



RECENZJA (WERSJA JAWNA)

rozprawy doktorskiej **Pani mgr inż. mgr inż. Łukasza Cieszowica**

pt. "Technologia otrzymywania kwasu 2-etyloheksanowego"

(wykonana na podstawie decyzji Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna, Politechniki Śląskiej z dnia 11.10.2023)

1. Informacje ogólne

Rozprawa doktorska poświęcona jest tematyce opracowania niskoodpadowej i energooszczędnej metody produkcji kwasu 2-etyloheksanowego (2-EHA) na bazie istniejącej infrastruktury i dostępnych surowców w Grupie Azoty ZAK S.A. Praca ma charakter badań podstawowych nad opracowaniem procesu o dużym potencjale wdrożeniowym dla Grupy Azoty ZAK S.A. Została zrealizowana pod opieką promotora Profesor Beaty Orlińskiej specjalizującej się między innymi w procesach selektywnego utleniania oraz dr Ewy Pankalli będącej opiekunem przemysłowym zapewniającym wsparcie w realizacji doktoratu od strony Grupy Azoty ZAK S.A.

Tematyka jest aktualna zarówno w kontekście badań podstawowych jak i badań aplikacyjnych ze względu na szeroką gamę zastosowań kwasu 2-etyloheksanowego oraz jego pochodnych w produkcji małotonażowej. Z punktu widzenia badań podstawowych istotne jest poszerzenie wiedzy na temat zastosowania selektywnych katalizatorów w procesach utleniania związków organicznych zarówno w fazie ciekłej jak i gazowej. Z kolei, z aplikacyjnego punktu widzenia celowe jest opracowanie efektywnej, niskoemisyjnej i bezpiecznej technologii bazującej na dostępnym w portfolio firmy surowcu z zastosowaniem tanich i szeroko dostępnych utleniaczy.

2. Ocena formalna

Konstrukcja recenzowanej pracy jest klasyczna, tj. składa się z części literaturowej, eksperymentalnej oraz wyników i dyskusji połączonych razem. Całość dopełniają umieszczone w odpowiednich miejscach pracy: spis treści, wykaz stosowanych skrótów, wstęp, cel, wnioski, cytowana literatura, spis tabel i rysunków, inne załączniki oraz prezentacja dorobku Doktoranta. Pod względem objętości, praca doktorska liczy łącznie 156 stron. Proporcje części literaturowej do badawczej wyważono prawidłowo, czyli ok 1:2. Od strony formalnej praca została napisana bardzo

starannie, zrozumiałym językiem naukowym. Rysunki, tabele i schematy są czytelne, a użyte opisy nie budzą zastrzeżeń. Jedyną zmianą od strony konstrukcji jaką bym dokonał jest umieszczenie części eksperymentalnej przed częścią związaną z omówieniem wyników i dyskusją.

3. Ocena merytoryczna

Cel rozprawy został jasno naświetlony w punkcie 3 i jest zbieżny ze strategią „Zielone Azoty” Grupy Azoty S.A. W części literaturowej (punkt 4) Doktorant skupił się wyłącznie na informacjach powiązanych z tematem rozprawy. Stopień uszczegółowienia opisanych zagadnień literaturowych jest adekwatny do przeprowadzonych w późniejszej części badań własnych. Fabuła w tej części została ułożona logicznie. Analiza literatury rozpoczyna się od ogólnego podrozdziału 4.1. dotyczącego procesów utleniania. Opisane zostały pokrótce problemy związane między innymi z selektywnością oraz kontrolą temperatury w strefie silnie egzotermicznych reakcji. Zwrócono uwagę na stosowane w skali wielko- i małotonażowej utleniacze w reakcjach węglowodorów prowadzonych w fazie ciekłej i gazowej. Niewielkie moim zastrzeżenie dotyczy wyjaśnienia wad/zalet tlenu jako utleniacza. Zabrakło mi w tej części informacji na temat pracy z tlenem w zakresie pomiędzy dolną, a górną granicą wybuchowości, co jest szczególnie ważne w przypadku procesów prowadzonych w fazie gazowej. Kolejny podrozdział (4.2) dostarcza ogólnych informacji na temat przebiegu procesów utleniania w fazie ciekłej. W podrozdziale 4.3 zostaje uszczegółowiony proces utleniania aldehydów. Na schematach przedstawiono reakcje utleniania różnych aldehydów w obecności tlenu oraz innych utleniaczy. Zwrócono uwagę na istotną rolę katalizatorów w procesach z udziałem tlenu oraz na alternatywne utleniacze takie jak nadutlenek wodoru, wodoronadtlenki, nadmanganian potasu, kwas Caro i inne. Zdecydowanie najwięcej uwagi w części literaturowej poświęcono utlenianiu 2-etyloheksanalu do kwasu 2-etyloheksanowego (podrozdział 4.4). Ta część opisuje wyniki dokonań naukowych przedstawionych w publikacjach (Tabela 2) oraz co według mnie jest szczególnie cenne aktualny stan techniki bazujący na patentach (Tabela 3). Jedyna moja uwaga związane jest z tabelą 2, w której zestawiono dane dotyczące sposobu realizacji procesu, warunki reakcji i wyniki. W przypadku procesów przepływowych w kolumnie wraz z warunkami reakcji należałoby podać natężenie przepływu, które zapewne będzie miało wpływ na przereagowanie. Ostatni podrozdział części literaturowej dotyczy N-hydroksyftalimidu, jego właściwości, syntezy i zastosowania jako katalizatora w reakcjach rodnikowych.

