POLITECHNIKA POZNAŃSKA

WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej
prof. dr hab. inż. Juliusz PERNAK
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań, tel. +48 61 665 3682, fax +48 61 665 3649
e-mail: juliusz.pernak@put.poznan.pl, www.put.poznan.pl

Poznań, 15.04.2024

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Jakuba Bińczaka pt. *Opracowanie technologii wytwarzania kaprolaktonu oraz kontroli procesu jego oligomeryzacji wraz z optymalizacją procesu prowadzonego w sposób ciągły w skali przemysłowej*

Przedstawioną do recenzji rozprawę doktorską zrealizowano w ramach programu pt. „Doktorat wdrożeniowy". Dysertacja została przygotowana pod promotorstwem prof. dr hab. inż. Anny Chrobok. Opiekunem pomocniczym z ramienia Grupy Azoty Zakłady Azotowe „Puławy" S.A. był dr inż. Krzysztof Dziuba. Przedłożona do recenzji praca składa się z dwóch monografii: części badawczej (jawnej) i części wdrożeniowej (niejawnej).

Cel rozprawy jest zgodny z tytułem pracy doktorskiej rozszerzony o analizę ekonomiczną i studium wykonalności. Po zapoznaniu się z rozprawą doktorską stwierdzam, że postawiony cel został osiągnięty.

Mgr inż. Jakub Bińczak zawarł część swoich badań w części badawczej (jawnej) liczącej 99 stron. Składa się ona z: *Wprowadzenia z przeglądem literaturowym*, *Celu pracy*, *Omówienia wyników badań*, *Części eksperymentalnej*, *Podsumowania z wnioskami* oraz zestawienia cytowanej literatury. Dodatkowo bez wydzielania rozdziałów zestawił *Wykaz stosowanych skrótów*, *Dorobek naukowy* i *Aneks*.

W części *Wprowadzenie i przegląd literaturowy* Doktorant omówił: właściwości laktonów, metody ich otrzymywania, pochodne laktonów i ich zastosowanie, metody otrzymywania pochodnych laktonów oraz przegląd literatury patentowej metod produkcji

ε–kaprolaktonu. Ta część pracy zajmuje 28 stron, co stanowi 28% całej objętości monografii. Na uwagę zasługuje dobre omówienie literatury patentowej związanej z rozprawą doktorską, które zajmuje prawie połowę objętości części literaturowej. Poruszane zagadnienia zapoznają czytelnika z tematyką rozprawy doktorskiej od strony naukowej jak i technologicznej.

Jestem ciekaw jaki był cel zamieszczenie opisów w języku angielskim na sześciu schematach o numerach: 1.1.1, 1.2.1, 1.2.5, 1.3.1, 1.3.3 oraz 1.3.4.

Na stronach 64-65 zamieszczone zdanie *Zastosowanie nadmiaru molowego nadkwasu n-dekanowego w stosunku do cykloheksanonu zwiększyło zarówno konwersję cykloheksanonu, jak i selektywność w kierunku oligo-ε–kaprolaktonu.* Proszę o ustosunkowanie się do tego zdania uwzględniają wyniki eksperymentalne zebrane w tabeli 3.1.5.1.

Kolejny rozdział, zatytułowany *Omówienie wyników,* dotyczy opracowania technologicznej metody laboratoryjnej procesu ciągłego od syntezy nadkwasów n-dekanowego przez ekstrakcję i rozdział faz po syntezie nadkwasów, syntezę ε–kaprolaktonu, rozdział produktów metodą destylacji do oligomeryzacji ε–kaprolaktonu.

Na początku tego rozdziału zamieszczona została informacja: *W trakcie realizacji projektu z dofinansowaniem NCBiR, opracowano laboratoryjną metodę technologiczną okresowego procesu otrzymywania ε–kaprolaktonu oraz wybudowano prototyp instalacji wielkolaboratoryjnej, którą przedstawiono na zdjęciu 3.1.* Ujawniona wielkolaboratoryjna instalacja na zdjęciu jest mało czytelny. Poprosiłem o przedstawienie zdjęć z pracy na instalacji. Z uznaniem oceniam poprawność prowadzenia badanych procesów i operacji.

Zdobyta wiedza podczas realizacji projektu została zgłoszona do opatentowana w Urzędzie Patentowym RP uzyskując sześć patentów. Nasuwa się pytanie czy Doktorat przygotował kolejne zgłoszenia patentowe?

Badany proces składa się z dwóch głównych etapów: pierwszy to utlenianie kwasu n-dekanowego nadtlenkiem wodoru w środowisku kwaśnym wraz z rozpuszczaniem syntezowanego nadkwasu w cykloheksanie, drugi to reakcja utlenianie Baeyera-Villigera.

Opisane badania zostały prawidłowo zaplanowane i wykonane. Bezpieczna praca z nadtlenkiem wodoru czy nadkwasami organicznymi jest dużym wyzwaniem już w skali laboratoryjnej a co dopiero w skali wielkolaboratoryjnej. Wykonane eksperymenty w skali wielkolaboratoryjnej wzbogaciły wiedzę Doktoranta, którą skutecznie wykorzystał proponując realizację procesu ciągłego.

Zaplanowanie i realizacja reakcji utleniania w fazie ciekłej uważam za ważne rozwiązanie technologiczne. Wykorzystanie widm protonowych magnetycznego rezonansu jądrowego przy kontroli produktów uważam za trafioną metodę analityczną. Potwierdza to prawidłowa identyfikacja zamieszczonych w pracy widm protonowych.

Doktorant badał potencjalne możliwości produkcji ε–kaprolaktonu jak również oligo-ε–kaprolaktonów o żądanej strukturze.

