



dr hab. inż. Marta Huculak-Mączka, prof. uczelni

e-mail: marta.huculak@pwr.edu.pl

Wrocław, 16.12.2024 r.

RECENZJA

Rozprawy doktorskiej mgr inż. Łukasza Kotyrby

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

wykonanej pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Anny Chrobok w Katedrze Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej w Gliwicach ul. Krzywoustego 4, 44-100 Gliwice.

Podstawą opracowania recenzji jest Uchwała Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Śląskiej z dnia 16.10.2024 r. Na podstawie informacji mailowej od Kierownika Biura Dziekana z dnia 5 grudnia 2024 r. recenzowana praca była realizowana w ramach konkursu "doktorat wdrożeniowy".

Opis rozprawy doktorskiej - aktualność tematu, cel i teza rozprawy

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr inż. Łukasza Kotyrby ma charakter pracy naukowo-badawczej i dotyczy aktualnych i bardzo ważnych, z punktu widzenia przemysłu chemicznego i ochrony środowiska, problemów związanych z otrzymywaniem i stosowaniem węglanów propylenu i dimetylu.

Nadrzędnym celem recenzowanej rozprawy doktorskiej było opracowanie technologii węglanu propylenu i węglanu dimetylu z zastosowaniem ścieżki podwójnej pętli mocznikowo-glikolowej. Sposób uwzględniający takie rozwiązanie wpisuje się, z uwagi na maksymalne wykorzystanie stosowanych surowców i rozpuszczalników oraz efekty ekonomiczne, w zasady Zrównoważonego Rozwoju i Zielonej Chemii.

Aby zrealizować założony cel wyznaczone zostały szczegółowe zadania:

1. Dobór i synteza katalizatorów w technologii węglanu propylenu metodą alkoholizy mocznika oraz opracowanie modelu kinetycznego dla założonych warunków procesowych.
2. Dobór i synteza katalizatorów w technologii węglanu dimetylu metodą transestryfikacji węglanu propylenu metanolem oraz opracowanie modelu kinetycznego dla założonych warunków procesowych.

3. Opracowanie koncepcji technologicznej i wstępnych założeń projektowych otrzymywania węglanu propylenu uwzględniającej schemat blokowy i aparaturowy.

Opis rozprawy doktorskiej

Rozprawa doktorska, łącznie ze spisem treści, wykazem stosowanych skrótów, streszczeniem w języku polskim i angielskim, bibliografią liczy 143 strony i zawiera 40 tabel, 36 rysunków, 43 wykresy. Opiniowana praca składa się z części literaturowej – 29 stron i części eksperymentalnej – 95 stron. Jako część integralną pracy ujęto streszczenie i abstrakt oraz wykaz dorobku naukowego.

W krótkim rozdziale 1. „Wstęp” Doktorant wskazał uwarunkowania społeczne i ekologiczne związane z realizacją tematyki rozprawy.

Rozdział 2. „Część literaturowa” liczy 26 stron i zawiera 1 tabelę i 22 rysunki. Jest odzwierciedleniem aktualnego stanu wiedzy i techniki z obszaru realizowanej tematyki. Podzielona została na 7 części: wprowadzenie, metody syntezy węglanu propylenu, metody syntezy węglanu dimetylu, uzasadnienie doboru metody otrzymywania węglanu propylenu i węglanu dimetylu, synteza węglanu propylenu metodą alkoholizy mocznika, synteza węglanu dimetylu na drodze transestryfikacji węglanu propylenu metanolem i podsumowanie. Dużo uwagi zostało poświęcone katalizatorom, ich wpływowi na przebieg i wydajność reakcji, a także sposobom ich otrzymywania. Przegląd literaturowy, na którym Doktorant oparł swoje opracowanie, liczy 177 pozycji. Ta część pracy została zakończona podsumowaniem świadczącym o aktualności podjętego problemu badawczego.

W rozdziale 3. „Cel i zakres pracy” Pan mgr inż. Łukasz Kotyrba, korzystając z przeglądu literaturowego i patentowego, przedstawił cel rozprawy doktorskiej uwzględniający syntezę węglanu propylenu (PC) z mocznika i glikolu propylenowego oraz otrzymywanie węglanu dimetylu (DMC) metodą transestryfikacji węglanu propylenu metanolem, na drodze podwójnej pętli mocznikowo – glikolowej.

