

Recenzja

**pracy doktorskiej Pani mgr inż. Agnieszki Ciemięgi
pt. " Monolityczne, przepływowe mikroreaktory krzemionkowe z centrami
kwasowymi. Otrzymywanie, właściwości i zastosowanie w wybranych
procesach katalitycznych", wykonanej pod naukowym kierownictwem
Pani dr hab. inż. Julity Mrowiec-Białoń**

1. Reakcje chemiczne stanowią kwintesencję aktywności naukowej w zakresie chemii, otwierają bowiem możliwość uzyskiwania substancji bądź niewystępujących w dostatecznej ilości w naturze bądź nawet naturze nieznanymi. Stawia to szereg nowych wyzwań przed inżynierią reakcji chemicznych. Kluczem do uzasadnionej ekonomicznie produkcji substancji są katalizatory, które pozwalają na pokonanie barier termodynamicznych i kinetycznych dla nowo wdrażanych reakcji, prowadzących do pożądanego produktu. Mechanizm działania katalizatora otwiera największe możliwości dla katalizacji heterogenicznej. Ten typ katalizacji jest bez porównania trudniejszy do technicznej realizacji niż kataliza homogeniczna. Implikuje ona dwa podstawowe problemy:

- poszukiwanie nowych katalizatorów, rozumiane jako uzasadnione naukowo wykorzystywanie substancji o właściwościach katalitycznych względem danej reakcji jak również opracowanie odpowiedniego nośnika i sposobu wiązania substancji katalizującej z nośnikiem, zapewniającego oczekiwane właściwości
- inżynierskie aspekty reaktorów heterogenicznych, intensyfikujące problemy transportu masy oraz wymiany ciepła w obrębie układu.

Oba te zagadnienia wchodzą w zakres inżynierii reakcji chemicznych, przy czym bardziej charakterystyczne dla tej dyscypliny naukowej są te drugie.

Inżynieria chemiczna opracowała podstawowe reaktory dla większości produktów tzw. wielkiej chemii, co oczywiście nie oznacza, że w tej dziedzinie nie ma już nic do ulepszenia. Ostatnie lata otworzyły nowy rynek produktów dla szeroko rozumianej

syntezy chemicznej, tj. niewielkie tonażowo ilości substancji o wysoce specyficznych właściwościach, tzw. "fine chemicals". Stało się to prekursorem dla nowego obszaru aktywności inżynierii reakcji chemicznych, dla tzw. mikroreaktorów. Ten obszar badawczy jest intensywnie rozwijany w wielu czołowych ośrodkach naukowych. Oprócz klasycznych reakcji chemicznych mikroreaktory mają duże szanse na aplikację w zagadnieniach związanych z szeroko rozumianą biotechnologią oraz inżynierią biomedyczną.

Mając powyższe na względzie tematykę recenzowanej rozprawy doktorskiej uważam za bardzo aktualną, wartą intensywnych badań.

2. Przedstawiona do recenzji rozprawa została opracowana wg oryginalnej opcji przewidzianej przez Ustawę o Stopniach i Tytule Naukowym. Składa się ona z dziewięciu opublikowanych artykułów, których Pani mgr inż. Agnieszka Ciemięga jest współautorem, oraz 25-cio stronicowego przewodnika po tych artykułach. Spełnione są wszystkie wymogi formalne stawiane w w/w opcji. We wszystkich przedstawionych artykułach wspólnie z Doktorantką współautorem jest Pani Promotor dr hab. inż. Julita Mrowiec-Białoń oraz Pani dr inż. Katarzyna Maresz - Promotor pomocniczy. Artykuły te zostały opublikowane w czasopiśmie o bardzo wysokich wskaźnikach IF, a liczba autorów poszczególnych artykułów jest rozsądna. W siedmiu spośród tych artykułów Pani mgr inż. Agnieszka Ciemięga jest pierwszym autorem. Nie ulega najmniejszej wątpliwości, że wkład Doktorantki w opracowanie tych artykułów jest istotny, można rzecz wiodący. Stanowi to uzasadnioną podstawę do uznania przedstawionej dokumentacji jako rozprawę doktorską Pani mgr inż. Agnieszki Ciemięgi.

3. Jak już wspomniano, badania nad katalizą heterogeniczną obejmują zagadnienia związane z otrzymaniem aktywnego katalizatora na odpowiednim nośniku oraz określenie parametrów jego pracy w reaktorze o odpowiedniej konstrukcji. W pracach Pani mgr inż. Agnieszki Ciemięgi akcent jest położony zdecydowanie na zagadnienia związane z otrzymaniem odpowiedniego katalizatora. Jest to w pełni zrozumiałe zważywszy, że celem było uzyskanie nowych nośników opartych na materiałach krzemionkowych i określenie zależności między ich właściwościami strukturalnymi a aktywnością katalityczną.

