POLITECHNIKA GDAŃSKA | WYDZIAŁ CHEMICZNY

UCZELNIA BADAWCZA

Prof. dr hab. inż. Janusz Datta
Katedra Technologii Polimerów

Gdańsk, 12.12.2024

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr inż. Łukasza Kotyrby

pt. „Otrzymywanie węglanu propylenu i węglanu dimetylu na drodze podwójnej pętli mocznikowo-glikolowej"

Politechnika Śląska

Wydział Chemiczny

Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii

Promotor: prof. dr hab. inż. Anna Chrobok

Promotor pomocniczy: dr inż. Agnieszka Siewniak

Opiekun pomocniczy: dr Marek Lukosek

Recenzję wykonano na podstawie uchwały podjętej przez Radę Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Śląskiej w dniu 16 października 2024 r.

Innowacje w przemyśle chemicznym to właściwe i efektywne dopasowanie surowców chemicznych do nowatorskich receptur technologicznych. W tym celu poszukuje się dobrych i tanich, a coraz częściej - proekologicznych surowców do produkcji, a także sposobów ich efektywnego wykorzystania. Bardzo istotne staja się badania dotyczące wykorzystania dwutlenku węgla w przemyśle. Jest to konieczność, gdyż aktualna ilość efektywnego zagospodarowywania CO_2 przez przemysł wynosi zaledwie 200Mt/r., a jego emisja do atmosfery to rząd ok. 37Gt/r. Wiedząc jakie negatywne konsekwencje, dla naszej planety, niesie nadmierna emisja do atmosfery CO_2 bardzo ważne stają się wszelkie prace umożliwiające

POLITECHNIKA GDAŃSKA
ul. G. Narutowicza 11/12
80-233 Gdańsk

tel. +48 58 347 14 14
fax: +48 58 347 21 34
e-mail: janusz.datta@pg.edu.pl
www.pg.edu.pl

utylizację dwutlenku węgla. Jedne z takich właśnie prac polegają na wychwycie gazu z powietrza i jego mineralizacji, a inne na adsorpcji za pomocą stałych podłoży czy biosekwestracji CO_2 za pomocą mikroalg. Innym praktycznym rozwiązaniem dotyczącym chemicznego związania gazowego dwutlenku węgla jest jego wykorzystanie w syntezie różnych związków chemicznych. Aktualnie, w przemyśle, najwięcej CO_2 wykorzystuje się w syntezie mocznika. Mniejszą część wykorzystuje się w procesie otrzymywania nieorganicznych węglanów, metanolu, węglanów organicznych, poliwęglanów. Wszelkie takie prace wymagają intensyfikacji działań, ponieważ według założeń, Europa powinna osiągnąć zerową emisję CO_2 do 2050 roku.

Oceniana praca doktorska wpisuje się w te, przytoczone powyżej, ważne kierunki badawcze. Celem pracy doktorskiej było bowiem zsyntezowanie węglanów organicznych w postaci węglanu propylenu i węglanu dimetylu w dotąd nieopisanej, w literaturze formule tzw. podwójnej pętli mocznikowo-glikolowej.

Praca została zredagowana na 156 stronach. Zawiera wykaz skrótów, wstęp, część literaturową, cel i zakres pracy, część doświadczalną, techniki analityczne, omówienie wyników badań, opis technologii produkcji węglanu propylenu, podsumowanie i wnioski, ocenę możliwości wdrożenia pomysłu, streszczenie, abstrakt, wykaz dorobku naukowego i bibliografię (177 odnośników).

Po wprowadzeniu do tematu, w *Części literaturowej*, Doktorant opisał znane metody syntezy węglanu propylenu oraz metody syntezy węglanu dimetylu. Jako najważniejsze wskazał dwie przemysłowe metody syntezy tych związków, których produkcja roczna wynosi ok 100kton. Obie te metody scharakteryzował, opisując (1) alkoholizę fosgenu oraz (2) karbonizację epoksydów, jednocześnie wskazując na ich wady i zalety. Na podstawie przeglądu literatury dokonał wyboru własnej metody otrzymywania węglanu propylenu i węglanu dimetylu, proponując podwójną pętlę mocznikowo-glikolową. Metoda ta polega na reakcji glikolu propylenu z mocznikiem. Produktami są węglan propylenu oraz amoniak, który kierowany jest do reakcji z CO_2 w której powstaje mocznik. Natomiast węglan propylenu staje się substratem w reakcji otrzymywania węglanu dimetylu, na drodze transestryfikacji węglanu za pomocą metanolu. Drugim produktem tej reakcji jest glikol propylenowy, który jest zawracany do

syntezy z mocznikiem w wyniku czego powstaje węglan propylenu. Jest to przykład dobrze przemyślnej reakcji, w której w kolejnych etapach wykorzystuje się nie tylko produkty główne, ale także produkty uboczne (amoniak, glikol propylenowy). Potrzebny do syntezy mocznik Doktorant otrzymuje właśnie w reakcji produktu ubocznego - amoniaku z dwutlenkiem węgla. Tym samym ukazuje w pracy możliwość efektywnej utylizacji CO_2, co potwierdza ekologiczne, bardzo współcześnie pożądane, podejście do tematu doktoratu.

