



RECENZJA

rozprawy doktorskiej **Pana mgr inż. Kamila Peckh**

pt. "Badanie reakcji utleniającego rozszczepienia wiązań węgiel-węgiel z wykorzystaniem nadtlenu wodoru i tlenu jako czynników utleniających"

(wykonana na podstawie decyzji Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna, Politechniki Śląskiej z dnia 09.07.2025)

1. Informacje ogólne

Tematyka pracy jest związana z procesami utleniania nienasyconych węglowodorów w celu uzyskania tlenowych pochodnych o krótszych łańcuchach węglowych i wyższej wartości dodanej. Doktorant skupił się głównie na utleniającym rozszczepianiu wiązania podwójnego w długołańcuchowych olefinach i cykloheksenie proponując dwuetapowy wariant prowadzenia utleniania. Ideą badanego rozwiązania było, aby w pierwszym etapie utleniać nienasycone węglowodory do diolu nadtlaniem wodoru, a następnie (w kolejnym etapie) tlenem do produktów tlenowych, w tym głównie do kwasów. Praca została zrealizowana pod opieką promotora Profesor Beaty Orlińskiej, która od wielu lat specjalizuje się w procesach selektywnego utleniania węglowodorów.

Tematyka jest aktualna w kontekście opracowania prostych, selektywnych oraz oszczędnych pod względem zużycia utleniaczy procesów wytwarzania tlenowych związków organicznych. Z punktu widzenia badań podstawowych istotne jest poszerzenie wiedzy na temat wpływu poszczególnych parametrów na przebieg dwuetapowych procesów utleniania oraz optymalizacji formuły katalizator/kokatalizator w układach wielofazowych. Z kolei, z aplikacyjnego punktu widzenia celowe jest opracowanie niskoemisyjnych, bezpiecznych i ekonomicznie uzasadnionych technologii utleniania bazujących na dostępnych surowcach węglowodorowych oraz tanich utleniaczach (powietrze, tlen).

2. Ocena formalna

Praca została zredagowana w sposób klasyczny, tj. składa się z części literaturowej, wyników i dyskusji połączonych razem oraz eksperymentalnej zamieszczonej na końcu rozprawy. Całość dopełniają umieszczone we właściwych miejscach pracy: spis treści, wykaz stosowanych skrótów, wstęp, cel, podsumowanie, cytowana literatura oraz dorobek Doktoranta. Pod względem objętości, praca doktorska liczy łącznie 127 stron (bez dorobku). Proporcje części literaturowej do badawczej wyważono prawidłowo, czyli ok 1:2. Od strony formalnej praca została napisana starannie, zrozumiałym językiem naukowym. Rysunki, tabele i schematy są czytelne, a użyte opisy nie budzą zastrzeżeń. Jedyną niedogodnością jest brak numeracji rozdziałów (np. I Część Literaturowa, II Część badawcza, III Część eksperymentalna... etc.) oraz brak wniosków częściowych do rozdziałów 6-9, opisujących procesy utleniania trzech surowców węglowodorowych w różnych wariantach.