Jako katalizatory do badań nad otrzymywaniem PC przewidziano związki Zn, Mg, Ca, glinokrzemiany i syntetyczne katalizatory krzemionkowe. Następnie, wybierając najkorzystniejszy katalizator, zaplanowano wykonanie badań wpływu parametrów technologicznych na przebieg reakcji oraz testy powtarzalności zaproponowanej metody syntezy PC. Założono wykonanie badań z zawrotem katalizatora w warunkach laboratoryjnych z wykorzystaniem reaktora o pojemności 250 cm³ i 1 dm³. Oczyszczanie otrzymanego półproduktu będzie odbywać się metodą destylacji. Celem prowadzonych badań było także wyznaczenie równania i parametrów kinetycznych reakcji.

Otrzymywanie w skali laboratoryjnej DMC z PC i metanolu będzie obejmowało wybór katalizatora uwzględniający wykorzystanie w tym celu wybranych cieczy jonowych. Celem jest również określenie wpływu kluczowych parametrów (stosunku molowego substratów, czasu reakcji, temperatury i ilości katalizatora) na przebieg procesu, w obecności wytypowanego katalizatora, a także ocena powtarzalności metody syntezy DMC. W ramach badań założono także otrzymywanie DMC z zastosowaniem węglanu propylenu (PC) otrzymanego wcześniej metodą alkoholizy mocznika. Zostaną określone również warunki oczyszczania półproduktu i możliwości zawrotu katalizatora i nieprzereagowanego PC.

Praktycznym i bardzo ważnym celem wykonanych badań, z uwagi na charakter realizowanej rozprawy, będzie opracowanie założeń do projektu technologicznego syntez PC i DMC, na drodze podwójnej pętli mocznikowo-glikolowej, uwzględniających schematy technologiczne i dobór aparatów.

Rozdział 4. „Część doświadczalna” składa się z części dotyczącej sposobu otrzymywania katalizatorów do syntezy węglanu propylenu. Są to katalizatory: E-900 otrzymane ze skorupki kurzych jaj oraz katalizatory, zsyntetyzowane w Instytucie Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Poznańskiej, $\text{ZnO}:\text{SiO}_2$ 4:1, $\text{ZnO}:\text{SiO}_2$ 4:1 zol-żel, $\text{MgO}:\text{SiO}_2$ 4:1, $\text{MgO}:\text{SiO}_2$ 4:1 zol-żel, Ca_2SiO_4 zol-żel.

Analogicznie otrzymano w skali laboratoryjnej 4 typy katalizatorów, w tym 2 typy to ciecze jonowe, do syntezy węglanu dimetylu. Następnie podano metodykę otrzymywania węglanu propylenu metodą alkoholizy mocznika i otrzymywania węglanu dimetylu metodą transestryfikacji węglanu propylenu metanolem. W rozdziale 4. zamieszczono również spis stosowanych odczynników.

Rozdział 5. „Techniki analityczne” zawiera stosowane w badaniach metody analiz i oznaczeń, charakterystykę stosowanych reagentów oraz kinetykę reakcji chemicznych. Wykorzystano w tym celu następujące metody analityczne:

- chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią mas GC-MS (SB Łukasiewicz ICSO Blachownia) - oznaczanie ilościowe analitów podczas badań nad syntezą węglanu propylenu i dimetylu, zamieszczono wzory do obliczeń wydajności syntezy węglanu propylenu i dimetylu oraz konwersji węglanu propylenu w syntezie węglanu dimetylu;

- metoda Karla Fischera (SB Łukasiewicz ICSO Blachownia) - analiza ilościowa wody;

- metoda fluorescencji rentgenowskiej (XRF) - oznaczanie zawartości magnezu w próbkach mieszanin poreakcyjnych;

- metoda niskotemperaturowej adsorpcji azotu - analiza powierzchni porowatej wybranych katalizatorów do syntezy węglanu propylenu, wyznaczono powierzchnię właściwą BET (S_{BET}) oraz objętość całkowitą porów (V_T) 15 testowanych katalizatorów;

- spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego ^1H i ^{13}C (Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii Politechniki Śląskiej) - charakterystyka cieczy jonowych;

- analiza termogravimetryczna TG (SB Łukasiewicz ICSO Blachownia) - charakterystyka cieczy jonowych w zakresie temperatur od 30 do 800°C, zamieszczono termogramy 9 testowanych cieczy jonowych;

- spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera FTIR - zamieszczono widma FTIR mocznika, glikolu propylenowego i węglanu propylenu;

- spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera FTIR z wykorzystaniem sondy ATR w systemie reaktora - ocena przebiegu reakcji chemicznej w warunkach *in-situ*;

- oznaczenie gęstości i lepkości kinematycznej (SB Łukasiewicz ICSO Blachownia) - pomiary wykonywano w zakresie temperatur 25-130°C.

Rozdział 6. „Omówienie wyników badań” składa się z dwóch głównych podrozdziałów dotyczących syntezy węglanu propylenu i węglanu dimetylu. Część 6.1. dotycząca węglanu propylenu składa się z 8 podrozdziałów obejmujących badania:

- doboru katalizatora,

- wpływu parametrów technologicznych na przebieg syntezy węglanu propylenu oraz kinetyki reakcji,

- możliwości zawrotu katalizatora,

- powtarzalności stosowanej metody,

- powiększenia skali procesu oraz oczyszczania produktu.

W rozdziale tym zamieszczano również badania nad syntezą węglanu propylenu z zastosowaniem zawrotu glikolu propylenowego.

Spośród stosowanych katalizatorów cynkowych, magnezowych, wapniowych, cynowych, glinokrzemianowych i krzemionkowych, najwyższą wydajność syntezy węglanu propylenu uzyskano w obecności zasadowego węglanu cynku (79%) i tlenu

cynku (77%). Katalizatory te były jednak homogeniczne, co utrudniało ich zawrót. Do dalszych badań wybrano heterogeniczny katalizator $\text{MgO}:\text{SiO}_2$ zol-żel 4:1, który cechował się zadowalającą aktywnością i selektywnością.

Następnie przeprowadzono badania nad wpływem ilości katalizatora, stosunku molowego substratów, czasu i temperatury na przebieg syntezy węglanu propylenu. Wykazano, że syntezę PC w obecności $\text{MgO}:\text{SiO}_2$ zol-żel 4:1 korzystnie jest prowadzić przez 2 h w temperaturze 170°C z zastosowaniem 2-krotnego nadmiaru PG względem mocznika i z użyciem 0,3% mas. katalizatora. Wydajność reakcji PC w tych warunkach wyniosła 93%.

W ramach badań nad kinetyką procesu otrzymywania PC z mocznika i PG wyznaczono model kinetyczny reakcji oraz zależności stałych szybkości reakcji od temperatury. W dalszej kolejności przeprowadzono próby zawrotu katalizatora i dowiedziono, że $\text{MgO}:\text{SiO}_2$ zol-żel 4:1 utrzymywał aktywność w 7 cyklach reakcyjnych. Wykazano także, że opracowany sposób otrzymywania węglanu propylenu jest powtarzalny.

Kolejnym etapem było przeniesienie skali procesu z reaktora o objętości 250 cm^3 na reaktor o objętości 1 dm^3 . Wydajność dla obydwu eksperymentów była podobna i wynosiła odpowiednio 91 i 89%. Uzyskany surowy produkt został poddany oczyszczaniu metodą destylacji próżniowej. Uzyskano dwie frakcje, z których pierwsza stanowiła mieszaninę glikolu propylenowego i węglanu propylenu, a druga zawierała PC o czystości $>99\%$. Frakcję zawierającą mieszaninę PG-PC, poddano destylacji pod ciśnieniem atmosferycznym w celu uzyskania oczyszczonego glikolu propylenowego, który można było zawrócić do kolejnej syntezy PC. Zawrót oczyszczonego PG do syntezy pozwolił na uzyskanie równie wysokiej wydajności procesu (90%) podobnie jak w przypadku świeżego glikolu propylenowego (91%). Uzyskane wyniki badań zostały wykorzystane do określenia założeń w projekcie procesowym technologii PC.