Wyniki badań Doktorant przedstawił w *Części doświadczalnej*. Na początku rozdziału zamieścił opisy wybranych katalizatorów należących do różnych grup, które przebadał pod katem ich aktywności w zależności od temperatury procesu, czasu reakcji, ilości katalizatora oraz stosunku molowego substratów. Ciekawym pomysłem było włączenie do rozważań cieczy jonowych, wytworzonych i scharakteryzowanych na PŚ. Zaskoczeniem natomiast był katalizator E-900 przygotowany ze skorupek kurzych jajek, a więc z węglanu nieorganicznego. Nasuwa się pytanie, dlaczego pomyślano o jego skuteczności w zaplanowanych reakcjach i co na to wskazywało? Jak ten katalizator charakteryzowano? W kolejne części tego rozdziału Doktorant w szczegółach opisuje stanowisko pracy do otrzymania węglanów propylenu i dimetylu, Dalej opisuje odczynniki, katalizatory oraz użyte do badań techniki analityczne. W podrozdziale 6 przechodzi do omówienia wyników badań. Na podstawie wielu eksperymentów Doktorant stwierdził, że najwyższą wydajność reakcji w której zsyntezował węglan propylenu (PC), uzyskał wobec katalizatora, jakim był zasadowy węglan cynku (79%) lub tlenek cynku (77%). Ze względu na homogeniczny charakter katalizatorów utrudniona była ich recyrkulacja. Było to powodem do zastosowania w dalszych pracach już innego katalizatora w postaci MgO : SiO zol żel 4:1, który był heterogeniczny i cechował się dobrą aktywnością oraz selektywnością, dając w reakcji jednak produkt o nieco mniejszej wydajności wynoszącej ok.68%. Po wytypowaniu katalizatora Doktorant rozpoczął eksperymenty, w których starał się dobrać jeszcze ilość katalizatora, a także stosunek molowy substratów, temperaturę i czas reakcji. Mgr inż. Ł. Kotyrba wykazał, że najkorzystniej jest prowadzić syntezę węglan propylenu w temperaturze 170 °C, w czasie dwóch godzin, z zastosowaniem dwu-krotnego nadmiaru molowego glikolu propylenowego w stosunku do mocznika, wobec wybranego wcześniej katalizatora o stężeniu 0,3%. W tych warunkach uzyskał wysoką wydajność na poziomie 93%. Doktorant dowiódł, że użyty katalizator jest aktywny w siedmiu cyklach reakcyjnych. Przeprowadził także badania kinetyki rekcji i wyznaczył zależności stałych szybkości reakcji od temperatury reakcji.

Następnie zwiększył skalę 4-krotnie (z 250mol - 1l) i przeprowadził udane reakcje. w których zsyntezował węglan propylenu z wysoka wydajnością, podobną do tej, którą uzyskiwał w reakcjach wcześniej prowadzonych w naczyniu o pojemności 250ml. Uzyskane pozytywne rezultaty w skali 1l stały się podstawa do przygotowania założeń projektu procesowego do wytarzania węglanu propylenu w warunkach technologicznych Tutaj mój komentarz - obawiam się, że taka zmiana skali może nie być wystarczająca do wyprowadzenia wniosków dokonanych przez Doktoranta. Przyjmuje się bowiem, że faza badań laboratoryjnych to ta od 0,1 do 10kg.

Następnie Doktorant przystąpił do badań dotyczących syntezy węglanu dimetylu. Dla wybranych warunków prowadzenia procesów uzyskał wydajność ok. 57% w obecności różnych katalizatorów, a do dalszych prac wytypował jeden katalizator w postaci [HTMG]OFP - czyli protonowej cieczy jonowej. Podobnie jak w pierwszym swoim zadaniu, zbadał wpływ kilku parametrów (temperatury, czasu, katalizatora i stosunku molowego reagentów) na przebieg syntezy węglanu dimetylu. Największą wydajność ok. 79% uzyskał dla stosunku molowego metanolu do PC wynoszącego 15:1. Na podstawie wyników badań wyprowadził równanie kinetyczne reakcji oraz ustalił zależności stałych szybkości reakcji od temperatury. Wykazał także to, że sam proces syntezy DMC jest powtarzalny. Pewne problemy zaistniały jednak przy oczyszczaniu produktu reakcji tzn. pojawiło się zbyt dużo strumieni odpadowych. W ostatnim 7 podrozdziale części doświadczalnej Doktorant zaproponował koncepcję technologiczną otrzymywania węglanu propylenu metodą alkoholizy mocznika dla produkcji wynoszącej 300 ton /r.