3. Ocena merytoryczna

W Rozdziale 1 (cel rozprawy) Doktorant naświetlił istotę pomysłu zastosowania dwustopniowego utleniania nadtlakiem wodoru i tlenem cząsteczkowym, a także zdefiniował surowce utleniane metodą dwustopniową. Rozdziały 2-4 wchodziły w skład części literaturowej i stanowiły syntetyczny opis wiedzy technologicznej w zakresie procesów utleniania. Doktorant skupił się wyłącznie na informacjach powiązanych z tematem rozprawy. Stopień uszczegółowienia opisanych zagadnień literaturowych jest adekwatny do przeprowadzonych w późniejszej części badań własnych. Struktura w tej części została ułożona logicznie. Analiza literatury rozpoczyna się od ogólnego opisu w Rozdziale 2, w którym Doktorant wskazuje na istotną rolę reakcji utleniania w technologii syntezy organicznej. W kolejnym Rozdziale nr 3 opisuje szczegółowo procesy utleniania, stosowane utleniacze, w tym szczególną uwagę zwraca na tlen cząsteczkowy i nadtlak wodoru. W tej części pracy niewielkie moje zastrzeżenia budzi definicja procesu utleniania, która dla potrzeb pracy została sprowadzona wyłącznie do reakcji wprowadzenia tlenu do cząsteczki substratu. Moim zdaniem Doktorant w pierwszym rzędzie powinien zdefiniować proces redoks w chemii organicznej (utleniania-redukcji), a następnie zdefiniować reakcje utleniania z wprowadzeniem i bez wprowadzenia tlenu do cząsteczki utlenianego związku. Ostatni Rozdział nr 4 w części literaturowej dotyczy procesów utleniającego rozszczepienia wiązań podwójnych ($C=C$) w różnych związkach organicznych. W tym rozdziale Doktorant opisał historycznie i aktualnie stosowane utleniacze, katalizatory dla procesów utleniania tlenem i nadtlakiem wodoru, wielkotonażowe procesy produkcji olefin z klasycznych surowców oraz odpadowych. Dwa ostatnie podpunkty poświęcone są technologiom utleniania długocząsteczkowych α -olefin (woski naturalne i syntetyczne) i cykloheksenu. W obu podrozdziałach zestawiono najbardziej aktualne wyniki literaturowe dotyczące obiecujących koncepcji technologicznych. Dużo uwagi poświęcono wpływowi katalizatora na przebieg utleniania.

Szkoda, że w obu podrozdziałach Doktorant nie pokusił się o tabelaryczne porównanie osiągnięć (koncepcji), tak by wskazać jak różny sposób prowadzenia procesu i użyte katalizatory wpływają na skład produktów i przereagowanie.

Wyniki i dyskusję Doktorant omówił razem. Opis badań poprzedza krótkie wprowadzenie, z wyjaśnieniem chronologii i zakresu badań, zawarte w Rozdziale 5. Rozdziały 6-8. opisują kolejno badania nad procesami utleniania modelowego dodek-1-enu, frakcji olefin C30+ i cykloheksenu. W każdym z przypadków zbadano dwa warianty utleniania, tj.

- utlenianie nadtlutlenkiem wodoru,
- utlenianie nadtlutlenkiem wodoru, a następnie tlenem cząsteczkowym (powietrzem lub czystym tlenem).

W Rozdziale 6 dotyczącym utleniania dodek-1-enu, w pierwszym etapie (Podrozdział 6.2) Doktorant zbadał wpływ składu reagentów, a także ilości katalizatora i kwasu mineralnego na przebieg utleniania nadtlutlenkiem wodoru. Bazując na wcześniejszych pracach zespołowych wytypował jako katalizator kwas wolframowy oraz diwodorofosforan heksadecylo(2-hydroksyetylo)dimetyloamoniowy jako katalizator przeniesienia międzyfazowego wobec kwasu fosforowego. W etapie drugim, opisanym w podrozdziale 6.2., produkty z etapu pierwszego (bez separacji), poddał utlenianiu tlenem pod zwiększonym ciśnieniem. Doktorant zbadał kilka wariantów procesu oraz katalizatorów oparte na wanadzie, rutenie, kobaltie, a także inicjatorów reakcji rodnikowych. W końcowej części (podrozdziale 6.2.1.) przeprowadził utlenianie dodekano-1,2-dioli tlenem. Analiza Rozdziału 6 doprowadziła mnie do kilku pytań, na które chciałbym uzyskać odpowiedź w trakcie obrony:

- Produkty w fazie ciekłej Doktorant zidentyfikował na podstawie analizy chromatograficznej (GC) na bazie, których ustalił przereagowanie surowca (stopień konwersji) i skład produktów (wydajność do poszczególnych produktów fazy ciekłej). W celu analizy danych katalitycznych przydatne byłoby w części eksperymentalnej informacje w jaki sposób zostały obliczone wydajności produktów i stopień przereagowania surowca (np. w podpunkcie 13.6).

