

Warszawa, 2024.04.25

RECENZJA (jawna)

rozprawy doktorskiej mgr inż. Jakuba Bińczaka

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

Promotor: prof. dr hab. inż. Anna Chrobok
Opiekun pomocniczy: dr inż. Krzysztof Dziuba

*Rozprawę zrealizowano na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej w Katedrze Technologii Chemicznej
i Petrochemii w ramach programu MNiSW „Doktorat wdrożeniowy”.*

Badania sfinansowało Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego i Grupa Azoty Zakłady Azotowe „Puławy” SA

Technologie cykloheksanonu i kaprolaktamu (pierwsze wdrożenie w ZA w Tarnowie i w Puławach, sprzedane zagranicą, m.in. na Słowacji i w Indiach) należą do największych osiągnięć polskiej chemii. Szkoda, że nie wspomniano nazwiska prof. Stanisława Ciborowskiego doktora honoris causa Politechniki Śląskiej, który przez wiele lat kierował badaniami zakończonymi wdrożeniami. Jako młody pracownik Instytutu Chemii Przemysłowej w Warszawie uczestniczyłem w testowaniu instalacji pilotowej cykloheksanonu w Tarnowie (1973), stąd czytałem niniejszą rozprawę ze szczególnym zainteresowaniem.

Rozprawę przedstawiono w formie dysertacji składającej się z dwóch części – badawczej (jawnej, 99s.) i wdrożeniowej (niejawnej 248s.).

Część badawcza (jawna) składa się z 6 głównych rozdziałów: wprowadzenie i przegląd literaturowy (28s.), cel pracy (5s.), omówienie wyników badań (32s.), część eksperymentalna (13s.), podsumowanie i wnioski (1s.), literatura (7s.) – dodatkowo wykaz skrótów (1s.), wykaz dorobku naukowego (2s.) i aneks 1 z widmami (4s.).

Część wdrożeniowa (niejawna) składa się z 6 głównych rozdziałów: wprowadzenie (2s.), założenia procesowe i optymalizacja (125s.), analiza ekonomiczna (29s.), podsumowanie i wnioski (3s.), ocena możliwości wdrożenia (2s.), literatura (2s.), aneks 2 – Projekt procesowy technologii produkcji ϵ -kaprolaktanu (80s.).

Część badawcza (jawna)

Wprowadzenie i przegląd literaturowy. Laktony i ich pochodne znajdują zastosowanie w wielu dziedzinach współczesnego przemysłu chemicznego. Biodegradowalne i biokompatybilne polimery i kopolimery na bazie laktonów, są stosowane w przemyśle medycznym, jako rusztowania do regeneracji tkanek kostnych i tkanek miękkich, a także w przemyśle farmaceutycznym jako nośniki substancji aktywnych. Zyskują również zainteresowanie w przemyśle opakowań i w przemyśle nawozowym jako powłoki nawozów o powolnym lub kontrolowanym uwalnianiu składników pokarmowych.

Jednym z laktonów produkowanych w dużej skali w przemyśle chemicznym jest ϵ -kaprolakton. Często do jego produkcji stosuje się kwas octowy i niestabilny nadkwas octowy, jako nośnik tlenu do dalszego utleniania cykloheksanonu do ϵ -kaprolaktonu. Technologie takie niekorzystnie oddziałują na środowisko naturalne i charakteryzują się znacznym ryzykiem procesowym wynikającym ze stosowania niebezpiecznego utleniacza.

Część literaturowa (dotychczasowy stan wiedzy dotyczący tematu rozprawy), obejmująca 28 stron i 86 pozycji (58 z ostatnich 10 lat) + 2 strony i 32 pozycje (18 z ostatnich 10 lat) w cz. niejawniej, opracowana jest w sposób obszerny i dojrzały. Omówiono właściwości i metody otrzymywania laktonów i ich pochodnych oraz ich zastosowanie. W patentach dotyczących metod otrzymywania ϵ -kaprolaktonu wskazano na wady związane z bezpieczeństwem procesu.

Cel pracy. Celem niniejszej rozprawy było zrealizowanie szeregu zadań składających się na **opracowanie technologii wytwarzania ϵ -kaprolaktonu oraz kontroli procesu jego oligomeryzacji wraz z optymalizacją projektową procesu prowadzonego w sposób ciągły w skali przemysłowej.**

Najważniejsze z nich to: przeprowadzenie badań dotyczących możliwości uciąglenia i powiększenia skali procesu otrzymywania ϵ -kaprolaktonu oraz możliwości kontroli zachodzącej równoległe jego oligomeryzacji wraz z analizą ekonomiczną i studium wykonalności. Opracowana technologia miała być bezpieczna i możliwa do zastosowania w przemyśle.