Wyniki i dyskusję Doktorant zdecydował się poprowadzić razem. Opis badań własnych poprzedza krótkie wprowadzenie z wyjaśnieniem chronologii i zakresu. Pod względem skali prowadzonych badań część doświadczalną podzielono na prace laboratoryjne w skali „kilku” ml użytego rozpuszczalnika oraz na większej skali objęte tajemnicą przedsiębiorstwa. Wstępne badania laboratoryjne miały na celu określenie wpływu rodzaju i objętości rozpuszczalnika, masy użytego katalizatora oraz warunków

reakcji takich jak temperatura i czas, na przebieg procesu utleniania 2-EHAL. Zbadano również wpływ dodatku jonów manganu oraz soli 2-etyloheksanianu sodu. Analiza części doświadczalnej badań laboratoryjnych doprowadziła mnie do kilku pytań, na które chciałbym uzyskać odpowiedź w trakcie obrony:

- Czym kierowano się przy doborze wstępnego czasu prowadzenia reakcji (jeden dla wszystkich)? Czy monitorowano przereagowanie w funkcji czasu. W przypadku AcOH, MeCN, fenol, heptan i dekan przereagowanie zmierzone po 3 h jest całkowite. Ciekaw jestem po jakim czasie osiągnięta jest wartość maksymalna (0.5, 1 h...2h?). Czy niska selektywność uzyskana przy całkowitych przereagowaniach nie jest wynikiem zachodzenia następnych reakcji? Co by było gdyby przerwać reakcje natychmiast po osiągnięciu całkowitego przereagowania 2-EHAL?

- W niektórych reakcjach suma selektywności do produktów reakcji przekraczała 100 % (np. Tab.4, Lp. 6 i 8), a w innych była zdecydowanie poniżej 100 (np. Tab.4, Lp. 1, 2 lub 3). Z czym może się wiązać łączna selektywność do produktów <100 %? Czy może być wynikiem reakcji ubocznych nie analizowanych chromatograficznie?

- Nieco mylące jest użycie w nagłówku określenia „skala 2 cm³” (Podrozdział 5.2), gdyż w niektórych badaniach używano większej objętości rozpuszczalnika, np. Tabela 4 badania wpływu rodzaju rozpuszczalnika prowadzono stosując 8 cm³ rozpuszczalnika, a w badaniach zestawionych w Tabeli 5 badano wpływ objętości użytego rozpuszczalnika w zakresie 2- 8 cm³ (na 2 mmol 2-EHAL).

Bazując na wstępnie uzyskanych wynikach badań laboratoryjnych przeprowadzono proces w powiększonej skali. Wyniki tych badań zostały objęte tajemnicą przedsiębiorstwa. Moje szczegółowe pytania i uwagi dotyczące tej części badań Doktoranta znajdują się recenzji tajnej. Dotyczą one pozostałej części doświadczeń zrealizowanych w ramach niniejszego doktoratu wdrożeniowego.

