

OPIS OSIĄGNIĘCIA KANDYDATA DO NAGRODY

Katalizator Phillipsa ($\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$) to jeden z najczęściej stosowanych w przemyśle układów katalitycznych umożliwiających otrzymanie polietylenu wysokiej gęstości (HDPE). Pomimo wielu lat intensywnych prac badawczych wiele kwestii związanych z jego naturą chemiczną nie zostało w pełni zrozumianych. Struktura form tlenkowych chromu na powierzchni utlenionego i zredukowanego katalizatora nie jest jednoznacznie zdefiniowana. Ponadto, nieznanym jest mechanizm redukcji oraz powstawania centrów aktywnych. Celem badań teoretycznych (DFT) składających się na spójny tematycznie cykl prac było poznanie tych mechanizmów oraz struktury form tlenkowych katalizatora $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$.

W pierwszej części badań analizowano strukturę form tlenkowych chromu na powierzchni amorficznej krzemionki [2]. Otrzymane wyniki wskazują, że formy dimeryczne są mniej stabilne termodynamicznie w porównaniu do form monomerycznych, stąd te drugie powinny dominować na powierzchni badanego katalizatora. Redukcja niektórych formy monomerycznych może przebiegać z wytworzeniem formy Cr(IV), niemniej, w większości przypadków prowadzi do Cr(II). Cr(III) może natomiast powstawać na skutek hydrolizy wiązań Cr-O-Si form powierzchniowych lub podczas hydratacji potencjalnych form dimerycznych.

W dalszym etapie prac badano mechanizm polimeryzacji etylenu w obecności układu $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ [3,4]. Analizowano potencjalne mechanizmy generowania centrów aktywnych z udziałem form Cr(II), Cr(III) oraz Cr(V), w tym kilka nowych, niepostulowanych w literaturze. W przypadku form Cr(II) najniższe bariery aktywacji związane są z powstawaniem cyklicznych produktów przejściowych. Dla form Cr(III) wyznaczone bariery analogicznych przekształceń są wyższe. Mechanizm polimeryzacji zaproponowany w oparciu o formę Cr(III)-OH, do tej pory nie postulowaną w literaturze, charakteryzuje się najniższą całkowitą barierą aktywacji. W pierwszym etapie tego mechanizmu dochodzi do wytworzenia centrum aktywnego Cr(III)-CH=CH₂. Analizowano również możliwą rolę rodnikowych defektów powierzchniowych w generowaniu centrów aktywnych oraz w przekształcaniu form monomerycznych Cr(II) do Cr(III).

W ostatniej części badań analizowano różne potencjalne mechanizmy redukcji katalizatora $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ etylenem [5]. Otrzymane wyniki wskazują, że najkorzystniejsza kinetycznie jest redukcja formy diokso Cr(VI) przebiegająca z wytworzeniem centrum Cr(II) oraz dwóch cząsteczek HCHO. Formaldehyd może następnie ulegać utlenieniu do CO₂ i H₂O. Mniej prawdopodobne jest jego przekształcenie do estru.

Przedmiotem osiągnięcia naukowego kandydata jest oryginalne rozwiązanie istotnego problemu naukowego, mającego charakter wybitnie innowacyjny i nowatorski. Ponadto, osiągnięcie kandydata

prezentuje wysoki poziom wiedzy teoretycznej autora w dyscyplinie oraz zostały ono wysoko ocenione i wyróżnione przez Radę Wydziału Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej, gdzie prowadzone było postępowanie w sprawie nadania stopnia doktora. **Kandydat do nagrody zaproponował, a następnie dogłębnie przeanalizował liczne mechanizmy reakcji związane z polimeryzacją etylenu wobec katalizatora Phillipsa i wskazał najbardziej prawdopodobne ścieżki reakcji. Szacuje się, że katalizator ten odpowiada za około 50 % światowej produkcji polimeru, który ma tak istotne znaczenie dla nowoczesnego społeczeństwa. Badane przez kandydata zagadnienia pozostawały do tej pory nieustalone. Badania te mają duży wkład w rozwój badań nad katalizatorem Phillipsa oraz, ze względu na innowacyjną metodologię badań, przyczyniają się istotnie do rozwoju katalizy heterogenicznej, chemii i fizykochemii powierzchni.** Badania kandydata spotkały się już z pozytywnym oddźwiękiem w literaturze i były już cytowane 88 razy (4 VI 2019; Scopus). W związku z tym, spełnione zostały wszystkie kryteria określone w § 3 Rozporządzenia Prezesa Rady Ministrów z dnia 21 maja 2019 r. w sprawie kryteriów i trybu przyznawania nagród Prezesa Rady Ministrów oraz wzoru wniosku o ich przyznanie.

Badania kandydata [2-5] zostały opublikowane w renomowanych, branżowych czasopismach naukowych o zasięgu międzynarodowym:

- 1) M. Gierada, J. Handzlik, **Przem. Chem.** 94(6) (2015) 900-905, (IF = 0.399)
- 2) M. Gierada, P. Michorczyk, F. Tielens, J. Handzlik, **J. Catal.** 340 (2016) 122-135, (IF = 7.354)
- 3) A. Chakrabarti, M. Gierada, J. Handzlik, I. E. Wachs, **Top. Catal.** 59 (2016) 725-739, (IF = 2.355)
- 4) M. Gierada, J. Handzlik, **J. Catal.** 352 (2017) 314-328, (IF = 7.354)
- 5) M. Gierada, J. Handzlik, **J. Catal.** 359 (2018) 261-271 (IF = 6.844)

Prace te były podstawą **rozprawy doktorskiej** kandydata pt. „*Katalizator CrO_x/SiO_2 – modelowanie form powierzchniowych oraz studia nad mechanizmem polimeryzacji etylenu*”, **obronionej 7 XI 2018** na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej. Praca miała charakter cyklu 5. spójnych tematycznie prac badawczych, w których dominujący wkład miał kandydat. **W dniu 14 XI 2018 Rada Wydziału Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Krakowskiej podjęła uchwałę o przyjęciu publicznej obrony rozprawy doktorskiej, nadaniu stopnia doktora w obszarze wiedzy Nauki Ścisłe, dziedzinie Nauki Chemiczne, dyscyplinie Chemia oraz o wyróżnieniu pracy doktorskiej.**

Badania kandydata były również realizowane w ramach grantu NCN UMO-2015/19/N/ST4/00007, którego był on kierownikiem.

Treść całej rozprawy doktorskiej, wraz z oświadczeniami współautorów o ich wkładzie w powstanie pracy, jednoznacznie wskazujących dominujący udział kandydata, jest dostępna pod:
https://mgierada.github.io/dlc/phd_thesis_maciej_gierada.pdf