Cel został jasno i szczegółowo sprecyzowany, a zadanie postawione przed Doktorantem było niezwykle ambitne, odpowiednie do doktoratu wdrożeniowego. Jako technolog, który ma na koncie wdrożenia, czytałem rozprawę z dużym zainteresowaniem i satysfakcją. Ciągłe bardzo mało jest badań naukowych o znaczeniu praktycznym, bo im lepsze wyniki tym trudniej je wykazać w dorobku – opublikować.

Omówienie wyników badań. Doktorant na wstępie przedstawił laboratoryjną metodę technologiczną oraz prototypową instalację wielkolaboratoryjną okresowego procesu otrzymywania ϵ -kaprolaktonu, jako punkt wyjścia w dalszym rozwoju opracowanej i zaprezentowanej przez niego technologii. Wymienił też związane z nią patenty.

Proces okresowy w instalacji wielkolaboratoryjnej składa się z trzech głównych etapów: 1. utlenianie kwasu n-dekanowego nadtlaniem wodoru w środowisku kwaśnym; 2. utlenianie Baeyera-Villigera cykloheksanonu do ϵ -kaprolaktonu, za pomocą nadkwasu n-dekanowego w cykloheksanie; 3. rozdział mieszaniny poreakcyjnej przez destylację.

1. W reaktorze rozpuszcza się kwas n-dekanowy w stężonym kwasie siarkowym(VI) podczas mieszania i dozuje nadtlenek wodoru. Temperaturę silnie egzotermicznego procesu kontroluje się przez chłodzenie oraz regulując szybkość dozowania nadtlenu wodoru. Mieszaninę poreakcyjną rozcieńcza się wodą, powstałą zawiesinę filtruje przez nuczę, placek filtracyjny rozpuszcza w cykloheksanie, otrzymując roztwór nadkwasu n-dekanowego.

2. Do drugiego reaktora wprowadza się tlenek cynku(II) (*inhibitor oligomeryzacji*), cykloheksan oraz cykloheksanon i mieszając dozuje się roztwór nadkwasu n-dekanowego

w cykloheksanie (*utleniacz*). Lekko egzotermiczny proces kontroluje się przez chłodzenie oraz szybkością dozowania roztworu utleniacza.

3. Mieszaninę poreakcyjną rozdziela się przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem.

Część eksperymentalna. Omówiono stosowane metody analityczne ($^1\text{H NMR}$, MS MALDI TOF, GC, jodometryczne oznaczanie liczby nadtlenowej). *Doktorant umiejętnie posługuje się tymi metodami i interpretuje otrzymane wyniki.* Przedstawiono procedury w skali laboratoryjnej i wielkolaboratoryjnej, otrzymywania poszczególnych półproduktów i produktów występujących w technologii. Opisano metody badań kinetycznych. *Uważam, że procedury omówiono zbyt lapidarnie, żeby można je odtworzyć, ale wynika to z charakteru pracy.*

Podsumowanie i wnioski. Doktorant przeprowadził badania niezbędne do opracowania nowej technologii otrzymywania ϵ -kaprolaktonu metodą ciągłą na podstawie metody okresowej, w której wykorzystano nadkwas n-dekanowy jako utleniacz w procesie utleniania Baeyera-Villigera cykloheksanonu do ϵ -kaprolaktonu. W szczególności zbałał: • w skali laboratoryjnej możliwość utleniania kwasu n-dekanowego za pomocą nadtlenku wodoru oraz utleniania cykloheksanonu za pomocą roztworu nadkwasu n-dekanowego w cykloheksanie; • wpływ ilości i rodzaju dodanego inhibitora i warunków reakcji na rodzaj powstającego produktu; • na okresowej instalacji wielkolaboratoryjnej, główne procesy i operacje jednostkowe, w tym: reakcji utleniania kwasu n-dekanowego, filtracji i roztwarzania nadkwasu n-dekanowego, reakcji utleniania cykloheksanonu, rozdziału mieszaniny poreakcyjnej poprzez destylację; • możliwość rozpuszczenia nadkwasu n-dekanowego bezpośrednio z zawiesiny a zatem, prowadzenia reakcji utleniania kwasu n-dekanowego całkowicie w środowisku ciekłym; • kinetykę reakcji utleniania kwasu n-dekanowego i cykloheksanonu oraz oligomeryzacji.