W niniejszej pracy część eksperymentalna została opisana po części doświadczalnej (Rozdział 6). W tej części opisano metodyki prowadzenia badań katalitycznych wraz z czytelnymi schematami oraz metody oznaczeń fizykochemicznych użyte do ustalania parametrów katalitycznych (stopień przereagowania oraz selektywność), a także oznaczeń czystości katalizatora po separacji. Ponadto, opisano schemat obliczeń optymalizacyjnych wykonany z użyciem sztucznych sieci neuronowych. Wszystkie opisy uszczegółowiono w stopniu wystarczającym do ich odtworzenia i zweryfikowania w innych laboratoriach. Jedynie w opisie do analizy chromatograficznej reagentów zabrakło informacji dotyczących sposobu obliczeń selektywności do pozostałych produktów reakcji raportowanych w tabelach związanych wynikami katalitycznymi. Czy obliczenia opierały się na bilansie węgla? Proszę o komentarz Doktoranta.

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 katalitycznych zależnych od skali produkcji. Moje powyższe uwagi

i zapytania mają charakter wyłącznie polemiczny. Ciąg zaproponowanych eksperymentów w części laboratoryjnej oraz objętej tajemnicą przedsiębiorstwa jest logiczny, a uzyskane wyniki poprawnie zinterpretowane. Oczywiście uważna lektura pracy wykazała uchybienia natury edytorskiej. Jednak, ich ilość jest niewielka, co dowodzi dużej staranności Doktoranta podczas przygotowywania pracy. Dostrzeżone błędy i braki w uszczegółowieniu wypunktowałem poniżej.

- W tabeli 1 przydałoby się uszczegółowić czy chodzi o entalpię reakcji w warunkach standardowych.
- W opisie do rysunku 4 ścieżka II brak estru (mrówczan 3-metylu).
- W opisie tabeli 11 jest podana inna objętość rozpuszczalnika niż w podpisie do tego rysunku.
- Wśród wymienionych parametrów optymalizacyjnych na str. 106 (na bazie podrozdziału 5.5.) uwzględniono obroty, co nie było przedmiotem optymalizacji.
- Czy znane jest pochodzenie chemiczne handlowego 2-EHAL (Sigma-Aldrich 96%)? Czy ma on rodowód z syntezy OXO?
- W przypadku analiz GC/MS przydałoby się dołączyć używany program temperaturowy w opisie eksperymentalnym (str.143).

Z załączonego do pracy doktorskiej dorobku naukowego wynika, że Doktorant jest współautorem 3 publikacji z czego dwie prace mają charakter przeglądowy. Wszystkie publikacje są związane z tematyką realizowaną w pracy doktorskiej. W publikacjach tych jest pierwszym autorem, co wskazuje na Jego istotny twórczy udział w ich powstaniu. W dorobku Doktoranta znajduje się również zgłoszenie patentowe związane z tematyką rozprawy. Ponadto, swoje wyniki badań prezentował na dwóch konferencjach naukowych w formie plakatów. Mając na uwadze charakter wdrożeniowy niniejszej pracy doktorskiej oraz fakt, że większość istotnych osiągnięć badawczych została utajniona selektywna prezentacja wyników na konferencjach i w publikacjach wydaje się w pełni uzasadniona.

4. Podsumowanie

Podsumowując, recenzowana praca doktorska Pana mgr inż. Łukasza Czeszowica przedstawia badania stanowiące oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, a także co uważam za szczególnie cenne również rozwiązania technologicznego o dużym potencjale wdrożeniowym. Na podstawie badań prowadzonych w różnej skali produkcji Doktorant uwidoczniał zmianę istotności parametrów procesowych oraz wykazał konieczność uwzględnienia szeregu procesów jednostkowych, które należy rozważyć i zoptymalizować w momencie przejścia od prac laboratoryjnych do procesowych. Wykazał się umiejętnością planowania eksperymentów naukowych, projektowaniem procesów katalitycznych w różnej skali, czego wymiernym wynikiem jest zaproponowane rozwiązanie technologiczne oraz dodatkowo publikacje i patent.

Mając na uwadze powyższe stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska w pełni spełnia kryteria stawiane kandydatom w Ustawie Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2020r poz.85 z późn. zm.). Wniosuję więc do Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Śląskiej o dopuszczenia Pana mgr inż. Cieszowica 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 na poszczególnych etapach pracy doktorskiej, składaam do Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Śląskiej wniosek o wyróżnienie rozprawy, o ile inne wymagane przez Radę Naukową wymogi zostały spełnione.

Podpisano odręcznie przez autora