Doktorantka w stopniu co najmniej zadowalającym opanowała trudną technikę uzyskiwania monolitów krzemionkowych metodą zol-żel z jednoczesnym szablonowaniem za pomocą odpowiednio dobranego związku powierzchniowo czynnego. Szablonowanie to jest bardzo istotnym elementem stosowanej technologii, albowiem umożliwia uzyskiwanie monolitów o zaprogramowanej strukturze. Obecność silanoli w tak uzyskiwanych nośnikach stanowi bazę do modyfikacji powierzchni reaktywnymi grupami organicznymi czy nieorganicznymi. Katalityczne

właściwości tak uzyskanych katalizatorów weryfikowano kilkoma wybranymi typami reakcji.

Szczegółowym badaniom poddano cylindryczne monolity o średnicy 4,5 mm oraz długości do 80 mm. Zastosowano bardzo nowoczesne metody i aparaturę badawczą, tj.:

- analiza ICP-MS,
- termograwimetria,
- spektroskopia FTIR,
- wyznaczenie powierzchni właściwej metodą BETY,
- określenie wielkości mezoporów i mikroporów metodą BJH,
- mikroskopia skaningowa,
- porozymetria rtęciowa.

Tak nowoczesne i precyzyjne analizy pozwalały Doktorantce na formułowanie dobrze udokumentowanych wniosków.

Pani mgr inż. Agnieszka Ciemięga opracowała trzy rodzaje nośników o wyraźnie zróżnicowanej strukturze. Wyżej wymienionymi metodami określono ilościowo rozmiary i objętości makro- i mezoporów. Za szczególnie przydatne do procesów reaktorowych Doktorantka uznała monolity o największych porach, które z oczywistych względów charakteryzują się najniższymi wartościami oporów przepływu. Uzyskane nośniki sfunkcjonalizowano trzema typami centrów aktywnych:

- centrami kwasowymi Broensteda,
- centrami kwasowymi Lewisa,
- tlenkiem tytanu

Jako aktywne centra kwasowe Broensteda zastosowano grupy arenosulfonowe i analizowano reakcje estryfikacji. Wykazano, co wydaje się oczywiste, że reakcja przebiega w reżimie kinetycznym. Określono charakter i moc tych centrów. Stwierdzono, że stężenie grup arenosulfonowych w nośniku jest proporcjonalne do jego powierzchni. Potwierdzono trwałość i stabilność tego połączenia. Wykazano również wyższą produktywność badanego mikroreaktora w porównaniu z produktywnością reaktora z usypanym złożem.

Jako aktywne centra kwasowe Lewisa zastosowano trzy metale: cyrkon, glin oraz tytan. Badano reakcje redukcji związków karbonylowych za pomocą drugorzędowych alkoholi (reakcja Meerweina-Ponndorfa-Verleya). Interesujące rezultaty uzyskano dla cyrkonu, glin a zwłaszcza tytan wypadały zdecydowanie gorzej. W badaniach wykazano, że aktywność jonów cyrkonu istotnie zależy od ich otoczenia chemicznego. Na tej podstawie zmodyfikowano metodę sfunkcjonalizowania nośników krzemionkowych. Ten fragment pracy Doktorantki wnosi wiele nowych elementów do wiedzy o katalizie w nośnikach krzemionkowych i stanowi istotne osiągnięcie Doktorantki. Również w tym przypadku, odnośnie produktywności, wykazano przewagę opracowanego mikroreaktora nad klasycznym reaktorem rurowym ze złożem katalizatora.

W przypadku tlenku tytanu badano dwie metody modyfikacji monolitów krzemionkowych: współkondensacji oraz impregnacji. Dokonano szczegółowej analizy produktów uzyskanych w obu tych metodach, wskazując na ich wady i zalety. W tym przypadku wyniki nie były tak jednoznaczne jak w dwu poprzednich.

Lektura rozprawy doktorskiej wskazuje, że Pani mgr inż. Agnieszka Ciemięga opracowała i bardzo dobrze opanowała techniki wytwarzania mikroreaktorów na bazie monolitów krzemionkowych. Stanowi to bez wątpienia Jej osiągnięcie naukowe i wnosi nowe informacje do tej dziedziny nauki. Doktorantka bardzo sprawnie posługuje się nowoczesnymi technikami badawczymi a stawiane przez Nią wnioski są z reguły dobrze uzasadnione. Wyniki zaprezentowane przez Panią mgr inż. Agnieszkę Ciemięgę w pełni spełniają oczekiwania i wymagania stawiane rozprawa doktorskim, w wielu miejscach je przekraczając.

