Wydział Chemiczny
POLITECHNIKA WARSZAWSKA
dr hab. inż. Michał Młotek

ul. Noakowskiego 3
00-664 Warszawa
tel.: (+22) 234 7679;
e-mail: michal.mlotek@pw.edu.pl

Warszawa, dn. 12.02.2023.

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. inż. Piotra Miądlickiego,

zatytułowanej:

„Izomeryzacja alfa-pinenu na syntetycznych katalizatorach tytanowo-silikatowych oraz na porowatych materiałach pochodzenia naturalnego"

Promotor: prof. dr hab. inż. Agnieszka Wróblewska

Recenzję sporządziłem na podstawie przepisów dotyczących postępowania w przewodzie doktorskim, a w szczególności art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2022 r. poz. 574 z późniejszymi zmianami) a także wcześniejszych aktów prawnych m.in. art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65, poz. 595 z późniejszymi zmianami), w brzmieniu ustalonym ustawą z dnia 18 marca 2011 r. (Dz. U. Nr 84, poz. 455 z późniejszymi zmianami), oraz zgodnie z rozporządzeniem Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 22 września 2011 r. w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodach doktorskich, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz. U. Nr 204, poz. 1200), Rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 19 stycznia 2018 r. w sprawie szczegółowego trybu przeprowadzania czynności w przewodach doktorskich, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora i komunikatów innych powiązanych organów.

Do zrecenzowania przedstawiono mi rozprawę doktorską mgr. inż. Piotra Miądlickiego pt. „Izomeryzacja alfa-pinenu na syntetycznych katalizatorach tytanowo-silikatowych oraz na porowatych materiałach pochodzenia naturalnego".
Promotorem pracy jest Pani prof. dr hab. inż. Agnieszka Wróblewska

1. Wstęp

Krystaliczne materiały porowate są przedmiotem badań naukowców ze względu na ich szerokie zastosowanie w katalizie oraz adsorpcji. Materiały te posiadają szereg właściwości, które powodują zwiększenie selektywności lub szybkości wybranych reakcji lub wydzielenie wybranego składnika z mieszaniny gazów lub cieczy. Na właściwości materiałów porowatych najistotniejszy wpływ mają wielkość i rodzaj porów, ilość i charakter miejsc aktywnych a także odporność termiczna i chemiczna. Najczęściej stosowanymi materiałami porowatymi są:

zeolity (ZSM-5, Zeolit A i Silicate-1), uporządkowane krzemionkowe materiały porowate (MCM-41, MCM-48, MCM-50 i SBA-15) oraz związki metaloorganiczne MOF. Materiały te mogą być zastosowane jako katalizatory w wielu reakcjach chemicznych w tym do przetwarzania wielu związków organicznych. Przykładem takiej reakcji jest izomeryzacja α-pinenu, w której w zależności od zastosowanego katalizatora otrzymuje się różne produkty.

Terpeny, których przedstawicielem jest α -pinen mogą być alternatywnym źródłem związków organicznych otrzymywanych z surowców pochodzących z ropy naftowej. Biologiczna aktywność terpenów sprawia, że znalazły one bardzo liczne zastosowania w medycynie i w kosmetyce. Również pochodne terpenów, otrzymane na drodze modyfikacji ich struktur, znajdują zastosowanie jako związki biologicznie czynne, stosowane w nowoczesnych terapiach w medycynie lub są wykorzystywane w preparatach kosmetycznych. Jedną z dróg przekształceń terpenów (w tym α-pinenu) jest reakcja izomeryzacji, która przebiega w obecności odpowiednio dobranego katalizatora heterogenicznego.

2. Ocena rozprawy doktorskiej

Podczas realizacji pracy doktorskiej Doktorant podjął tematykę związaną z wykorzystaniem surowców pochodzenia naturalnego w przemyśle farmaceutycznym i kosmetycznym. Surowce te często poddaje się obróbce chemicznej w celu uzyskania bardziej wartościowych substancji. Tego typu prace badawcze są szeroko prowadzone na całym świecie, co uzasadnia celowość podjętych badań. Doktorant skupił się na reakcji izomeryzacji jednego z terpenów - α-pinenu metodami katalitycznymi. Jest to jeden z najszerzej wykorzystywanych monoterpenów, a prace w tej dziedzinie prowadzone są od wielu lat o czym świadczą liczne cytowania i publikacje. Z tego powodu podjętą tematykę uważam za ważną, aktualną oraz, że posiada ona wysoki potencjał aplikacyjny.

Podstawą rozprawy jest 5 publikacji naukowych indeksowanych w JCR o łącznym IF=18,044 i sumarycznej liczbie punktów MNiSW 480. Wszystkie publikacje stanowiące osiągnięcie naukowe zostały napisane przy współudziale innych autorów, dlatego komplementarną częścią rozprawy doktorskiej są oświadczenia Doktoranta i członków zespołu o wkładzie ich pracy. Pracując w zespole jest to całkowicie naturalny stan rzeczy, a na szczególne uznanie zasługuje zwiększający się udział Doktoranta w kolejnych artykułach, co niewątpliwie związane jest z jego rozwojem naukowym.