- Z zestawień tabelarycznych wynika, że w niektórych warunkach reakcji analizowane produkty są w mniejszości. Przykładowo, w Tabeli 3 (L.p. 2) przy stopniu konwersji wynoszącym 95 % łączna wydajność analizowanych produktów wynosi ok 40 %. Co stanowi pozostałe produkty (niewidoczne w analizie GC)? Analizując wyniki utleniania w drugim stopniu (Tabela 6) można dojść do wniosku, że w wariantach (L.p. 3-6) część kwas undekanowego pochodzi nie tylko z utleniania diolu, ale także niewidocznej masy poreakcyjnej, gdyż przy praktycznie 100 % przereagowaniu surowca wydajność tego kwasu jest wyższa, niż łączna wydajność analizowanych produktów w etapie pierwszym.

- Czy choćby w jednym z eksperymentów Doktorant analizował w jakim stopniu czas prowadzenia reakcji wpływa na skład produktów. Czym był podyktowany dobór czasu po jakim przerywano reakcję?

Bazując na wstępnie uzyskanych wynikach badań na związku modelowym w kolejnym Rozdziale 7 Doktorant przeprowadził proces utleniania długołańcuchowych α -olefin C30+, tj. frakcji długołańcuchowych olefin z terminalnie usytuowanym wiązaniem nienasyconym (AlphaPlus® C30+). Temat ten został dogłębnie przebadany przez Doktoranta. Swoje badania rozpoczął od analizy złożonej mieszaniny surowca. Scharakteryzował surowiec pod względem lepkości, temperatury topnienia, składu chemicznego, zawartości wiązań podwójnych techniką HNMR oraz ustalił liczby charakterystyczne. Z kolei, postęp reakcji po obu wariantach utleniania, ze względu na skomplikowany skład mieszaniny poreakcyjnej, ustalił na bazie analizy widm HNMR, a orientacyjną efektywność utleniania na podstawie liczb charakterystycznych (kwasowej, estrowej i zmydlania). W pierwszym etapie badań utleniania nadtlakiem wodoru (podrozdział 7.1) Doktorant określił wpływ ilości i stężenia utleniacza, katalizatora i kwasu mineralnego, oraz wpływ rozpuszczalnika i czasu prowadzenia procesu na skład produktu monitorowanego za pomocą oznaczeń liczb charakterystycznych i analizy zawartości wiązań podwójnych techniką HNMR. W końcowej części podrozdziału poświęconego utlenianiu nadtlakiem wodoru przeprowadził proces oczyszczania produktu i przygotowania go do etapu drugiego (utleniania tlenem). Etap drugi (utlenianie tlenem) rozpoczyna się od przygotowania odpowiedniej ilości surowca. Doktorant z sukcesem przeskalował trudny do sterowania proces utleniania. Zwiększając skalę z 200 g do 2,5 kg uzyskał produkt utleniania nadtlakiem wodoru o „zbliżonych” parametrach, co uważam za ważne technologiczne osiągnięcie. Badania reakcji utleniania tlenem przeprowadził w trzech wariantach. W podrozdziale 7.2 Doktorant opisał wariant procesu utleniania w masie. Zbadał wpływ parametrów procesu (ciśnienia tlenu, temperatury i czasu prowadzenia reakcji), a także rodzaju użytego katalizatora na przebieg procesu utleniania tlenem. Z kolei w podrozdziale 7.3 przeprowadził reakcję utleniania tlenem w dyspersji wodnej celem zmniejszenia lokalnych przegrzań mieszaniny reakcyjnej (niwelacji efektu hot-spot). Analizie poddał szereg parametrów takich jak: wpływ dodatku wody, ilości i rodzaju katalizatora, wpływ temperatury i ciśnienia tlenu. Ciekawym rozwiązaniem jest ostatni z wariantów utleniania tlenem w warunkach nadkrytycznego ditlenku węgla opisany w podrozdziale 7.4. Niewątpliwie zaletą takiego rozwiązania jest lepsze wymieszanie z katalizatorem i tlenem oraz łatwiejsza separacja. W podrozdziale 7.5, w celu pełniejszej analizy produktu złożonego, dla wybranych koncepcji technologicznych utleniania, Doktorant przeprowadził analizę chromatograficzną sprzężoną z MS oraz analizy FTIR. W końcowej części badań dotyczących frakcji długołańcuchowych olefin, bazując na przeprowadzonych analizach produktów, wytypował rozwiązanie o potencjale wdrożeniowym. Wstępną charakterystykę koncepcji technologicznej dwuetapowego procesu utleniania opisał w rozdziale 8. Przedstawił schemat ideowy i bilans masowy procesu na wykresie Sankeya oraz charakterystykę bazową produktu utleniania w zaproponowanych warunkach. Do tej części pracy moje uwagi dotyczą:

