

Kraków, 12 czerwca, 2012 r.

Prof. dr hab. inż. Zbigniew Adameczyk
Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN im. Jerzego Habera
ul. Niezapominajek 8
30-239 Kraków

OCENA

Rozprawy habilitacyjnej zatytułowanej:

„Selektywne uwodornienie chloronitrobenzenu do chloroaniliny na metalach szlachetnych osadzonych na fluorku magnezu”

oraz dorobku naukowego Pana dr Mariusza Pietrowskiego.

1. Analiza rozprawy habilitacyjnej.

Praca habilitacyjna dr Mariusza Pietrowskiego oparta jest na dziewięciu publikacjach, które ukazały się w czasopismach międzynarodowych o światowym zasięgu, w latach 2007-2011. Dwie z tych prac ukazało się w czasopiśmie *Catal.Today* (średni, pięcioletni wskaźnik cytowań IF = 3,5), jedna w czasopiśmie *Catal.Lett.* (IF = 2,0), jedna w *J.Fluorine.Chem.* (IF = 1,9), jedna w *Chem.Cat.Chem.* (IF = 3,3) jedna w *Green Chemistry* (IF = 6,0) oraz jedna w *Curr.Org.Synth* (IF = 4,0). Dwie pozostałe prace ukazały się w czasopismach o nieznanym IF. Sumaryczny wskaźnik cytowań czasopism, w których ukazały się te prace wynosi 23,0. Jak można się zorientować na podstawie tych danych, są to czasopisma o znaczącym poziomie naukowym w dziedzinie badań objętej rozprawą habilitacyjną.

Trzy z powyższych prac są indywidualnym osiągnięciem dr M.Pietrowskiego, a w pozostałych sześciu występuje jedynie dwoje współautorów: Prof. M.Wojciechowska oraz dr M.Zieliński. W związku z powyższym do rozprawy dołączone są odpowiednie oświadczenia, pozwalające określić ich wkład w poszczególne prace, co jest w zgodzie z wymogami formalnymi. Dokumenty te pozwalają jednoznacznie stwierdzić, że udział współautorów wynosił od 15 do 20%, tak więc udział habilitanta był dominujący (średnio

84,4%). Ponadto we wszystkich tych pracach był autorem korespondencyjnym.

Należy podkreślić niezwykle staranne przygotowanie dokumentacji, w szczególności wysoki poziom techniczny wstępu do rozprawy habilitacyjnej, która napisana jest w przejrzysty sposób, z dużym wyczuciem formy, jasno zarysowanym celem oraz precyzyjnie sformułowanymi wnioskami.

Jak wspomniano recenzowana rozprawa habilitacyjna jest zbiorem 9 publikacji, których motywem przewodnim było wykorzystanie fluorku magnezu jako efektywnego nośnika metali w celu preparatyki selektywnych katalizatorów uwodornienia chloronitrobenzenu do chloroaniliny.

W dwóch pierwszych pracach autor opisuje klasyczny proces redukcji orto-chloronitrobenzenu w fazie ciekłej na katalizatorach rutenowych oraz rutenowo-wanadowym formowanych na drodze impregnacji fluorku magnezu. Przeprowadza systematyczne badania wpływu zawartości wody w fazie ciekłej, temperatury oraz ciśnienia wodoru w fazie gazowej, wykazując że we wszystkich przypadkach występuje optimum tych parametrów. Ponadto prace te stały się inspiracją do określenia wpływu domieszek miedzi (wprowadzanej na drodze impregnacji) na aktywność i selektywność tych katalizatorów. Przeprowadzone badania wykazały, że 1% dodatek miedzi do katalizatora rutenowego zwiększa selektywność reakcji. Katalizatory te poddano szczegółowym badaniom strukturalnym, co pozwoliło na wykazanie, że ruten i miedź tworzą bimetaliczne klaster, co przyczynia się do zablokowania centrów aktywnych powodujących niepożądane reakcje hydrohalogenacji.

