

Gliwice, 05.07.2019 r.

## RECENZJA

osiągnięcia naukowego oraz całokształtu dorobku naukowego, dydaktycznego i organizacyjnego  
**dr Agnieszki Held**  
adiunkta w Zakładzie Technologii Chemicznej, Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza  
w Poznaniu, w związku z postępowaniem o nadanie stopnia doktora habilitowanego  
w dziedzinie nauk chemicznych, dyscyplina chemia

Tytuł osiągnięcia:

**„Katalityczne utlenianie propenu i propanu tlenkiem azotu(I) na sitach molekularnych modyfikowanych metalami przejściowymi”**

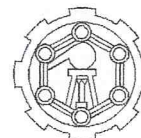
*Sylwetka Habilitantki*

Pani Agnieszka Held (z domu Wąclaw) jest absolwentką Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Pracę magisterską pt.: „Otrzymywanie cynkowo-krzemowych materiałów mezoporowatych” wykonała pod kierunkiem prof. dr hab. Stanisława Kowalaka i obroniła w 1999 r. Praca została uhonorowana nagrodą III stopnia za najlepszą pracę magisterską na Wydziale Chemii UAM. Bezpośrednio po ukończeniu studiów magisterskich Habilitantka rozpoczęła studia doktoranckie, na tym samym Wydziale. Rozprawę doktorską zatytułowaną „Zeolity modyfikowane metalami przejściowymi jako katalizatory utleniania węglowodorów”, której promotorem była prof. dr hab. Krystyna Nowińska, obroniła z wyróżnieniem w 2003 r.

Od 2003 r. jest zatrudniona jako adiunkt w Zakładzie Technologii Chemicznej UAM. Badania Habilitantki, w ciągu całej kariery zawodowej, skupiały się na otrzymywaniu oraz charakterystyce stałych katalizatorów dla procesów utleniania węglowodorów.

### *Ocena osiągnięcia naukowego*

Osiągnięcie naukowe dr Agnieszki Held, stanowiące podstawę postępowania habilitacyjnego, to jednotematyczny cykl publikacji zatytułowany: „Katalityczne utlenianie propenu i propanu tlenkiem azotu(I) na sitach molekularnych modyfikowanych metalami przejściowymi”. Składa się na nie 8 publikacji z lat 2009





– 2019, z których aż 4 powstały w ciągu ostatnich 3 lat. Wszystkie prace zostały opublikowane w czasopiśmie zarejestrowanych w bazie JCR o wysokim współczynniku oddziaływania, takich jak: *Journal of Catalysis* (3 publikacje, IF 6,0-6,8), *The Journal of Physical Chemistry C* (IF 4,484), *Catalysis Today* (IF 3,526), *Catalysis Communication* (IF 2,915), *RSC Advances* (IF 2,936) oraz *Catalysis Letters* (IF 2,911). Jakość czasopism, w których publikuje Habilitantka świadczy o wysokim poziomie naukowym Jej badań. Sumaryczny IF publikacji

wchodzących w skład cyklu wynosi 36,488. Podkreślenia wymaga fakt, że we wszystkich tych pracach Habilitantka jest autorem korespondencyjnym i tylko w jednej z nich nie jest pierwszym autorem. Wskazuje to, w połączeniu z oświadczeniami współautorów, na Jej wiodącą rolę w opracowaniu koncepcji badań i ich realizacji, jak również w przygotowaniu manuskryptów do publikacji. Habilitantka ocenia swój wkład na ponad 75% w sześciu publikacjach, a w dwóch pozostałych na 40 i 50%. Spośród ocenianych prac najczęściej cytowane były [H3] (30 razy) oraz [H1] (24 razy) (według bazy Web of Science na dzień 05.07.2019 r.). Wynika to zapewne z faktu, że są to najstarsze prace, odpowiednio z 2012 r. i 2009 r. Pozwala to przypuszczać, że ostatnio opublikowane przez Habilitantkę prace w 2018 r. i 2019 r. osiągną w najbliższym czasie podobny poziom cytowań. Praca z 2017 r. [H7] cytowana była już 9 razy.