- Doktorant zwróciła uwagę, że problemem w procesie utleniania tlenem realizowanym bez rozcieńczenia (badania opisane w podrozdziale 7.2) jest lepkość, która utrudnia odbiór ciepła. Czy zmiana intensywności mieszania (obrotów mieszadła) może zmniejszyć efekt lokalnych przegrzań?
- Czy w odgazie oprócz tlenu i azotu były obecne inne produkty (np. COx, lotne związki tlenowe?).
- Jaki kierunek widzi Doktorant odnośnie zastosowania produktów tlenowych otrzymanych w reakcji utleniania według koncepcji zaproponowanej na rysunku 21?

W ostatniej części badań eksperymentalnych (Rozdział 9) Doktorant skupił się na procesie utleniania cykloheksenu do kwasu adypinowego. Podejście do procesu było analogiczne jak w poprzednich badaniach, tj. jednoetapowe utlenianie nadtlakiem wodoru i dwuetapowa koncepcja utleniania nadtlakiem wodoru cykloheksenu do cykloheksano-1,2-diolu, a następnie tlenem cykloheksano-1,2-diolu do kwasu adypinowego. W pierwszej fazie utleniania nadtlakiem wodoru (podrozdział 9.1) zbadał (analogicznie jak w przypadku dodek-1-enu) wpływ stężenia i ilości nadtlaku wodoru, ilości katalizatora (w tym przypadku PTC) i kwasu mineralnego. Z kolei w drugiej części, poświęconej utlenianiu tlenem (podrozdział 9.2), Doktorant zbadał wpływ ilości i rodzaju katalizatora, kokatalizatora, typu rozpuszczalnika, a także efekt dodatku do mieszaniny reakcyjnej HNO_3 i azotynów alkilowych. Do tej części pracy badawczej mam następujące zapytania do Doktoranta:

- Z czym można powiązać tak dużą poprawę wydajności w badaniach nad wpływem ilości użytego kwasu fosforowego (9.1.3 tabela 26)?
- W części poświęconej utlenianiu nadtlakiem wodoru zestawiono wyniki omijając stopień konwersji cykloheksenu, natomiast w części poświęconej utlenianiu cykloheksanodiolu (CHD) podano jego stopień konwersji i wymiennie wydajności (tabele 27 i 28) lub selektywności (29 i 30) do zidentyfikowanych i zanalizowanych ilościowo produktów. Skąd różnice w podejściu? W przypadku utleniania cykloheksenu nadtlakiem wodoru analiza GC (rysunek 24) wskazuje na mniejszą liczbę produktów i łatwiejszą analitykę.

Wyniki badań własnych zostały podsumowane w Rozdziale 10. W tym rozdziale Doktorant zebrał wnioski i najważniejsze obserwacje z przeprowadzonych procesów utleniania.

Ostatnią część rozprawy stanowi opis eksperymentalny opisany w Rozdziałach 11-13. Doktorant zawarł w tym rozdziale informacje o użytych surowcach, procedurach analitycznych i sposobach prowadzenia procesów utleniania. Jak wspominałem wcześniej dobrze byłoby w tej części zdefiniować sposób obliczeń stopnia konwersji surowców (węglowodorów i nadtlaku wodoru), a także wydajności i selektywności produktów reakcji utleniania.