W następnych pracach habilitant przeprowadza podobne badania nad uwodornieniem chloronitrobenzenu na katalizatorach Pt/MgF₂ potwierdzając wysoką aktywność platyny, co interpretuje jako efekt silnych oddziaływań klasterów tego metalu z atomami fluoru nośnika. Jednakże pomimo licznych prób habilitantowi nie udało się w tych badaniach uzyskać idealnego układu katalitycznego, gdyż np. katalizatory rutenowo miedziowe wykazywały niemal 100% selektywność, ale mniejszą aktywność, niż katalizatory na bazie platyny, które były z kolei mniej selektywne.

Sukcesem zakończyły się natomiast badania procesów uwodornienia w reaktorach przepływowych, w których źródłem wodoru była równoległa reakcja reformingu etanolu w fazie ciekłej. Przy zastosowaniu tradycyjnych katalizatorów rutenowych i irydowych habilitantowi udało się osiągnąć 100% konwersję i selektywność, kosztem jednakże znaczącego zmniejszenia szybkości reakcji.

Podsumowując analizę pracy habilitacyjnej dr M. Pietrowskiego można stwierdzić, że uzyskał ona szereg oryginalnych wyników, stanowiących znaczący wkład do fizykochemii układów katalitycznych heterogenicznych, w szczególności badań nad procesami selektywnej redukcji związków aromatycznych. Główne osiągnięcia naukowe, będące wynikiem badań habilitanta są następujące:

- Wykazanie, że fluorek magnezu jest znacznie bardziej efektywnym nośnikiem katalitycznym w procesach redukcji chloronitrobenzenu, niż konwencjonalne nośniki, np.: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, zapewniając wyższą selektywność i stopień konwersji.
- Zastosowanie bimetalicznych katalizatorów rutenowo miedziowych na nośniku z fluorku magnezu, które wykazują maksymalną selektywność, przy wysokim stopniu konwersji. Określenie mechanizmu działania tych katalizatorów polegającego na blokowaniu rutenowych centrów aktywnych wskutek adsorpcji atomów miedzi.
- Opracowanie składu unikatowych katalizatorów w postaci platyny osadzonej na fluorku magnezu wykazujące dużą selektywność oraz wielokrotnie wyższą aktywności, niż dotychczas stosowane konwencjonalne katalizatory.
- Rozwinięcie nowego procesu redukcji chloronitrobenzenu na katalizatorach rodowych i irydowych w roztworach etanol/woda bez dostarczania wodoru dzięki równoczesnemu prowadzeniu reakcji reformingu etanolu w fazie ciekłej.

Pomimo tych niewątpliwych osiągnięć, można sformułować kilka uwag krytycznych, dotyczących treści i układu rozprawy. Ponieważ jest to obowiązkiem recenzenta, chciałbym wspomnieć o głównych jej niedoskonałościach.

W sferze formalnej, jedną z najważniejszych jest brak jasno sformułowanej tezy pracy oraz określenie celu poznawczego przeprowadzonych badań, o niewątpliwie znacznym potencjale aplikacyjnym. Dysertacja jest w istocie rzeczowym i dosyć

szczegółowym opisem zaobserwowanych faktów doświadczalnych, na podstawie których trudno jest sformułować jakieś ogólne prawidłowości rządzące procesami hydrogenacji.

Innym mankamentem jest pominięcie w rozważaniach wszelkich aspektów ilościowych rozważanych procesów, w szczególności ich aspektów kinetycznych, związanych z transportem reagentów i produktów do i od ziaren katalizatora, co ma istotne znaczenie z punktu widzenia aplikacyjnego. Bardzo wartościowe byłoby przedstawienie ilościowych oszacowań efektywności transportu dyfuzyjnego i oporów transportowych, w zależności od stopnia struktur i porowatości nośnika oraz stopnia dyspersji metali. Efekty kinetyczne mogą wpływać na aktywność i stopień konwersji układów katalitycznych, co ma znaczenie praktyczne.

Daje się też odczuć brak szerszej charakterystyki fizykochemicznej katalizatorów np. określenie rzeczywistego stopnia dyspersji metali, szczególnie równomierności pokrycia nośnika przez klastery metali, a także rozkładu ich wielkości przy pomocy różnych metod mikroskopii elektronowych.