Druga część omawianych wyników - 6.2. dotyczy syntezy węglanu dimetylu i składa się z 5 podrozdziałów obejmujących badania:

- doboru katalizatora,
- wpływu parametrów technologicznych na przebieg syntezy węglanu dimetylu oraz badań kinetyki reakcji,
- powtarzalności stosowanej metody,
- oczyszczania produktu i zawrotu katalizatora wraz z nieprzereagowanym węglanem propylenu.

W rozdziale tym zamieszano również badania nad syntezą węglanu dimetylu z zastosowaniem węglanu propylenu otrzymanego metodą alkoholizy mocznika.

Najwyższą wydajność syntezy węglanu dimetylu, na poziomie 55-57%, uzyskano przy zastosowaniu jako katalizatorów zasad organicznych z grupy amidyn (DBU) i guanidyn (TMG i TBD), a także cieczy jonowych [DBUH]OFP oraz [HTMG]OFP zsyntezowanych na ich bazie (sole zasad organicznych (DBU i TMG) oraz 2,2,3,3,4,4,5,5-oktafluoropentan-1-olu). Doktorant interpretując wyniki badań stwierdził, że w przypadku syntez prowadzonych w obecności zasad organicznych oraz ich soli z OFP, konwersje węglanu propylenu były zbliżone do wydajności reakcji, co świadczy o wysokiej selektywności syntezy DMC. Do dalszych badań nad przebiegiem syntezy węglanu dimetylu wybrano katalizator [HTMG]OFP i przeprowadzono badania wpływu stosunku molowego substratów, temperatury, czasu i ilości katalizatora.

Najwyższą wydajność reakcji uzyskano dla stosunku molowego metanol:PC wynoszącego 15:1 (79%). Wydajności reakcji DMC w zależności od czasu, dla stosunku molowego metanol:PC wynoszącego 5:1 i 2:1, wynosiły odpowiednio 52-58% i 27-32%.

W następnym etapie wyznaczono równanie kinetyczne reakcji i zależności stałych szybkości reakcji od temperatury. Aby potwierdzić powtarzalność wykonywanych badań

otrzymywania DMC wykonano 3 eksperymenty dla założonych parametrów i obliczono niepewność względną i bezwzględną. Otrzymane wartości wskazują na dużą powtarzalność uzyskanych wyników.

Kolejnym krokiem było oczyszczanie węglanu dimetylu metodami destylacyjnymi. Uzyskano węglan dimetylu o czystości >98%. Podczas procesu oczyszczania powstało dużo odpadowych strumieni. Nie udało się również próba zawrotu katalizatora [HTMG]OFP wraz z nieprzereagowanym PC. Z uwagi na skomplikowanie procesu zaniechano otrzymywania węglanu dimetylu tą metodą.

Do opracowania koncepcji technologicznej w rozdziale 7. „Technologia produkcji węglanu propylenu”, wytypowano proces otrzymywania węglanu propylenu metodą alkoholizy mocznika. Założono okresową pracę instalacji w systemie 3-zmianowym 4-brygadowym przy wydajności 300 ton/rok.

W ramach prac nad technologią przedstawiono założenia procesowe, charakterystykę produktów i odpadów, rodzaj i charakterystykę mediów energetycznych oraz charakterystykę i wskaźniki zużycia surowców i materiałów pomocniczych. Opracowano i przedstawiono schemat ideowy oraz schemat koncepcji technologicznej. Na schemacie koncepcji zamieszczono zaproponowane rozwiązanie aparaturowe, które zostało uzupełnione o specyfikację kluczowych aparatów i urządzeń. Głównym elementem technologii jest sporządzenie bilansu masowego dla wytypowanych parametrów technologicznych, opis przebiegu procesu i harmonogram pracy węzła syntezy.

W rozdziale 8. zawarto 13 wniosków z badań nad realizacją otrzymywania węglanu propylenu i węglanu dimetylu na drodze podwójnej pętli mocznikowo-glikolowej. Są to wnioski ogólne dotyczące przebiegu i wyników badań. Doktorant we wniosku 12 zwrócił uwagę na konieczność dalszych badań nad syntezą węglanu dimetylu.