Podsumowując, chciałbym w tym miejscu nadmienić, że przedstawiona praca zawiera duży i dobrze opisany materiał badawczy. Doktorant zmierzył się z technicznymi i naukowymi problemami na różnych etapach badań. Moje powyższe uwagi i zapytania mają charakter wyłącznie polemiczny. Ciąg zaproponowanych eksperymentów jest logiczny, a uzyskane wyniki zostały poprawnie

zinterpretowane. Oczywiście uważna lektura pracy wykazała uchybienia natury edytorskiej. Dostrzeżone błędy i braki w uszczegółowieniu wypunktowałem poniżej.

- strona 7 nazwa dodek-1,2-en, powinno być dodek-1-en, w różnych miejscach pracy są stosowane zamiennie nazwy zwyczajowe i UPAC dla tego samego związku (dodeken, 1-dodeken).
- strona 74, rysunek 20, brak jednostek na osiach.
- w wykazie skrótów brak jest niektórych opisanych w tekście pracy, np. TOF, MOF, czy MCM-41 i WSBA-15 (zapewne katalizator wanadowy na bazie mezoporowatej krzemionki SBA-15) str. 32.
- cytowania, np. 179 brak pełnych danych.
- dostrzeżone literówki: spis treści „A-olefiny” powinno być α -olefiny”, str.26 PT powinno być PTC (czasem wymiennie stosowane).
- w tabelach 4 i 5 nie są potrzebne procenty przy wartościach liczbowych, gdyż jednostkę zdefiniowano w nagłówku.
- na stronie 55 opisano skalę 200 g i 5000 g podczas gdy w opisie na stronie 56 i w opisie tabeli 13 jest 200g i 2500 g AlphaPlus C30+.

Z załączonego do pracy doktorskiej dorobku naukowego wynika, że Doktorant wykazuje dobrą dynamikę rozwoju naukowego. Jest współautorem 7 publikacji z listy filadelfijskiej z czego 4 są związane z tematyką rozprawy doktorskiej oraz 3 w czasopismach spoza listy. Ponadto, w dorobku Doktoranta znajdują się 4 udzielone patenty oraz 3 zgłoszenia patentowe, co świadczy o potencjalnym znaczeniu aplikacyjnym zrealizowanych badań, cennym szczególnie na technicznych uczelniach. Istotny jest też udział Doktoranta w pięciu projektach badawczych oraz staż zagraniczny, który odbył w Zakładzie Chemii Fizycznej Paliw Kopalnych w Instytucie Chemii Fizyko-Organicznej i Chemii Węgla we Lwowie. Wyniki swoich badań prezentował czynnie na 10 konferencjach naukowych.

4. Podsumowanie

Podsumowując, recenzowana praca doktorska Pana mgr inż. Kamila Peckh przedstawia badania stanowiące oryginalne rozwiązanie problemu badawczego. Na podstawie badań różnych koncepcji utleniania trzech węglowodorowych surowców uwidocznili konieczność uwzględnienia szeregu czynników, które należy rozważyć i zoptymalizować w wieloetapowych procesach technologicznych. Wykazał się umiejętnością planowania eksperymentów naukowych, projektowaniem złożonych procesów utleniania, czego wymiernym wynikiem jest zaproponowane rozwiązanie technologiczne dla procesu utleniania długołańcuchowych olefin C30+ oraz dodatkowo publikacje i patent.

Mając na uwadze powyższe stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska spełnia kryteria stawiane kandydatom w Ustawie Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2020r poz.85 z późn. zm.).

Wnioskuje więc do Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Śląskiej o dopuszczenia Pana mgr inż. Kamila Pechk do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto, mając na uwadze znaczenie wdrożeniowe przedstawionego osiągnięcia naukowego oraz sposób w jaki Doktorant poradził sobie z wyzwaniami badawczo/technicznymi procesów utleniania na poszczególnych etapach pracy doktorskiej, składam do Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Śląskiej wniosek o wyróżnienie rozprawy, o ile inne wymagane przez Radę Naukową wymogi zostały spełnione.

Podpisano odręcznie przez p.
Piotra Michorczyka