Tematyka osiągnięcia naukowego wpisuje się we współczesne trendy, jakimi są badania ukierunkowane na opracowanie zrównoważonych procesów, wykorzystujących przyjazne dla środowiska czynniki utleniające i katalizatory heterogeniczne. Tlenek propylenu to wielkotonażowy produkt przemysłu chemicznego, wykorzystywany głównie do otrzymywania pianek poliuretanowych. W przemyśle otrzymywany jest od szeregu lat metodą chlorohydrynową, jak również z wykorzystaniem wodoronadtlenków organicznych takich, jak wodoronadtlenek *tert*-butylu i 1-fenylloetylu. Ze względu na znaczne ilości powstających odpadów w metodzie chlorohydrynowej lub konieczność zagospodarowania powstających wraz z tlenkiem propylenu alkoholu *tert*-butylowego lub styrenu, przemysł poszukuje nowych rozwiązań. W ciągu ostatnich dwóch dekad wdrożono nowe procesy wykorzystujące uznawany za zielony utleniacz nadtlenek wodoru (w technologiach HPPO firm Dow / BASF i Evonik / Thyssenkrupp skomercjalizowanych w Belgii, Tajlandii, Korei Płd., Chinach), jak i wodoronadtlenek kumylu (w technologii firmy Sumitomo „PO only” wdrożonej w Arabii Saudyjskiej).

Prace Habilitantki skierowane były na wykorzystanie w tym procesie innego alternatywnego utleniacza, jakim jest tlenek azotu(I). Instalacje stosujące  $N_2O$  potencjalnie mogłyby powstać w zakładach produkujących kwas adypinowy na drodze utleniania cykloheksanonu stężonym kwasem azotowym(V). Na świecie wraz z kwasem adypinowym, jako niepożądany produkt uboczny, powstaje około 0.9 mln t/rok  $N_2O$ . W celu ograniczenia emisji tego gazu cieplarnianego, zakłady ponoszą koszty jego termicznej lub katalitycznej

degradacji. Wykorzystanie  $N_2O$  w syntezie tlenku propylenu mogłoby stanowić jedno z rozwiązań tego problemu, podobnie jak wdrożona przez BASF technologia otrzymywania cyklododekanonu. Z drugiej strony ograniczona dostępność  $N_2O$ , do zakładów produkujących kwas adypinowy, jest wadą proponowanego rozwiązania i może limitować jego potencjalne wdrożenie.

W pracach [H1-H8] Habilitantka przedstawiła badania nad opracowaniem wanadowych katalizatorów heterogenicznych dla procesu utleniania propenu i propanu do tlenku propylenu z wykorzystaniem  $N_2O$ , które obejmowały preparatykę katalizatorów, ich charakterystykę fizykochemiczną i określenie aktywności katalitycznej.

Już w pierwszej pracy z cyklu [H1] Habilitantka wykazała wysoką aktywność w procesie utleniania propenu do epoksydu katalizatorów wanadowych osadzonych na mezoporowatym nośniku krzemionkowym SBA-3. Była ona wyższa w porównaniu do opisanych uprzednio w literaturze katalizatorów zawierających żelazo, jak i badanych w pracy katalizatorów zawierających niob i tantal. Stąd, katalizatory wanadowe stały się obiektem dalszych badań dr Agnieszki Held.

W celu określenia wpływu rodzaju nośnika na badany proces Habilitantka podjęła współpracę z Instytutem Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu. W pracy [H2] porównała katalizatory wanadowe przygotowane z wykorzystaniem nośników tlenkowych, takich jak:  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MgO$  i  $TiO_2$  i wykazała wyjątkową aktywność układu  $V/SiO_2$ . Wyniki badań spektroskopowych wskazały na różnice w strukturach wanadowo-tlenkowych w zależności od zastosowanego nośnika, co przekładało się na aktywność katalizatora. Za wartościowy uważam fragment pracy dotyczący badań nad wyjaśnieniem mechanizmu reakcji utleniania propenu tlenkiem azotu(I), które obejmowały określenie rodzaju oddziaływań pomiędzy powierzchnią katalizatora a reagentami. Wykazano w nich, że w przypadku katalizatora  $V/SiO_2$  adsorpcja  $N_2O$  zachodzi poprzez atom azotu, co pozwala na wytworzenie słabo elektrofilowej formy tlenu zdolnej do epoksydacji propenu. Na podstawie badań zaproponowano mechanizm procesu epoksydacji.