Rozdział 9. „Ocena możliwości wdrożenia” przedstawia potencjalne możliwości wdrożenia opracowanej koncepcji otrzymywania węglanu propylenu metodą alkoholizy mocznika. Doktorant wskazuje na pozytywne aspekty opracowanej technologii w kontekście wymagań ochrony środowiska, dostępności surowców i możliwości zagospodarowania powstających odpadów w zakładach chemicznych produkujących mocznik.

Ocena merytoryczna

Podjęty przez Pana mgr inż. Łukasza Kotyrbę temat rozprawy doktorskiej wpisuje się w aktualne tendencje stawiane nowym opracowaniom produktowym i procesowym w obszarze technologii chemicznej i był realizowany w ramach konkursu "doktorat wdrożeniowy".

Doktorant w swoich rozważaniach uwzględnił aspekty i zasady Zrównoważonego Rozwoju określone w Rezolucji Zgromadzenia Ogólnego ONZ z 2015 roku. Założony cel rozprawy doktorskiej pt. „Otrzymywanie węglanu propylenu i węglanu dimetylu na drodze podwójnej pętli mocznikowo-glikolowej” nie został w pełni zrealizowany. Z uwagi na trudności związane z otrzymywaniem węglanu dimetylu w warunkach laboratoryjnych oraz uwarunkowania zewnętrzne, Doktorant w pracach nad koncepcją technologiczną uwzględnił tylko syntezę węglanu propylenu metodą alkoholizy mocznika.

Recenzowana przeze mnie rozprawa doktorska prezentuje wiedzę teoretyczną i praktyczną w dyscyplinie inżyniera chemicznego. Pan mgr inż. Łukasz Kotyrba jasno określił zagadnienia naukowe, które stanowiły cel pracy, a otrzymane w niej wyniki i ich interpretacja poszerzają stan wiedzy i wpływają na rozwój dyscypliny inżynieria chemiczna. Potwierdza to również przedstawiony dorobek naukowy składający się z 8 publikacji naukowych o sumarycznym wskaźniku oddziaływania $IF=9,74$ i sumarycznej liczbie punktów MNiSW – 485, w tym 3 publikacje są ściśle związane z rozprawą

doktorską. Swoje wyniki badań Doktorant przedstawił na 4 konferencjach naukowych. Zawarta w rozprawie doktorskiej technologia została zgłoszona do ochrony patentowej – nr P.449839 z dnia 16.09.2024 r. Na uznanie zasługuje fakt, że Doktorant jest współtwórcą 12 innych patentów i 2 zgłoszeń patentowych, z dziedziny inżynieria chemiczna, a dodatkowo uczestniczył w realizacji 4 projektów badawczych finansowanych w ramach subwencji przez MNiSW oraz 2 projektów finansowanych przez NCBiR.

Bardzo wysoko oceniam poziom wykonanych prac badawczych zamieszczonych w rozprawie. W badaniach Doktorant wykorzystywał sprzęt i aparaturę pomiarową wymagającą doświadczenia zarówno w obsłudze jak i w interpretacji wyników. Sprawnie zastosował matematyczne opisy kinetyki reakcji dla wykonywanych badań empirycznych i uzasadnił znaczenie poszczególnych parametrów.

Do uwag krytycznych, nie umniejszających wartości naukowej rozprawy, zaliczyłabym:

1. Część literaturową pracy oceniam pozytywnie. Niestety brakuje wyraźnego podziału na analizę literaturową i patentową.
2. Układ rozprawy doktorskiej nie należy do przejrzystych. Nie zastosowano typowego układu rozpraw naukowych składającego się, w uproszczeniu z: wprowadzenia, przeglądu literaturowego, stawianych tez i celów do rozwiązania czy udowodnienia oraz części doświadczalnej obejmującej metodykę i analitykę badawczą, opisu wykonanych prac badawczych z wynikami i ich interpretacją, a także wniosków czy podsumowania. Część doświadczalna ocenianej rozprawy to właściwie zastosowana bardzo uproszczona metodyka badawcza, np. rozdział 5.1.2. „Obliczenia wskaźników technologicznych” powinien znajdować się w metodyce badawczej. Podobnie Doktorant umieścił w rozdziale 4. „Techniki analityczne” wyniki analiz termogravimetrycznej, NMR, FTIR i innych, które powinny wraz z interpretacją znaleźć się w części doświadczalnej dotyczącej omówienia wyników badań. O wstępnych warunkach prowadzenia syntezy np. węgla dimetylu (podczas badań doboru katalizatora) dowiadujemy się dopiero w rozdziale 6.2.1. (str. 92-93). Powyższe informacje powinny znaleźć się w rozdziale „Otrzymywanie węgla dimetylu metodą transestryfikacji węgla propylenu metanolem” w części dotyczącej metodyki badań. Tymczasem rozdział ten (str. 43) zawiera tylko informacje o aparaturze (w tym zabrakło tutaj nawet informacji o objętości kolby - skali badań). O objętości kolby w której prowadzone były badania syntezy węgla dimetylu - 250 cm³ również dowiadujemy się dopiero w rozdziale 6.2.1. Zastosowany układ wprowadza niepotrzebny chaos i utrudnia analizę wykonanych przez Doktoranta prac.
3. Autor pisze (str. 9.): „Rzeczywiste wykorzystanie dwutlenku węgla, choć znaczące dla przemysłu chemicznego (ok. 200 Mt/r), stanowi niewielką część jego antropogenicznej emisji [24]” oraz „Istotnym narzędziem w walce z globalnym ociepleniem jest również wykorzystanie emitowanego przez ludzkość CO₂ jako surowca do syntezy związków chemicznych”.

Warto byłoby przedstawić trend wykorzystania CO₂ na przestrzeni lat, w tym tego, jak Autor wspomina, „emitowanego przez ludzkość”. Czy mógłby Pan odnieść się do rzeczywistych, aktualnych sposobów wykorzystania CO₂ pozyskanego w efekcie technologii wychwytywania CO₂ na skalę przemysłową?

4. Na str. 15. Autor pisze: „Możliwa integracja instalacji produkujących mocznik i węgiel propylenu może przynieść zatem korzyści w postaci zagospodarowania odpadowego strumienia amoniaku”.

Czy były prowadzone lub są dostępne wyniki badań/analiz czystości wydzielanego podczas syntezy PC/DMC amoniaku? Czy zasadność lokowania instalacji syntezy węgla propylenu metodą alkoholizy mocznika oraz węgla dimetylu z PC

i metanolu w firmach posiadających wytwórnię mocznika są poparte analizą opłacalności przedsięwzięcia?

5. Jako jeden z argumentów doboru metody otrzymywania węglanu propylenu i węglanu dimetylu Autor podaje: „Ponadto do syntezy węglanów wykorzystywany jest pośrednio CO₂ (jest bowiem jednym z substratów w syntezie mocznika). Ze względu na fakt, że dwutlenek węgla jest gazem cieplarnianym, jego pośrednie wykorzystanie w syntezie węglanów organicznych jest bardzo korzystne z ekologicznego punktu widzenia i stanowi interesujący przykład procesu CCU (ang. Carbon Capture and Utilization)”.
Pytanie: Czy można traktować wykorzystanie CO₂ do produkcji mocznika jako przewagę proponowanego rozwiązania? CO₂ jest również wykorzystywany w dominującym obecnie przemysłowym procesie syntezy węglanu propylenu poprzez karboksylację epoksydów. Jaką proponowane w pracy rozwiązanie, ma w tym kontekście, przewagę rynkową? Proszę o komentarz.
6. Doktorant nie uzasadnia doboru wstępnych warunków prowadzenia syntez (temperatury, czasu, stosunku molowego substratów) w etapie testowania katalizatorów.
7. Brakuje wyników, chociażby przykładowych chromatogramów, na podstawie których Doktorant obliczył ilość oznaczanych analitów i wyznaczył wskaźniki technologiczne.
8. Zmieszczone w rozdziale 5.2, termogramy (str. 51-55) nie posiadają opisu osi wykresów. Autor nie odnosi się do wyników przeprowadzonej analizy termogravimetrycznej. W jakim celu została zatem wykonana?
9. Dlaczego Autor nie umieszczenia wprost widm NMR dla badanych cieczy jonowych?
10. Dlaczego w badaniach nad możliwością zawrotu katalizatora do syntezy węglanu propylenu (6.1.4.) badania prowadzone były do 7-go cyklu reakcyjnego gdy widać (wykres 36), że wydajność syntezy nieznacznie spada a następnie wzrasta wraz kolejnymi cyklami? Może w kolejnych cyklach aktywność katalizatora byłaby równie wysoka?
11. Czy można uważać za powiększenie skali z kolby o objętości 250 cm³ na 1 dm³ w kontekście założeń technologicznych? Dlaczego w syntezie w kolbie o objętości 250 cm³ masa wsadu substratów to 88 g (ok. 35%) a dla procesu prowadzonego w kolbie o objętości 1 dm³ to 650 g (ok. 65%)? Skąd wynika taka różnica?
12. W pracy Autor wielokrotnie używa sformułowania „nawrót”, w szczególności w kontekście katalizatora. Poprawna forma to „zawrót”. W niektórych miejscach rozprawy mowa jest o „nawrocie” czy „nawróceniu” co wprowadza dodatkowo niepotrzebny „wymiar” stwierdzenia.
13. Doktorant posługuje się jednostką - mL, mol/L. Obowiązującą jednostką objętości według Międzynarodowego Układu Jednostek Miar (SI) jest m³ (dm³), choć L jest jednostką szeroko stosowaną i zaakceptowaną przez Międzynarodowy Komitet Miar lecz nadal jako jednostka spoza SI.
14. Dla proponowanej koncepcji brakuje ekonomicznego (choćby uproszczonego) wymiaru opracowania, cen surowców i produktu oraz np. wskaźników opłacalności potencjalnej inwestycji jak IRR czy NPV.