Brak jest też ogólnego spojrzenia na mechanizmy badanych reakcji katalitycznych, np. opisu podstaw termodynamicznych tych procesów, a także określenie etapów przejściowych oraz możliwych ścieżek reakcji, szczególnie etapów limitujących ich kinetykę.

Bardzo użyteczna, ze względu na periodyczny sposób prowadzenie reakcji, byłaby analiza statystyczna uzyskanych wyników, opartych często na jednym tylko doświadczeniu dla danych warunków, co uniemożliwia ocenę błędu pomiarowego oraz istotności wpływu poszczególnych parametrów.

Pomimo tych uwag natury formalnej, analiza rozprawy habilitacyjnej dr M.Pietrowskiego wskazuje, że uzyskane przez niego wyniki doświadczalne znaczący i oryginalny wkład do badań dziedziny katalizy heterogenicznej.

2. Ocena dorobku naukowego dydaktycznego i organizacyjnego.

Całkowity dorobek naukowy habilitanta obejmuje łącznie 57 publikacji w czasopismach naukowych, z tego 44 po uzyskaniu stopnia doktora. Spośród tych publikacji 32 ukazało się w czasopismach z listy JCR, z tego 24 po doktoracie. Ponadto M.Pietrowski ma w swym dorobku rozdział w monografii w języku angielskim (po doktoracie), cztery rozdziały w monografiach polskojęzycznych (wszystkie pod doktoracie) oraz trzy patenty polskie (wszystkie po doktoracie). Jest też współautorem dwóch skryptów akademickich.

Sumaryczny wskaźnik cytowań czasopism, w których ukazały się te publikacje wynosi 76,7 (baza JCR), a ogólna liczba cytowań tych prac 120 (baza SCOPUS bez autocytowań). Indeks Hirscha dla habilitanta bez autocytowań wynosi 7.

Na podstawie tych parametrów można stwierdzić, że dorobek habilitanta jest adekwatny, zarówno w aspekcie ilościowym, jak też jakościowym. Przyzwoita liczba cytowań tych prac wskazuje, że weszły one do obiegu nauki światowej.

Imponująco przedstawia się aktywność habilitanta jeżeli chodzi o wystąpienia konferencyjne. W czasie swej kariery był współautorem 72 komunikatów na konferencjach naukowych (49 po doktoracie), w tym 6 referatów wygłoszonych osobiście na konferencjach międzynarodowych o znaczącej randze naukowej.

Kandydat odbył też trzy długoterminowe staże naukowe (powyżej trzech miesięcy) na uniwersytecie Henry Poincare, Nancy (Francja), prowadzi też owocną współpracę naukową z prof. M.M. Bettaharem, z tego Uniwersytetu.

Na początku działalności, główne zainteresowania naukowe M.Pietrowskiego, dotyczyły chemii węgla. Pracę magisterską, zatytułowaną: „*Formy siarki w polskich węglach kamiennych*”, której promotorem była prof. dr hab. Helena Wachowska obronił w 1993 r. na Wydziale Chemii UAM.

Dalsza działalność naukowa habilitanta, którą prowadził w ramach Studiów Doktoranckich na tym samym Wydziale, dotyczyła już katalizy heterogenicznej, ze szczególnym uwzględnieniem fluorku magnezu, jako aktywnego nośnika metali. Swą pracę doktorską, zatytułowaną: „*Badania struktury i właściwości katalitycznych Ru/MgF_2 i RuS_x/MgF_2* ”, której promotorem była również prof. H.Wachowska obronił

w 2001 r. Znaczącym osiągnięciem badań, przeprowadzonych w ramach doktoratu było szczegółowe określenie charakterystyki struktury krystalicznej fluorku magnezu.

Po obronie pracy doktorskiej, habilitant kontynuuje prace nad aktywnością katalizatorów rutenowych na nośniku z fluorku magnezu, w reakcjach hydrosulfuryzacji. Zajmuje się również badaniem katalizatorów bitlenkowych: miedziowo manganowych oraz miedziowo kobaltowych w reakcjach redukcji tlenku azotu oraz utleniania tlenku węgla.