W oparciu o wyniki przedstawione w publikacji [H2], w kolejnych pracach Habilitantka skupiła się na nośnikach krzemionkowych o różnej strukturze, jak i porowatości. W pracy [H3] scharakteryzowała katalizatory wanadowe otrzymane na drodze impregnacji zwilżeniowej na nośnikach krzemionkowych (SBA-3, SBA-15 and MCM-41, amorficzna krzemionka, silikalit) wykorzystując następujące metody: XRD, niskotemperaturową adsorpcję/desorpcję azotu, spektroskopię DR UV-Vis i Ramana oraz pomiar  $H_2$ -TPR. Na tej podstawie stwierdziła, że izolowane formy wanadu wykazują największą aktywność w reakcji epoksydacji propenu. W celu wygenerowania izolowanych form wanadu wprowadzono go więc do struktury nośnika. Badania aktywności układów zsyntezowanych na bazie zeolitu SiBEA zawierających wanad w reakcji epoksydacji z wykorzystaniem  $N_2O$  przedstawiono w publikacji [H4], w której również dzięki współpracy z

Zespołem Profesora Stanisława Dźwigaja z Laboratoire de Réactivité de Surface z Paryża scharakteryzowano ww. katalizatory z wykorzystaniem takich metod jak:  $H_2$ -TPR, (DR) UV-vis, FTIR, EPR,  $^{51}V$  MAS NMR, XPS. Badania te pozwoliły potwierdzić istotną rolę izolowanych form wanadu, ale również ich dostępności dla reagentów w reakcji epoksydacji. W 2019 r. ukazała się praca [H5], w której rola Habilitantki polegała na badaniu aktywności w reakcji epoksydacji zsyntezowanych materiałów mezoporowatych o strukturze SBA-3 zawierających wanad. Za znaczne osiągnięcie uważam zastosowanie przez Habilitantkę mezoporowatych pianek komórkowych MCF jako nośnika katalizatora wanadowego i wykazanie, że dzięki ułatwionej dyfuzji w szerokoporowatą matrycę zapewniającą jednocześnie dobrą dyspersję jonów wanadu uzyskano znaczny wzrost konwersji propenu przy zachowaniu selektywności do tlenku propylenu [H6]. Habilitantka wykazała również pozytywny wpływ na selektywność do tlenku propylenu modyfikacji nośnika krzemionkowego jonami potasu i obniżenie ich kwasowości [H7] (współpraca z Uniwersytetem Jagiellońskim). Niestety skutkowało to jednocześnie spadkiem konwersji surowca.

W ostatniej z wymienionych w cyklu publikacji [H8] dr Agnieszka Held podjęła badania w kierunku wykorzystania propanu jako surowca w syntezie tlenku propylenu. Badania te wpisują się poszukiwania metod syntezy wartościowych produktów bezpośrednio z dostępnych i tanich alkanów. Habilitantka wykazała, że wobec zastosowanego katalizatora V/SBA-3 w pierwszym etapie zachodziło utleniające odwodornienie propanu do propenu z następczym utlenianiem do produktów tlenowych, w tym tlenku propylenu. Niestety zastosowany katalizator ulegał szybkiej dezaktywacji.

