

Prof. dr hab. inż. Antoni W. Morawski, *dr h.c.*
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny,
Katedra Technologii Chemicznej Nieorganicznej
i Inżynierii Środowiska,
Dziedzina: „Nauki techniczne”
Dyscyplina: "Inżynieria chemiczna"
Specjalności: "Technologia Chemiczna",
„Technologia i inżynieria środowiska”,
"Kataliza i fotokataliza"

Szczecin, 27.03.2024

Recenzja
(jawna)
rozprawy doktorskiej pt.

"Opracowanie technologii wytwarzania kaprolaktonu oraz kontroli procesu jego oligomeryzacji wraz z optymalizacją procesu prowadzonego w sposób ciągły w skali przemysłowej"

wykonanej przez mgr inż. Jakuba Bińczaka

Recenzję wykonałem zgodnie z pismem Prof. dr hab. inż. Wojciecha Simka, Przewodniczącego Rady Dyscypliny „Inżynieria Chemiczna” Politechniki Śląskiej (z dn. 06.03.2024, RDICH.512.1.2024).

Przedmiotem recenzji jest rozprawa doktorska w formie dwóch zwartych maszynopisów:

1. pt. „*Opracowanie technologii wytwarzania kaprolaktonu oraz kontroli procesu jego oligomeryzacji wraz z optymalizacją procesu prowadzonego w sposób ciągły w skali przemysłowej*”. **Część badawcza (jawna)** – 99 stron maszynopisu.
2. pt. „*Opracowanie technologii wytwarzania kaprolaktonu oraz kontroli procesu jego oligomeryzacji wraz z optymalizacją procesu prowadzonego w sposób ciągły w skali przemysłowej*”. **Część wdrożeniowa (niejawna)** – 248 stron maszynopisu + aneks na nośniku elektronicznym – 115 stron maszynopisu.

Promotorem wykonanej pracy jest Prof. dr hab. inż. Anna Chrobok, Wydział Chemiczny, Katedra Technologii Chemicznej Organicznej, Politechnika Śląska. Opiekunem pomocniczym był dr inż. Krzysztof Dziuba z tej samej jednostki.

Rozprawa w **części badawczej (jawnej)** napisana została w j. polskim, zorganizowana jest klasycznie i przejrzysto. Składa się ze 99 stron maszynopisu, w tym 29 stron stanowi część literaturowa zakończona motywacją do badań i celem pracy (3 strony). Na 32 stronach zawarto omówienie wyników badań. 13 stron poświęcono opisowi metodyki badań eksperymentalnych. Wyniki podsumowano na 2 stronach. Resztę stanowią podziękowanie, wykaz skrótów, spis literatury, wykaz dorobku doktoranta i Aneks 1.

Pomimo specyficznej i trudnej tematyki badawczej oraz technologicznej, praca doktorska napisana została poprawnym j. polskim, w sposób jasny i logiczny oraz z użyciem poprawnej terminologii z zakresu nauk ścisłych i technicznych. Zwraca uwagę staranna edycja rozprawy.

Tematyka pracy doktorskiej dotyczy nadrzędnego wyzwania wobec którego stoi świat, związanego z produkcją materiałów, które byłyby przede wszystkim biodegradowalne i o niskiej toksyczności oraz dodatkowo posiadały szereg pożądanych właściwości, jak np. stabilność termiczną, hydrofobowość, biokompatybilność, itp., które można by kontrolować już podczas wytwarzania poprzez dobór parametrów technologicznych. Dodatkowo, stosowana technologia powinna być przyjazna dla środowiska.

Praca doktorska dotyczy innowacyjnego procesu otrzymywania ϵ -kaprolaktonu, który jest jednym z istotnych produktów pośrednich w łańcuchu produkcyjnym poliestrów biodegradowalnych. Podjęta tematyka jest pokłosiem współpracy naukowej Grupy Azoty Zakłady Azotowe „Puławy” S.A. i zespołu badawczego pod kierunkiem Prof. A. Chrobok z Politechniki Śląskiej, promotora tej pracy. Przeprowadzono badania nad opracowaniem nowej technologii otrzymywania ϵ -kaprolaktonu w skali laboratoryjnej i wielkolaboratoryjnej z użyciem utleniacza w postaci nadkwasu n-dekanowego w procesie utleniania Baeyera-Villigera cykloheksanonu do ϵ -kaprolaktonu.

W części literaturowej doktorant omówił szeroko wszechstronność zastosowań laktonów i produktów ich pochodnych. Następnie usystematyzował i przedstawił metody ich otrzymywania poprzez cyklizację, redukcję i utlenianie. Najszerzej omówił metody otrzymywania ϵ -kaprolaktonu metodami utleniania, wraz z oligo- ϵ -kaprolaktonem, co jest przedmiotem pracy.