Doktorant przeprowadzał badania w sposób iteracyjny, wyniki eksperymentów laboratoryjnych (250 mL) wykorzystywał i weryfikował w skali wielkolaboratoryjnej (2x100 L), w razie potrzeby cyklicznie wracając do eksperymentów laboratoryjnych i wielkolaboratoryjnych. W taki sposób weryfikował otrzymywane wyniki i określał założenia do modelowania i określenia warunków optymalnych oraz do wykonania analizy opłacalności inwestycji wielkotonażowej instalacji produkcyjnej ϵ -kaprolaktonu oraz projektu procesowego instalacji. *Taki sposób postępowania uważam za prawidłowy a wyniki bardzo satysfakcjonujące.*

Wartość całej pracy i poszczególnych jej fragmentów oceniam bardzo wysoko. Niewątpliwie jej wykonanie wymagało dużych umiejętności i było bardzo pracochłonne.

Na dorobek naukowy Doktoranta składają się 4 publikacje (IF 14,867), 2 prezentacje na konferencjach naukowych i udział w 3 projektach NCBiR. *Dorobek ten uważam za istotny, biorąc pod uwagę znaczne ograniczenie możliwości publikowania w sytuacji prowadzenia badań mających na celu opracowanie know how o znaczeniu komercyjnym. Mgr Bińczak wykonywał doktorat wdrożeniowy, tym samym zrealizowanie badań, które umożliwiłyby wdrożenie ich wyników było jego priorytetem.*

Garść uwag krytycznych i polemicznych

Skąd do ekstrakcji nadkwasu n-dekanowego wziął się eter etylowy (cz. eksp. s. 74) ? Brak informacji o czystości patentowej technologii, a uważam, że nadaje się ona do opatentowania. Tytuł podrozdziału „Technologiczna metoda laboratoryjna procesu ciągłego” jest mylący (s. 70). Parokrotne nieprawidłowe użycie terminu „ruch ciągły” zamiast „proces ciągły” (s. 38, 165). Uważam, że do optymalizacji można było zastosować metody planowania eksperymentów, to ważne narzędzie technologa!

ANEKSY 1 i 2 powinny mieć w spisach treści tytuły (Aneks 1 – Widma, Aneks 2 – Projekt Procesowy, wariant 1), a PP (też w aneksie elektronicznym) powinien mieć stronę tytułową i spis treści !

Drobne uwagi szczegółowe: kwas siarkowy(VI), dekanian cynku(II) – należy pisać bez odstępów; w rozprawie zastosowałbym druk dwustronny, a schematy na arkuszach A3, następnie składanych.

Wskazane uchybienia nie zmieniają mojej ogólnie bardzo pozytywnej opinii o wykonanej rozprawie, niewątpliwie Doktorant jest twórczym, doświadczonym technologiem i podsumowując, z satysfakcją stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska jest oryginalnym osiągnięciem badawczym, przede wszystkim o znaczeniu technologicznym, ale też i podstawowym. Rozprawa spełnia wymagania ustawy w sprawie warunków i trybu przeprowadzania przewodów doktorskich i habilitacyjnych, wobec czego **przedstawiam Radzie Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Śląskiej w Gliwicach wniosek o dopuszczenie mgr inż. Jakuba Bińczaka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

*Biorąc pod uwagę wysoki poziom merytoryczny recenzowanej pracy, rozwiązanie wielu trudnych problemów technologicznych, utworzenie modeli i zoptymalizowanie procesów i operacji jednostkowych, opracowanie procesu ciągłego, zaprojektowanie oryginalnego procesu dwutorowego do otrzymywania ϵ -kaprolaktonu (jako produktu głównego) i oligomerów ϵ -kaprolaktonu (jako produktów perspektywicznych), wreszcie wykonanie przez Doktoranta Projektu Procesowego i wykazanie, że **technologia jest dojrzała do wdrożenia w skali przemysłowej**, dodatkowo uwzględniając jego dorobek naukowy (4 publikacje (IF 14,867), 2 prezentacje na konferencjach, udział w opracowaniu 3 projektów NCBiR), **wnioskuję o jej wyróżnienie.***

Rozprawa doktorska mgr. inż. Jakuba Bińczaka jest przykładem jak powinien wyglądać doktorat wdrożeniowy. Ma wartość nie tylko technologiczną, ale też i podstawową (zbadanie mechanizmu reakcji i charakterystyka nowych produktów). Takich doktoratów powinno być jak najwięcej, gdyż w istotny sposób przyczyniają się one do rozwoju naszej gospodarki.



Ludwik Synoradzki