W latach 2002-2006 przebywa trzykrotnie na stażach badawczych na uniwersytecie Henry Poincare w Nancy, gdzie styka się z tematyką preparatyki katalizatorów metalicznych (niklowych i nikłowo miedziowych) przeprowadzając ich szczegółową charakterystykę fizykochemiczną. Pobyt ten zainspirował habilitanta do opracowania konstrukcji oraz uruchomienia układu do wysokociśnieniowej hydrogenacji chloronitrobenzenu do chloroanili, produktu o dużym znaczeniu praktycznym.

Ponadto habilitant rozwinął po powrocie nowy kierunek badań związany z użyciem wodoru wytwarzanego w warunkach *in situ* w reakcji reformingu parowego etanolu w fazie ciekłej.

Działalność naukowa kandydata zaowocowała wieloma osiągnięciami o istotnym znaczeniu poznawczym, z których najważniejsze to: uzyskanie pełnych danych dyfraktometrycznych, dotyczących charakterystyki polikrystalicznych form fluorku magnezu, określenie zawartości powierzchniowych grup hydroksylowych oraz opracowanie efektywnej metody preparatyki układów podwójnych: fluorku magnezu/tlenek magnezu, umożliwiającej precyzyjną kontrolę składu nośnika.

Reasumując powyższą analizę można stwierdzić, że dorobek naukowy habilitanta jest adekwatny zarówno pod względem ilościowym, jak też jakościowym. W swej działalności wykazał się dużą samodzielnością i oryginalnością myślenia, dobrym warsztatem naukowym, umiejętnością pracy zespołowej, a także umiejętnościami organizacyjnymi. Wyniki naukowe uzyskane przez niego weszły do obiegu nauki, przyczyniając się do osiągnięcia znaczącego postępu w badaniach procesów katalizy heterogenicznej.

Warto podkreślić, że działalność naukowa kandydata spotkała się z przychylną oceną środowiska i zwierzchników czego dowodem są wyróżnienia min.: Nagrody Rektora UAM przyznane w latach 200, 2002, 2007, 2008 oraz 2010.

Działalność dydaktyczna habilitanta jest związana głównie z prowadzeniem wykładów z technologii Chemicznej z Zastosowań Techniki TPD, ćwiczeń laboratoryjnych z Technologii Chemicznej oraz Chemii Ciała Stałego. Był też opiekunem 18 prac magisterskich oraz dwóch prac doktorskich.

Jeżeli chodzi o działalność organizacyjną, to był głównym wykonawcą w czterech projektach badawczych KBN oraz kierownikiem jednego projektu badawczego MNiSzW.

Jest członkiem Polskiego Towarzystwa Chemicznego oraz Polskiego Klubu Katalizy.

3. Wnioski końcowe.

Podsumowując analizę rozprawy habilitacyjnej oraz dorobku naukowego dr Mariusza Pietrowskiego można stwierdzić, że wykazał się samodzielnością i oryginalnością myślenia, dobrym warsztatem naukowym w dziedzinie opisu doświadczalnego złożonych procesów fizykochemicznych przebiegających w układach katalitycznych.

Główne osiągnięcia naukowe dysertacji to: określenie mechanizmu działania katalizatorów bimetalicznych rutenowo/miedziowych, opracowanie składu unikatowych katalizatorów w postaci platyny osadzonej na fluorku magnezu wykazujące dużą aktywności, oraz rozwinięcie nowego procesu redukcji chloronitrobenzenu na katalizatorach rodowych i irydowych bez dostarczania wodoru dzięki równoczesnemu prowadzeniu reakcji reformingu etanolu w fazie ciekłej.

Tak więc, uzyskane przez habilitanta wyniki stanowią znaczący i oryginalny wkład do badań mechanizmów reakcji redukcji na katalizatorach w postaci klasterów metalicznych na nośniku fluorkowym.

Uwzględniając te fakty, można stwierdzić, że recenzowana rozprawa habilitacyjna spełnia wymogi ustawy z dnia 14.03. 2003 o stopniach i tytule naukowym.

W związku z powyższym wnioskuję o dopuszczenie dr M.Pietrowskiego do dalszych etapów przewodu habilitacyjnego.



Prof. dr hab. inż. Zbigniew Adamczyk