył do rozprawy kopie 5 publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe. Warte podkreślenia jest, że wszystkie artykuły zostały zrecenzowane i opublikowane w renomowanych czasopismach z listy JCR o wysokich współczynnikach oddziaływania oraz dużej liczbie punktów MNiSW. Sumaryczna wartość współczynnika IF dla tych prac wynosi 18 (sumaryczny 5-letni IF 19,8), a liczba punktów MNiSW 480. Sumaryczna liczba cytowań, jak podaje Autor na stronie 7, w momencie składania pracy wynosiła 32 i wzrosła do 43 na dzień 19.02.2023 (Scopus), co świadczy o dużym zainteresowaniu tematem.

Wchodzące w cykl artykuły są wieloautorskie, a swój wkład Doktorant przedstawił w ankiecie dorobku naukowego na stronach 5 – 7 rozprawy. Udział procentowy w ich przygotowanie Autor dysertacji oszacował pomiędzy 30 a 70%. Wkład Doktoranta jest niższy w pierwszych publikacjach cyklu z 2016 i 2018 roku (pozycja 1 i 2), a w ostatnich dwóch z 2021 roku (pozycja 4 i 5) wynosi aż 65 – 70%. Zgodnie z przedstawioną ankietą dorobku we wszystkich pracach udział Doktoranta polegał na przygotowaniu katalizatorów, badaniu ich aktywności w reakcji izomeryzacji oraz określeniu składu mieszanin poreakcyjnych metodą chromatografii gazowej. Spośród technik stosowanych do charakterystyki katalizatorów wykonywał i interpretował wyniki analiz UV-Vis (pozycje 2, 3, 4), FTIR (pozycje 2,3,4,5) oraz XRD (pozycje 4 i 5). Współuczestniczył też w dyskusji wyników z innymi autorami oraz współtworzył pierwsze wersje publikacji.

Wysoko oceniam publikację w *Microporous and Mesoporous Materials* z 2021 roku, w której Pan Piotr Miądlicki jest pierwszym autorem, a swój wkład w jej przygotowanie ocenia na 70%.

Wykorzystanie modyfikowanego kwasem siarkowym(VI) naturalnego klinoptylitu jako katalizatora w reakcji izomeryzacji α-pinenu wydaje się mieć duży potencjał przemysłowy ze względu na jego wysoką aktywność, dzięki której proces zachodzi w krótkim czasie w łagodnych warunkach, prostotę otrzymywania i niską cenę. Istotny jest również brak rozpuszczalnika w procesie.

W ankiecie Doktorant zestawił sumaryczny dorobek, na który składają się poza 5 publikacjami wchodzącymi w cykl 22 prace w recenzowanych czasopismach z listy JCR, 26 patentów polskich, 15 zgłoszeń patentowych, 11 wystąpień lub posterów na konferencjach krajowych i międzynarodowych. Sumaryczny Impact Factor wynosi 90,654, liczba cytowani 166, a indeks Hirscha 9 (wg bazy Scopus). Doktorant był stypendystą w dwóch projektach (OPUS i SONATA) oraz wykonawcą w trzech innych, w tym w projekcie LIDER oraz dwóch finansowanych przez Regionalny Program Operacyjny Województwa Zachodniopomorskiego 2014-2020. Aktywnie uczestniczył w działaniach popularyzujących naukę, jak: Noc Naukowców i Festiwal Nauki oraz prowadził ćwiczenia laboratoryjne dla szkół. Swoją pracę dzieli pomiędzy naukę a dydaktykę uczestnicząc w prowadzeniu zajęć z zakresu technologii chemicznej.

Podsumowując stwierdzam, że cykl publikacji zawiera cenny materiał badawczy obejmujący szczegółową charakterystykę otrzymanych materiałów, testy katalityczne, a następnie określenie korzystnych warunków reakcji izomeryzacji α-pinenu, w której uzyskuje się nie tylko wysoką konwersję, ale również selektywność do kamfenu i limonenu. Doktorant otrzymał wszystkie badane jako katalizatory materiały, określił skład ilościowy złożonych produktów reakcji wykorzystując chromatografię gazową, jak i wykazał się znajomością szeregu technik wykorzystywanych do charakteryzowania stałych katalizatorów.

Na tej podstawie stwierdzam, że oceniana praca doktorska Pana mgr inż. Piotra Miądlickiego pt.: „Izomeryzacja alfa-pinenu na syntetycznych katalizatorach tytanowo-silikatowych oraz na porowatych materiałach pochodzenia naturalnego” spełnia wymagania zapisane w art. 13 ust.1 ustawy z dnia 14.03.2003 r. o stopniach i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z dnia 21.06.2016 r., poz. 882) i wnoszę do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Zachodniopomorskiego Uniwersytetu w Szczecinie o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Równocześnie wnioskuję o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pan mgr inż. Piotra Miądlickiego, ze względu na przedstawiony materiał o znacznej wartości naukowej, ale też aplikacyjnej. Wartość naukową potwierdza opublikowanie uzyskanych wyników w wysokopunktowanych czasopismach z listy JCR o łącznym IF 19,8 i liczbie punktów MNiSW wynoszącej 480. Szczególnie warta uwagi jest praca w *Microporous and Mesoporous Materials* 324 (2021) 111266 (IF 5,46), w której Doktorant jest pierwszym autorem, a swój wkład w przygotowanie ocenia na 70%. Na uwagę zasługuje również bogaty dorobek, który nie wchodzi w skład cyklu publikacji, obejmujący 22 prace w recenzowanych czasopismach naukowych z listy JCR, 26 patentów polskich, 15 zgłoszeń patentowych, 11 wystąpień lub posterów na konferencjach krajowych i międzynarodowych. Wskaźniki charakteryzujące dorobek Doktoranta to sumaryczny Impact Factor 90,654, liczba cytowani 166 i indeks Hirscha 9 (wg bazy Scopus).

Z wyrazami szacunku

Beata Orlińska