Ważnym fragmentem przeglądu literatury, opartej na 86 pozycjach, jest

podsumowanie kwerendy patentowej w zakresie metod produkcji ϵ -kaprolaktonu. W patentach stosowano różne niższe nadkwas karboksylowe jako utleniacze w reakcji Bayera-Villingera. Wyróżniało się rozwiązanie GAZAP i Politechniki Śląskiej, gdzie proponuje się nadkwas karboksylowe o dłuższym łańcuchu, które posiada czystość patentową, a dodatkowo są wydajne i stabilniejsze, co obniża zagrożenie przemysłowe ze względu na niższy stosunek molowy aktywnego tlenu. Dlatego w pracy doktorant skupił się na opatentowanym rozwiązaniu utleniania cykloheksanonu nadkwasem n-dekanowym jako potencjalnym rozwiązaniu wielkoprzemysłowej technologii produkcji ϵ -kaprolaktonu. Nadkwas n-dekanowy wytwarzany jest z procesu utleniania kwasu n-dekanowego nadtlenkiem wodoru. Dodatkowym wyzwaniem w pracy było zaproponowanie przejścia z laboratoryjnej fazy procesów okresowych do ciągłej technologii produkcji, z jednoczesnym powiększeniem skali. Następnym zadaniem było opracowanie sposobów kontroli procesów oligomeryzacji ϵ -kaprolaktonu poprzez dobór warunków procesu jak i stosowanie inhibitorów reakcji. W proponowanej technologii wykorzystane będą posiadane już przez GAZAP instalacje do produkcji cykloheksanonu i nadtlenku wodoru, które będą surowcami w nowej technologii, co pozwoli GAZAP na gospodarowanie produkowanymi materiałami.

Cel pracy został omówiony jasno i przedstawiony schematycznie, z wydzieleniem prac badawczych i prac wdrożeniowych. Prace badawcze, prowadzone w skali laboratoryjnej i wielkolaboratoryjnej, dotyczyły uzupełnienia brakujących wyników z poszczególnych operacji i procesów jednostkowych technologii wraz z opracowaniem modeli matematycznych i symulacji procesów w skali przemysłowej ruchu ciągłego wraz z ich analizą ekonomiczną. Badania miały charakter kolejnych przybliżeń (iteracyjny), gdzie uzyskane wyniki po analizie i weryfikacji, stanowiły podstawę do kolejnych badań, przybliżających dożądanego efektu.

Efektem tej części pracy doktorskiej był schemat technologiczny metody ciągłej z węzłami syntezy nadkwasu n-dekanowego oraz filtracji i roztwarzania oraz schemat technologiczny metody ciągłej z węzłami utleniania cykloheksanonu oraz destylacji.

Warto podkreślić, że oprócz chemicznych rutynowych metod analitycznych, stosowane były techniki zaawansowane, takie jak analiza ^1H NMR, metody chromatograficzne oraz analiza z wykorzystaniem spektrometrii MS MALDI TOF.

Do najbardziej wartościowych naukowo osiągnięć w przedłożonej pracy zaliczyć trzeba:

- 1) Zbadania możliwości przeprowadzenia reakcji utleniania kwasu n-dekanowego za pomocą nadtlenu wodoru oraz reakcji utleniania cykloheksanonu za pomocą roztworu nadkwasu n-dekanowego w cykloheksanie.
- 2) Przeprowadzenie poszczególnych procesów i operacji jednostkowych w instalacjach pilotowych, tj. reakcji utleniania kwasu n-dekanowego, filtracji i roztwarzania nadkwasu n-dekanowego, reakcji utleniania cykloheksanonu, rozdziału mieszaniny poreakcyjnej metodą destylacji.
- 3) Ustalenie ilości i rodzaju dodanego inhibitora i ustalenie warunków reakcji kontrolujących powstanieżądanego produktu.
- 4) Badanie kinetyki reakcji utleniania kwasu n-dekanowego oraz utleniania cykloheksanonu w różnych warunkach temperaturowych i z różnymi inhibitorami oligomeryzacji.
- 5) Potwierdzenie badaniami możliwości rozpuszczenia nadkwasu n-dekanowego bezpośrednio z zawiesiny, co jest podstawą do opracowania ciągłej technologii prowadzenia reakcji utleniania w środowisku ciekłym.

Gdyby szukać niedosytu w recenzowanej pracy i pytań do Doktoranta to lista wyglądałaby następująco:

- 1) W podpisach rysunków w części literaturowej powinien być podany numer pozycji literaturowej, z której pochodzi przedstawiany rysunek.
- 2) W przeglądzie literaturowym nie podkreślano wyraźnie wydajności i selektywności opisywanych metod.
- 3) Czy w trakcie poszczególnych reakcji utleniania pojawiały się pewne ilości CO_2 ?
- 4) Czy podjęte były próby określenia ilości katalizatorów lub inhibitorów w produktach reakcji ?
- 5) Schematy koncepcji technologicznych np. 3.1.1.1, 3.1.1.2 i inne) powinny posiadać legendę z wykazem i opisem oznaczeń, pomimo omówienia ich w maszynopisie.

W/w drobne uwagi są natury dyskusyjnej lub korektorskiej i w niczym nie umniejszają wysokiej oceny recenzowanej rozprawy doktorskiej.

W konkluzji stwierdzam, że przedłożona rozprawa doktorska **spełnia warunki** określone przez obowiązujące ustawowe przepisy, tzn. art. 13 ust. 1 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. *o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o tytule w zakresie sztuki* – Dz.U. z 2017 r. poz. 1789. w dziedzinie nauk technicznych oraz dyscyplinie inżynieria chemiczna.

Wobec powyższego wnoszę dopuszczenie **mgr inż. Jakuba Bińczaka** do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Oryginalność rozwiązania technologicznego, olbrzymi zakres pracy, poziom naukowy i wniesione nowe dokonania w zakresie badań podstaw innowacyjnej technologii chemicznej oraz załączony dorobek naukowy dają podstawy do zgłoszenia **wniosku o wyróżnienie niniejszej pracy doktorskiej**. Doktorant w stosunkowo krótkim czasie (2021-2023), oprócz pracy zawodowej z GAPZ, jako współautor opublikował 4 prace (w tym 2 ściśle związane z rozprawą doktorską), w czasopiśmie posiadającym Impact Factor, prezentował 2 postery na konferencjach i brał udział w 3 dużych projektach badawczych z NCBiR.

LSłowinski