W przedstawionej rozprawie mgr inż. Piotr Miądlicki jasno nakreślił cel i zakres prowadzonych prac badawczych. Głównym celem było opracowanie nowych, wcześniej nieznanych, heterogenicznych katalizatorów do procesu izomeryzacji α-pinenu i zbadanie ich aktywności. Doktorant wytworzył kilka typów katalizatorów: katalizatory tytanowo-silikatowe oparte na syntetycznych mezoporowatych układach krzemionkowych Ti-SBA-15, Ti-MCM-41 i TS-1 o różnej zawartości tytanu; oparte na naturalnych krzemianach i glinokrzemianach w tym klinoptylolicie oraz węglu aktywnym DT0. Właściwości fizyko-chemiczne otrzymanych materiałów porowatych zostały scharakteryzowane za pomocą zaawansowanych metod instrumentalnych: XRD, FTIR, UV-Vis, SEM, TEM, ED-XRF, EDX, XPS i ICP, a wyniki tych badań zostały opublikowane w wielu artykułach w czasopismach z listy JCR.

Doktorant przeprowadził badania izomeryzacji α-pinenu wyznaczając zależność stopnia przemiany i selektywności α-pinenu do kamfenu i limonenu od temperatury, czasu trwania reakcji i ilości katalizatora. Na podstawie tych wyników przygotowano publikację nr 1 z cyklu. W dalszej części prac badawczych określono wpływ zawartości tytanu w masie katalizatora na jego aktywność. W tym celu przygotowano serię katalizatorów typu Ti-SBA-15, których strukturę potwierdzono badaniami instrumentalnymi oraz przeprowadzono badania aktywności. Stwierdzono, że najbardziej aktywny był katalizator zawierający 1,1 %wag. Ti (Ti-SBA-15 20:1). Warto wyjaśnić dlaczego, bardziej aktywny jest układ Ti-SBA-15 20:1 niż Ti-SBA-15 40:1, pomimo że ten drugi zawiera więcej substancji aktywnej czyli tytanu. Ponadto stosując katalizator Ti-SBA-15 20:1 konwersja α-pinenu jest wysoka, ale otrzymuje się sześć produktów izomeryzacji w tym suma selektywności kamfenu i limonenu jest niższa niż przy użyciu katalizatora Ti-SBA-15 10:1 (publikacja 1).

W tej części pracy na stronie 32 wkradła się drobna nieścisłość: FTIR to spektroskopia w podczerwieni z transformacją Furiera, a nie „spektroskopia furierowska w podczerwieni". Na tej stronie pojawiają się też rozwinięte nazwy metod badawczych, które wcześniej zostały zdefiniowane i opisane skrótem. W takich przypadkach należałoby użyć skrótu tych metod. Dalsze badania reakcji izomeryzacji Doktorant prowadził z użyciem katalizatora Ti-MCM-41. Z opisu preparatyki katalizatora w publikacji 3 wynika, że synteza była prowadzona w wodzie amoniakalnej natomiast w Przewodniku Doktorant napisał „w obecności amoniaku", co może sugerować fazę gazową. Badania aktywności katalizatora prowadzono w trochę innych warunkach niż opisane jako najkorzystniejsze w przypadku stosowania katalizatora Ti-SBA-15. Warto wyjaśnić dlaczego zastosowano temperaturę 160 ºC a nie 180 ºC, ilość katalizatora 7,5 %wag. a nie 15 %wag. Za bardzo cenne spostrzeżenie należy uznać brak aktywności w procesie izomeryzacji α-pinenu katalizatorów w typu TS1. Doktorant wyjaśnił to zjawisko oraz podał powody zaniechania dalszych badań z tą grupą katalizatorów.

Bardzo ciekawą częścią pracy jest ta, w której badane były aktywności naturalnych krzemianów i glinokrzemianów. Doktorant uzyskał wysokie, powyżej 90%, stopnie przemiany α-pinenu. Są to wartości porównywalne do najlepszych jakie uzyskano stosując katalizatory syntetyczne. Na podstawie wstępnych badań, jako katalizator wybrano klinoptylolit i przeprowadzono jego modyfikację roztworami kwasu siarkowego(VI). Warto było w tym miejscu napisać czego oczekuje się po takiej modyfikacji. Informacja, że tak postępowano z TiO_2 w rozprawie doktorskiej jest niewystarczająca. Przy oznaczaniu centrów kwasowych miareczkowanie mocnej zasady mocnym kwasem warto wykonywać wobec wskaźnika zmieniającego barwę bliżej pH 7, np.: błękit bromotymolowy (zmiana barwy 6,0-7,6). Zastosowanie fenoloftaleiny (8,4-10) nie jest błędem, ale może wprowadzać pewien błąd systematyczny. Dużym osiągnięciem doktoranta jest uzyskanie wysokiego stopnia przemiany α-pinenu i sumarycznej selektywności do limonenu i kamfenu wynoszące odpowiednio 88% i 85% stosując klinoptylolit modyfikowany 0,1 M H_2SO_4.