Doktorant nie ustrzegł się drobnych błędów językowych i technicznych, niektóre przykładowo przytaczam:

- Na str. 13. Autor napisał: „Otrzymywanie węglanów cyklicznych zachodzi w temperaturze 20-300°C i pod ciśnieniem 3-150 MPa, w obecności tlenków i halogenki metali...”, a powinno być: „Otrzymywanie węglanów cyklicznych zachodzi

w temperaturze 20-300°C i pod ciśnieniem 3-150 MPa, w obecności tlenków i halogenków metali...”.

- M.in. na str. 13. Autor napisał: „Problemem jest jednak trudność w uzyskaniu wysokiej selektywności i wydajności węglanów”. Powinno być raczej: „...selektywności i wydajności reakcji syntezy węglanu propylenu”.

- Na str. 27. Autor napisał: „...w której układ katalityczny składał się tlenku i soli cynku...”. Powinno być: „...w której układ katalityczny składał się z tlenku i soli cynku...”.

- Na str. 36. Autor napisał: „Ta ścieżka syntezy wykorzystuje łatwo dostępne i nietoksyczne surowców...”. Powinno być: „Ta ścieżka syntezy wykorzystuje łatwo dostępne i nietoksyczne surowce...”.

- Na str. 39. Autor napisał: „Dokonany zostanie również doboru aparatów”, a powinno być: „Dokonany zostanie również dobór aparatów”.

- Na str. 46. Autor napisał: „...nad syntezą węglany propylenu...”. Powinno być: „...nad syntezą węglanu propylenu...”.

- Na wykresie 14. (str. 67) brakuje opisu osi y.

- Na wykresie 37. (str. 96) pojawiają się oznaczenia „W” i „K”, które nie są wcześniej zdefiniowane.

- Na str. 70. Autor napisał: „Na wykresach 16-19 przedstawiono zależność stężeń PG, 2-HPC i PC od czasu...”. Powinno być: „Na wykresach 16-19 przedstawiono zależność stężeń mocznika, 2-HPC i PC od czasu...”.

- Na wykresie 36. (str. 87) brakuje opisu osi y.

- Na str. 89. Autor napisał: „Wyniki pokazują, że z powodzeniem otrzymano węglanu propylenu...”. Powinno być: „Wyniki pokazują, że z powodzeniem otrzymano węglan propylenu...”.

Drobne błędy językowe i skróty myślowe nie wpływają na wysoką wartość merytoryczną recenzowanej rozprawy doktorskiej.