Reasumując, przedstawiony do oceny cykl publikacji jest niezwykle spójny. Prezentowane w nim badania mają znaczenie poznawcze i praktyczne, gdyż z jednej strony podejmują zagadnienia związane z wyjaśnieniem wpływu struktury centrów aktywnych i rodzaju nośnika na reakcję utleniania propenu z wykorzystaniem tlenku azotu(I), a z drugiej dotyczą tak ważnego dla przemysłu procesu syntezy tlenku propylenu wciąż realizowanego m.in. starą metodą chlorohydrynową, charakteryzującą się wysokim współczynnikiem środowiskowym. W każdej z tych prac Habilitantka zdołała rozwiązać istotny dla zrozumienia procesu problem. Do Jej osiągnięć należy m.in. wykazanie, że w reakcji epoksydacji propenu efektywne jest zastosowanie jako utleniacza tlenku azotu(I) w kombinacji z katalizatorami wanadowymi osadzonymi na matrycach krzemionkowych, określenie wpływu struktury porowatej nośnika krzemionkowego na aktywność katalizatora wanadowego oraz zaproponowanie mechanizmu oddziaływania  $N_2O$  z centrami aktywnymi katalizatora. Duży udział Habilitantki w oceniane prace [H1-H8] wskazują na Jej wiodącą w nich rolę i dużą samodzielność w pracy naukowej. Uważam, że publikacje [H1-H8] stanowią istotny wkład Habilitantki w rozwój dziedziny naukowej w zakresie nauk chemicznych. Z uznaniem odnoszę się do jakości publikacji współautorstwa Habilitantki, w których wykazywała się dużą wnikliwością w interpretacji

uzyskanych wyników badań z jednej strony charakteryzujących budowę heterogenicznych katalizatorów, a z drugiej ich aktywność katalityczną.

#### *Ocena całokształtu dorobku*

Pani dr Agnieszka Held jest współautorem 26 publikacji z listy JCR, z których 8 wchodzi w oceniany cykl, oraz 19 publikacji spoza listy. Sumaryczny IF Habilitantki wynosi 74,986, liczba cytowań 423 (375 bez autocytowań), a indeks Hirscha 11 (według Web of Science na dzień 05.07.2019 r.). Pani Agnieszka Held aktywnie uczestniczyła w wielu konferencjach krajowych i zagranicznych. Przed doktoratem wystąpiła 22 razy, w tym wygłosiła 4 komunikaty ustne i przedstawiła 18 posterów. Po doktoracie Jej liczba wystąpień konferencyjnych wynosi 79, w tym 19 komunikatów ustnych i 60 posterów. Za działalność naukową Habilitantka została nagrodzona przez Rektora UAM w 2007 r., jak i uzyskała dwukrotnie stypendium naukowe (2005 i 2006) oraz stypendium konferencyjne (2008) Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej oraz stypendium naukowe m. Poznania.

Prace badawcze Habilitantki, które nie wchodzi w cykl, dotyczą wykorzystania heterogenicznych katalizatorów w tak istotnych dla przemysłowej syntezy organicznej procesów jak hydroksylacja benzenu do fenolu, utleniające odwodornienie lekkich parafin, czy zagospodarowanie odpadowej gliceryny. Zastosowane w tych procesach katalizatory dokładnie charakteryzowano z wykorzystaniem różnorodnych metod jak XRD, UV-Vis, FTIR, EPR, Raman, H<sub>2</sub>-TPR.

Dr Agnieszka Held była wykonawcą w 4 projektach finansowanych przez KBN lub MNiSW oraz w 1 projekcie europejskim. W tym ostatnim uczestniczyła w badaniach dotyczących syntezy i modyfikacji pigmentów przemysłowych.

Habilitantka wykazuje aktywność w pozyskiwaniu środków na badania. W latach 2008-2011 uzyskała finansowanie projektu pt.: „Heterogeniczne utlenianie propenu do tlenku propylenu” z MNiSW, a obecnie kieruje projektem finansowanym przez NCN pt.: „Nowy, obiecujący katalizator w ekologicznym otrzymywaniu tlenku propylenu z propanu lub propenu” (2017-2020). Udział w realizacji projektów zarówno jako wykonawca, jak i kierownik, świadczy o jej umiejętności pracy w zespole, jak i kierowania zespołem. Uzyskanie finansowania na badania nad katalizatorami dla procesu utleniania propenu i propanu pozwoli na dalszy rozwój Habilitantki i kontynuację prac w tym zakresie.

Za warte podkreślenia uważam współpracę Habilitantki z ośrodkami w kraju i zagranicą, w tym z Zespołem Profesora Stanisława Dźwigaja z Uniwersytetu Marie-Curie w Paryżu - uznanego na świecie specjalisty z zakresu katalizy. Obecnie planuje w ramach współpracy z Profesorem wykorzystać tlenek azotu(I) jako utleniacz w reakcji epoksydacji węglowodorów pierścieniowych.