Istotną częścią pracy doktorskiej są badania izomeryzacji α-pinenu przeprowadzone na wysokopowierzchniowych węglach aktywnych modyfikowanych kwasami. Katalizatory te charakteryzowały się wysokim stopniem przemiany substratu przy relatywnie niskiej selektywności do limonenu, który przy wydłużaniu czasu reakcji ulega dalszym przemianom. Na uwagę zasługuje też fakt, że niemodyfikowany węgiel aktywny i modyfikowany w kwasie

solnym nie wykazują znaczącej aktywności w procesie izomeryzacji α-pinenu. Całkowity stopień przemiany α-pinenu wynosi odpowiednio 16 i 24%, pomimo że powierzchnie właściwe BET tych materiałów przekraczają 1000 m^2/g. W tych samych warunkach stosując węgiel aktywny modyfikowany kwasem azotowym(V) oraz mieszaniną kwasów solnego i azotowego uzyskuje się stopień przemiany o wartościach odpowiednio 79 i 100%, pomimo że powierzchnia właściwa BET tych katalizatorów jest o ok. połowę niższa niż niemodyfikowanego. Efekt ten jest wyjaśniony w publikacji 5, ale warto było o nim wspomnieć w Przewodniku po Publikacjach. Pewną nadinterpretacją jest porównywanie modyfikacji węgla aktywnego metodami plazmowymi i mokrymi. Doktorant nie przeprowadził modyfikacji plazmowych, a praca, do której się odnosi dotyczy utleniania limonenu, a nie izomeryzacji α-pinenu.

Podsumowując, stwierdzam, że mgr inż Piotr Miądlicki w ramach pracy doktorskiej zajmował się bardzo ciekawą i ważną tematyką wymagającą wiedzy z wielu dziedzin. Uzyskane przez Doktoranta wyniki są spójne, co wskazuje na dobrze opanowaną umiejętność pracy w laboratorium, planowania badań i systematyczność, które są niezbędne w pracy naukowej. Doktorant przedstawił pracę doktorską, zawierającą wyraźne elementy nowości naukowej. Wykorzystał w swych eksperymentach bardzo szeroki wachlarz metod analitycznych i instrumentalnych, w odniesieniu do określania składu produktów reakcji, jak i składu oraz struktury katalizatorów. Doktorant opisał mechanizm izomeryzacji α-pinenu, a opis ten oparł zarówno na doniesieniach literaturowych jak i badaniach własnych.

Pod względem edytorskim praca przygotowana jest bardzo starannie. Rysunki są czytelne, odpowiednio opisane i dobrze ilustrują omawiane zależności. W pracy tylko w kilku miejscach można mieć zastrzeżenia do strony redakcyjnej i dotyczą one powtórzeń lub zbyt ogólnikowych sformułowań np:

- na str. 28, pod koniec ostatniego akapitu, w jednym zdaniu zwrotu „tego procesu" użyto dwa razy.
- na str. 30, pod koniec drugiego akapitu, w słowo „materiał" użyto trzy razy jednym zdaniu,
- na str. 30, pod koniec trzeciego akapitu, Doktorant napisał „odpowiednia struktura" nie precyzując tej odpowiedniej struktury,

Na koniec chciałbym podsumować dorobek naukowy Doktoranta. Jest on bardzo obszerny zawiera w sumie 27 publikacji naukowych z listy JCR z czego pięć wybrał jako osiągnięcie naukowe, był uczestnikiem jedenastu wystąpień konferencyjnych w formie plakatu lub wykładu oraz brał czynny udział w popularyzacji nauki i prowadzeniu zajęć dydaktycznych. Jego prace są cytowane 166 razy a indeks Hirscha według bazy Skopus wynosi 9. Doktorant jest też współautorem 26 patentów i 15 zgłoszeń patentowych.

Uwagi dotyczące pracy mają charakter formalny i nie umniejszają jej wartości, którą oceniam pozytywnie. Stwierdzam, że praca doktorska mgr inż. Piotra Miądlickiego, zatytułowana „Izomeryzacja alfa-pinenu na syntetycznych katalizatorach tytanowo-silikatowych oraz na porowatych materiałach pochodzenia naturalnego" spełnia wszystkie wymagania stawiane pracom doktorskim, określonym w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule (Dz. U. z 2016 r., poz. 882 i 1311 oraz art. 179 ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo

o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 30 sierpnia 2018 r. poz.1669). Praca spełnia wymogi prac realizowanych w ramach dziedziny nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie naukowej inżynieria chemiczna. W związku z tym, wnoszę o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego oraz wnioskuję o wyróżnienie rozprawy doktorskiej.

Michał Motak