Najważniejsze osiągnięcia Doktoranta:

Recenzowana praca zawiera zarówno elementy poznawcze jak i naukowe oraz propozycje rozwiązań umożliwiających wykorzystanie wyników w przemyśle. Wskazuje na opanowanie warsztatu badawczego i biegłości w stosowaniu metod analitycznych w praktyce. Jest oryginalnym, dotychczas nieznanym sposobem otrzymywania węglanów propylenu i dimetylu.

Doktorant udowodnił, poprzez wykonanie szeregu doświadczeń w skali laboratoryjnej, że możliwe jest otrzymywanie węglanu propylenu i węglanu dimetylu na drodze podwójnej pętli mocznikowo-glikolowej. Idea metody zakłada syntezę węglanu propylenu w wyniku alkoholizy mocznika, który następnie kierowany jest jako substrat do syntezy węglanu dimetylu na drodze jego transestryfikacji metanolem. Tworzący się w reakcji transestryfikacji glikol propylenowy zawracany jest do etapu otrzymywania PC.

Wymiernym efektem badań było opracowanie założeń do koncepcji technologicznej procesu otrzymywania węglanu propylenu metodą alkoholizy mocznika. Dla założonej wydajności instalacji 300 ton/rok węglanu propylenu sporządzono bilans masowy, schemat ideowy i technologiczny oraz opis przebiegu procesu, a także dokonano specyfikacji aparatów.

Do istotnych osiągnięć Pana mgr inż. Łukasza Kotyrby zaliczyłabym również współudział w opracowaniu zgłoszenia patentowego nr P.449839 z dnia 16.09.2024 r. Ł. Kotyrba, A. Siewniak, A. Chrobok, P. Woszczyński, E. Nowakowska-Bogdan, M. Głowska, J. Wójcik, „Sposób otrzymywania węglanu propylenu”.

Zaproponowana technologia jest alternatywnym sposobem otrzymywania węgla propylenowego, która może być podstawą do dalszych prac nad projektem. W przemyśle, może być wykorzystana w przypadku ograniczenia dostępu do petrochemicznej bazy surowcowej reagentów, stosowanych w konwencjonalnej metodzie opartej na karboksylacji tlenku propylenowego. Na ewentualny potencjał wdrożeniowy wskazuje list intencyjny BASF Polska Sp. z o.o. z dnia 12.09.2024 r. określający proponowaną technologię jako „innovacyjną i spełniającą wymogi wprowadzania ekologicznych rozwiązań technicznych, w których minimalizuje się generowanie odpadów i stosowanie niebezpiecznych substancji”.

Do ważniejszych osiągnięć Pana mgr inż. Łukasza Kotyrby zaliczyłabym również badania nad doborami i syntezą katalizatorów. Przedstawione w rozprawie doktorskiej wyniki badań nad wydajnością i selektywnością wskazują na celowość zastosowania $\text{MgO}:\text{SiO}_2$ żol-żel 4:1 w syntezie PC i [HTMG]OFP w syntezie DMC.

Duże znaczenie naukowe jak i aplikacyjne ma wyznaczenie równań i parametrów kinetycznych reakcji syntezy węgla propylenowego i węgla dimetylowego dla zaproponowanych katalizatorów.

Ocena końcowa

Stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr inż. Łukasza Kotyrby pt. „Otrzymywanie węgla propylenowego i węgla dimetylowego na drodze podwójnej pętli mocznikowo-glikolowej” spełnia ustawowe i zwyczajowe warunki stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2023 r. poz. 742 z późn. zm.). Przedstawiona rozprawa stanowi oryginalne, poparte badaniami naukowymi i zgłoszeniem patentowym rozwiązanie otrzymywania węgla propylenowego. Dogłębne i szczegółowe rozważania odnośnie otrzymanych wyników badań syntezy węgli propylenowego i dimetylowego, a także wykorzystanie nowoczesnych metod badań wskazują na dużą wiedzę teoretyczną i praktyczną Pana mgr inż. Łukasza Kotyrby oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia prac naukowych w dziedzinie Inżynierii Chemicznej. Wnoszę do Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Śląskiej w Gliwicach o dopuszczenie Pana mgr inż. Łukasza Kotyrby do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Podpisano odręcznie przez autora