4. Artykuły, stanowiące rozprawę doktorską były poddane recenzjom w czołowych czasopismach z zakresu inżynierii chemicznej i materiałowej. Stąd praktycznie wykluczone są nieścisłości czy błędy interpretacyjne w omawianiu wyników. Komentarz do artykułów napisany jest przejrzysto i spełnia swoją rolę. Nie oznacza to, że lektura tych prac nie nasuwa pewnych uwag o charakterze dyskusyjnym. Z obowiązku recenzenta poniżej kilka z nich.

a) trochę myląca i moim zdaniem nie całkiem prawdziwe jest stosowane w rozprawie określenie czasu przebywania w mikroreaktorze. Zwyczajowo czas przebywania w danym aparacie przepływowym definiuje się jako stosunek objętości tego aparatu do strumienia objętości. Doktorantka wprowadziła określenie w postaci

$$\tau = \frac{m_k \cdot V_T}{\dot{V}}$$

Wyrażenie to zawiera w sobie stężenie (masę) katalizatora i ma nieco inny wymiar niż czas

$$\left[\frac{g_{kat}}{g_{mono}} \right] \cdot [s]$$

Zatem istnieje sytuacja, że przy tej samej objętości porów monolitu i tym samym objętościowym strumieniu reagentów może być wiele czasów przebywania, zależnie od stężenia (masy) zastosowanego katalizatora.

Nieścisłość ta nie ma wpływu na interpretację wyników, jako że wszystkie porównania robiono dla tego samego stężenia katalizatora, ale formalnie jest nieścisłością.

b) przy opisie obciążenia badanego reaktora Doktorantka wykorzystuje strumień objętości. Korzystniej byłoby stosować gęstość strumienia, jako parametru bardziej ogólnego. Nie ma to wpływu na interpretację wyników, jako że Pani mgr inż. Agnieszka Ciemięga w swoich badaniach wykorzystuje mikroreaktory o jednej średnicy monolitu. Utrudnia to jednak porównanie z innymi wynikami, czy chociażby z własnymi wynikami uzyskanymi dla reaktora typu "monolit w monolicie".

c) Doktorantka wielokrotnie podkreśla przewagę badanego przez siebie mikroreaktora nad klasycznymi reaktorami kontaktowymi, postulując nawet obszar jego komercji. Z psychologicznego punktu widzenia jest to zrozumiałe, nie do końca znajduje jednak uzasadnienie. O wyższości danego rozwiązania procesowego winna decydować wieloparametrowa optymalizacja ekonomiczna. Ze zrozumiałych względów jest ona w tym przypadku niemożliwa do przeprowadzenia. To nie jest łatwe zagadnienie, ale na pewno warto się pokusić o jednoparametryczne porównanie mikroreaktora monolitycznego ze znanymi rozwiązaniami reaktora przepływowego (może nawet dla kilku wybranych parametrów). Pani mgr inż. Agnieszka Ciemięga dokonuje pewnych porównań, ale dyskusyjne są ich założenia; np.

- czy porównanie reaktora monolitycznego z reaktorem rurowym ze złożem Amberlystu-15 o tej samej masie co masa monolitu da oczekiwaną odpowiedź ?

- nie do końca jasne jest porównanie z reaktorem zbiornikowym ze sproszkowanym monolitem w przypadku, gdy wykazano, że w reaktorze monolitycznym reakcja przebiega w obszarze kinetycznym.

Dysponując takimi danymi bardziej uzasadnione byłyby stwierdzenia o komercyjnej przydatności badanych mikroreaktorów.

Na marginesie tej uwagi uważam, iż mimo że inżynieria chemiczna jest dyscypliną naukową bardzo mocno osadzoną w realiach przemysłowych, w pracy naukowej, zwłaszcza o dużym potencjale wiedzy podstawowej nie ma obowiązku uzasadniania komercyjnej przydatności danego rozwiązania. Będzie dużym sukcesem, jak nowo opracowane rozwiązanie uzupełni gamę istniejących reaktorów. A takie szanse mikroreaktor monolityczny daje.

Powyższe uwagi stanowić mogą kanwę do dyskusji podczas publicznej obrony pracy doktorskiej. W żadnym stopniu nie umniejszają mojej bardzo pozytywnej oceny recenzowanej rozprawy.

Reasumując uważam, że Pani mgr inż. Agnieszka Ciemięga rozwiązała samodzielnie z powodzeniem zadania będące celem Jej rozprawy doktorskiej, która stanowi oryginalne osiągnięcie naukowe. Wykazał się przy tym wiedzą oczekiwaną od kandydata do stopnia doktora w dyscyplinie naukowej inżynieria chemiczna i procesowa.

Uważam, że przedłożona rozprawa spełnia wszystkie wymagania stawiane formalnie i zwyczajowo pracom doktorskim i stawiam wniosek o dopuszczenie Pani mgr inż. Agnieszki Ciemięgi do publicznej jej obrony.