Poza komentarzami, które zamieściłem w tekście (powyżej) mam jeszcze kilka pytań do Doktoranta na które proszę, aby odniósł się podczas publicznej obrony:

1) Jak wygląda bilans energetyczny i ekobilans dla proponowanego rozwiązania technologicznego? Czy jest to wynik korzystny dla badanego procesu?
2) Czy zaproponowane rozwiązania dotyczące wytwarzania węglanu propylenu jest ekonomicznie uzasadnione? Jakie są przewidywane koszty?
3) Czy wydajności produktów głównych w procesie otrzymywania węglanów organicznych były porównywane z wyliczeniami teoretycznymi?
4) Jakie informacje, korzystne dla projektu, wynikają z obliczeń kinetycznych, a w szczególności chodzi mi o wartości energii aktywacji

5) Od współczesnych technologii oczekuje się bezemisyjności? Jakie widzi Pan możliwości zagospodarowania strumieni ubocznych powstających np. przy oczyszczaniu węglanów?

Przechodząc do oceny jakości edytorskiej rozprawy doktorskiej, stwierdzam, że praca została napisana poprawnie. Pojawiają się rzadko błędy edytorskie. Dwie moje uwagi zamieszam poniżej: na wykresach np. 13, 26, 36 nie zamieszczono błędów pomiarów. Rys.35 – schemat blokowy - nie wyróżniono operacji jednostkowych i procesów chemicznych.

Podsumowanie dorobku Doktoranta

Doktorant opublikował wyniki z tematyki doktoratu w trzech artykułach czasopism należących do listy JCR (*Catalists. Przemysł chemiczny*) oraz dokonał także jednego zgłoszenia patentowego: *Sposób otrzymywania węglanu propylenu,* P.449839 w którym jest współtwórcą. Dwukrotnie prezentował częściowe wyniki z pracy doktorskiej na konferencjach. Pozostały dorobek Doktoranta to pięć publikacji naukowych, 14 zgłoszeń patentowych i patentów (łącznie), udział w sześciu projektach badawczych (MNSzW i NCBiR) i konferencjach. Jest także laureatem nagród Rektora przyznawanych najlepszym studentom (2013, 2015 i 1016r).

Podsumowanie wyników pracy doktorskiej

Rozprawa doktorska wykazuje elementy nowości naukowej w obszarze syntezy i badań węglanów propylenu i dimetylu wg własnej nieopisanej wcześniej techniki. Stwierdzam, że przyjęty w **pracy cel został osiągnięty** i potwierdzony uzyskanymi wynikami. Doktorant przeprowadził wartościowe badania i dokonał szczegółowych obliczeń i analiz wyników z wykorzystaniem prawidłowo dobranych technik badawczych takich jak GC, FTIR, H-NMR, C-NMR, TGA i innych. Wykazał się dużą umiejętnością i wiedzą podczas analiz wyników. Uzyskał wyniki o znaczeniu praktycznym, które w mojej ocenie posiadają potencjał aplikacyjny. Znaczącym rezultatem jego badań było otrzymanie węglanu propylenu wg nowej koncepcji i przygotowanie zarysu projektu technologicznego do produkcji tego związku w skali 300t/r. Poza tym sam pomysł możliwości wytwarzania węglanów organicznych w zaproponowanej w pracy pętli mocznikowo – glikolowej, uważam, że należy pochwalić. Jednakże sam proces wymaga weryfikacji w większej skali oraz oceny rentowności przedsięwzięcia biorąc pod uwagę szczególnie wydajność i ilość strumieni odpadowych.

Uznaję, że przedstawiona do oceny rozprawa doktorska, **spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim** określone w art. 13 Ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2017 poz. 1789) w związku z art. 179 Ustawy z dnia 3 lipca 2018r. Przepisy wprowadzające ustawę - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2018 poz.1669 z późn.zm.), w związku z czym, **wnioskuję** do Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Śląskiej **o dopuszczenie** mgr inż. Łukasza Kotyrby do dalszych etapów postępowania doktorskiego.