Pani dr Agnieszka Held odbyła przed doktoratem dwa zagraniczne staże naukowe na Friedrich-Alexander- Universität w Erlangen, 5-miesięczny i 1-miesięczny. Po uzyskaniu doktoratu odbyła jedynie wizytę studyjną na Uniwersytecie w Erlangen w Niemczech oraz 9 dniowy staż we Włoszech na Uniwersytecie w Kalabrii.

Habilitantce powierzane są recenzje artykułów w czasopismach z listy JCR dotyczących zagadnień katalizy (16 recenzji) m.in. w *Journal of Catalysis*, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* i *Journal of Applied Catalysis B: Environmental*, co świadczy o uznaniu jej pozycji jako eksperta w reprezentowanej dziedzinie.

#### *Ocena działalności dydaktycznej i organizacyjnej*

Jako pracownik naukowo-dydaktyczny Pani dr Agnieszka Held ma osiągnięcia w zakresie kształcenia studentów. Prowadziła szereg zajęć laboratoryjnych m.in. z zakresu technologii chemicznej, chemii nieorganicznej i utylizacji odpadów przemysłowych, w tym część z nich w języku angielskim. Warte podkreślenia jest opracowanie przez Habilitantkę nowych materiałów dydaktycznych do ćwiczeń laboratoryjnych m.in. z przedmiotów Chemical Technology, Synteza katalizatorów, Katalityczne procesy utleniania, jak i uczestnictwo w programach mających na celu zwiększenie liczby studentów na kierunku chemia UAM np. „Poczuj chemię do chemii” i „Warto poczuć chemię”. Była opiekunem pracy doktorskiej Pani Jolanty Kowalskiej-Kuś, jak i licznych prac licencjackich i magisterskich. Dotychczas nie była promotorem żadnej z tych prac, co może wynikać z zasad obowiązujących na UAM.

Poza działalnością naukową i dydaktyczną Habilitantka wykazała się działalnością organizacyjną, m.in. trzykrotnie uczestniczyła w organizacji konferencji naukowych, w tym m.in. jako członek Komitetu Organizacyjnego. Aktywnie działa w Polskim Towarzystwie Zeolitowym, w tym w różnych okresach jako członek Komisji Rewizyjnej, skarbnik lub sekretarz.

Na stronie Wydziału Chemii UAM znajduje się również informacja, że dr Agnieszka Held była zaangażowana w działania popularyzujące naukę poprzez udział w Nocy Naukowców 2018, jako współautor zajęć „Bądź ciekawski”.



Politechnika  
Śląska

---

### *Podsumowanie*

Z przekonaniem stwierdzam, że przedstawiony do oceny monotematyczny cykl publikacji zatytułowany „Katalityczne utlenianie propenu i propanu tlenkiem azotu(I) na sitach molekularnych modyfikowanych metalami przejściowymi” jest spójny i wnosi znaczący wkład w rozwój chemii, w zakresie katalitycznych procesów utleniania.

Na podstawie analizy całokształtu dorobku naukowego, dydaktycznego i organizacyjnego za mocne strony Habilitantki uważam dorobek publikacyjny w czasopismach o wysokim współczynniku oddziaływania oraz umiejętność pozyskiwania środków na badania. Kierowanie obecnie Zespołem realizującym projekt NCN wskazuje, że jest ona dojrzałym i samodzielnym pracownikiem naukowym, jak również jest zapowiedzią Jej dalszych sukcesów i rozwoju. Jako słabszą stroną dorobku można uznać brak stażu naukowego po uzyskaniu stopnia doktora oraz jedynie opiekę a nie kierowanie pracami magisterskimi i licencjackimi.

Reasumując uważam, że przedstawione do oceny osiągnięcie naukowe Pani dr Agnieszki Held, jak i pozostały dorobek naukowy, dydaktyczny i organizacyjny spełniają wymogi formalne i merytoryczne zawarte w ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 roku (Dz.U. z 2017 r. poz. 1789). Na tej podstawie popieram wniosek dr Agnieszki Held o nadanie jej stopnia doktora habilitowanego.