Sprawdzony etap wyizolowywania czystego produktu z mieszaniny poreakcyjnej na drodze destylacji okazał się istotnym etapem zaproponowanej technologii. W części badawczej (jawnej) operacja destylacji została zasygnalizowana z podaniem schematu węzłów utleniania oraz destylacji. Dodatkowo ujawniono schematy węzłów syntezy nadkwasu n-dekanowego oraz filtracji i roztwarzania. Dopiero w części wdrożeniowej (niejawnej) destylacja została wnikliwie i prawidłowo omówiona.

Za oryginalne osiągnięcie naukowe uważam zaproponowanie struktury oligo-ε–kaprolaktonów otrzymanych w procesie utleniania cykloheksanonu.

W części wdrożeniowej (niejawnej) został zamieszczony wykres Sankeya dla procesu otrzymywania ε–kaprolaktonu. Jest on wykonany prawidłowo z dużą starannością. Natomiast w pracy doktorskiej nie znalazłem karty charakterystyki syntezowanego ε–kaprolaktonu i oligo-ε–kaprolaktonu.

Rozdział 4 zatytułowany *Część eksperymentalna* zajmuje 13 stron. Opisane są stosowane metody analityczne takie jak analizy: ^{1}H NMR, jodometryczna analiza liczby

nadtlenowej, MS MALDI TOF oraz GC jak również dokładne metody syntezy nadkwasu n-dekanowego, ε–kaprolaktonu i ich oligomerów oraz dekanianu cynku(II). Przedstawiono również ekstrakcję i rozdział faz po syntezie nadkwasu n-dekanowego i rozdział produktów metodą destylacji. Opisane są również testy na wielkolaboratoryjnej instalacji doświadczalnej. Rozdział kończą *Metody badawcze* kinetyki reakcji utleniania kwasu n-dekanowego, cykloheksanonu oraz oligomeryzacji na etapie destylacji.

Mgr Jakub Bińczak ujawnia wykonanie badań kinetyki badanych reakcji. W części jawnej pojawiają się informacje, które powinny być w sposób naukowy uzupełnione danymi z części niejawnej przy zachowaniu czystości patentowej opracowanej technologii.

Kolejny rozdział zatytułowany *Podsumowanie i wnioski* potwierdza wykonanie badań na okresowej instalacji pilotowej dwóch głównych procesów reakcji utleniania kwasu n-dekanowego jak i cykloheksanowego, oraz operacji filtracji i roztwarzania nadkwasu n-dekanowego a także rozdziału mieszaniny poreakcyjnej na drodze destylacji.
Doktorant podsumowując stwierdza, że uzyskane wyniki posłużyły do opracowania projektu procesowego instalacji oraz wykonania analizy ekonomicznej opłacalności inwestycji wielkotonażowej instalacji produkcji ε–kaprolaktonu.

Użyte w monografii nazewnictwo związków chemicznych jest zgodne z obowiązującymi kryteriami, jedynie pojawił się dwutlenek węgla zamiast ditlenek węgla, kwas p-toluenosulfonowy zamiast kwas *p*-toluenosulfonowy, a kwas siarkowy (VI) zamiast kwas siarkowy(VI) czy tlenek cynku (II) zamiast tlenek cynku(II).

Wybrane piśmiennictwo w ilości 86 pozycji jest dobrze dobrane i prawidłowo cytowane. Jestem zainteresowany możliwością dotarcia do pozycji 86: *Materiały wewnętrzne Grupy Azoty Zakłady Azotowe „Puławy" S.A.*

Mgr Jakub Bińczak w *Wykazie dorobku naukowego* ujawnia posiadanie dwóch publikacji w *Materials* związanych z pracą doktorską i dwóch dodatkowych prac również w *Materials*. Wyniki swoich prac prezentował na dwóch krajowych konferencjach naukowych

oraz brał udział w projekcie INNOCHEM związanym z tematyką pracy doktorskiej i dwóch innych projektów finansowanych przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju.

Część wdrożeniowa (niejawna) jako oddzielna monografia obejmująca 248 stron, zawiera założenia procesowe wraz z optymalizacją, analizę ekonomiczną, podsumowanie z wnioskami, ocenę możliwości wdrożenia, cytowaną literaturę oraz aneks. Doktorant przedstawił duży materiał obliczeniowy i eksperymentalny wskazujący na ogromne zaangażowanie podczas realizacji pracy doktorskiej. Uznał za konieczne przedstawienie istotnych wyników w aneksie na 80 stronach.

Podsumowując stwierdzam, że Doktorant potrafi planować eksperymenty, wybierać odpowiednie metody analityczne, wykorzystywać dostępne narzędzia symulacyjne i obliczeniowe oraz umiejętnie pisać algorytm optymalizacyjny. Potrafi więc samodzielnie prowadzić prace naukowe jak i technologiczne. Rezultatem wykonanych prac jest projekt procesowy instalacji w skali przemysłowej wraz z analizą ekonomiczną.

Reasumując stwierdzam, że przedstawiona do oceny rozprawa doktorska jest rozwiązaniem o charakterze naukowym i technologicznym. Rozprawa spełnia wymagania ustawy w sprawie warunków i trybu przeprowadzania przewodów doktorskich i habilitacyjnych, wobec czego przedstawiam Radzie Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Śląskiej wniosek o przyjęcie pracy i dopuszczenie mgr inż. Jakuba Bińczaka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc pod uwagę skuteczne zaprojektowanie i prawidłowe wykonanie obszernych badań opisanych w części badawczej (jawnej), uzupełnione w części wdrożeniowej (niejawnej) merytorycznym wyjaśnieniem uzyskanych wyników, wnioskuję o wyróżnienia pracy doktorskiej.

Podpisano odręcznie przez autora