

Ocena pracy doktorskiej
mgr inż. Magdaleny Litwinowicz pt.:
„Badania reakcji otrzymywania estrów karbaminowych”

Jednym z istotniejszych kierunków rozwoju współczesnej technologii chemicznej jest poszukiwanie nowych, bezpieczniejszych dróg otrzymywania materiałów znanych i powszechnie stosowanych. Może to dotyczyć zarówno poszukiwań nowych reakcji chemicznych jak i modernizacji już znanych, np. poprzez opracowywanie nowych układów katalitycznych, wdrażanie nowych rozpuszczalników, stosowanie bezpieczniejszych substancji pomocniczych. Bardzo dobrym przykładem tych tendencji są badania nad zastępowaniem tzw. „technologii fosgenowych” nowymi, bezpieczniejszymi, wykorzystującymi nietoksyczne surowce. Badania będące przedmiotem recenzowanej pracy doskonale wpisują się w ten kierunek poszukiwań, a dotyczą opracowania bezfosgenowej metody otrzymywania estrów karbaminowych w wyniku reakcji węgla dimetylu w wybranych aminami. Tak więc zarówno przedmiot pracy jak i jej temat są nowoczesne oraz w pełni uzasadnione.

Formalnie recenzowana praca składa się z następujących rozdziałów: **WSTĘP** (trzy strony), **CEL I ZAKRES PRACY** (dwie strony) **CZĘŚĆ LITERATUROWA** (szesnaście stron), **CZĘŚĆ DOŚWIADCZALENA** (jedenaście stron), **OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ** (sześćdziesiąt cztery strony), **PODSUMOWANIE I WNIOSKI** (trzy strony), oraz **SPIS LITERATURY** obejmujący sto trzynaście pozycji. Na tej podstawie należy stwierdzić, że układ pracy jest poprawny i nie budzi zastrzeżeń.

Odnosząc się do poszczególnych części pracy stwierdzam co następuje:

We **WSTĘPIE** Autorka naświetliła w sposób przekonujący przyczyny, które skłoniły ją do zajęcia się problematyką syntezy estrów karbaminowych.

CZEŚĆ LITERATUROWA pracy zawiera podstawowe informacje dotyczące otrzymywania estrów karbaminowych. Przedstawiono w niej tradycyjne i najczęściej stosowane na skale przemysłową metody wykorzystujące fosgen, metody polegające na karbonylowaniu amin, metody oparte na nitrozwiazkach aromatycznych oraz metody halogenkowe. Informacje te są wystarczające dla zrozumienia dalszej części pracy.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA pracy jest napisana poprawnie i poza drobnymi błędami edycyjnymi nie budzi zastrzeżeń. Autorka niezwykle sumiennie przedstawiła stosowane procedury, co powinno umożliwić bezproblemowe odtworzenie doświadczeń. Szczególnie interesujące są tu opisy aparatury do prowadzenia procesu zarówno w układzie zamkniętym jak i otwartym. Doktorantka scharakteryzowała również stosowane metody analityczne. Brakuje tu jedynie oceny błędów pomiaru.

W kolejnym rozdziale pracy zatytułowanym **OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ** zaprezentowane zostały rezultaty uzyskane w trakcie doświadczeń oraz przeprowadzono ich dyskusję. Prace te zostały przeprowadzone w klasyczny dla badań technologicznych porządku. W pierwszej kolejności są to badania w układzie zamkniętym, w reaktorze periodycznym, w trakcie których Doktorantka przetestowała podstawowe, najważniejsze dla poznania procesu parametry, a następnie w układzie otwartym w specjalnie do tego celu zaprojektowanej aparaturze, którą można traktować jako model przyszłego rozwiązania przemysłowego. W układzie zamkniętym przetestowała otrzymywanie estrów metylowych N-heksyloaminy, N-cykloheksyloaminy, N-butyloaminy, N-sec-butyloaminy i Ndipropyloaminy. Autorka badała wpływ podstawowych parametrów procesu, mianowicie temperatury, ciśnienia oraz czasu przebiegu reakcji. W układzie otwartym badania dotyczyły otrzymywania estrów metylowych jak powyżej oraz dodatkowo N-dibutyloaminy, N-benzyloaminy i N-feniloaminy. Następnie Doktorantka badała przebieg procesu w obecności kilku wybranych katalizatorów heterogenicznych. Ostatni problem stanowiący przedmiot jej badań dotyczy przebiegu procesu wobec ditlenku węgla w warunkach nadkrytycznych.

Badania w układzie zamkniętym obejmowały wpływ temperatury i przeprowadzone w były w szerokim zakresie od 50-150 °C. Wykazały one, że proces korzystnie jest prowadzić w temperaturach w zakresie 80-120 °C. Przebiega on wówczas z zadawalającą wydajnością estru przy zachowaniu wysokiej selektywności. Dalsze podwyższanie temperatury wpływa na zwiększenie szybkości reakcji, ale równocześnie wyraźnie obniża jej selektywność.

Badania nad wpływem ciśnienia na przebieg reakcji przeprowadzono w zakresie 0.1-9.0 MPa w atmosferze azotu, w temperaturze 80 °C. Uzyskane dane wskazują na niewielki wpływ ciśnienia na przebieg reakcji co ilustrują wykresy od 15-17. Powstaje pytanie jak te różnice

wyglądałyby po uwzględnieniu błędów pomiaru. W tej części pracy przedyskutowano również wpływ rzędowości zastosowanych amin na przebieg reakcji wykazując wyraźny wpływ efektów sferycznych. Interesującym jest jaki wpływ na uzyskane wyniki ma temperatura wrzenia zastosowanych surowców.

Następnie Doktorantka określiła kinetykę reakcji na przykładzie reakcji węgla dimetylu z dwoma aminami: n-butyloaminą i n-heksyloaminą. Badania prowadziła przy dużym nadmiarze węgla dimetylu określając zmianę stężenia aminy w czasie, w dwóch temperaturach: 80 i 150°C. Rzędy reakcji względem stężenia zastosowanej aminy wyznaczone metodą graficzną wynosiły 1. Na podkreślenie zasługują wysokie współczynniki korelacji (0,9986 i 0,9984). Wyznaczone zostały również obserwowane szybkości reakcji, które następnie posłużyły do wyznaczenia energii aktywacji. Rozdział ten kończy dyskusja nad mechanizmem reakcji, do której nie mam zastrzeżeń.

W układzie otwartym, podobnie jak to miało miejsce w badaniach prowadzonych w układzie periodycznym Autorka testowała wpływ podstawowych parametrów tzn. temperatury i ciśnienia na przebieg reakcji. Podobnie jak i poprzednio wykazała, że podwyższanie temperatury wpływa korzystnie na szybkość reakcji obniżając równocześnie jej selektywność. Również wyniki badań nad wpływem budowy stosowanych amin są zgodne z tymi, które Doktorantka uzyskiwała prowadząc proces w układzie periodycznym. Tę część pracy oceniam szczególnie wysoko, gdyż przedstawiono w niej badania w aparaturze modelującej fragment rozwiązania przemysłowego. Tego typu prace nie zostały przed rozpoczęciem niniejszej pracy opublikowane w literaturze naukowej. Wykonanie tych prac wymagało zaprojektowania i wykonania unikalnej aparatury. Moim zdaniem brakuje w tej części pracy tylko dyskusji porównawczej przebiegu procesu w układzie periodycznym i ciągłym.

W kolejnej części pracy Autorka przedstawiła wyniki badań nad wpływem kilku wybranych katalizatorów heterogenicznych na przebieg reakcji odpowiednich karbaminianów z n-heksyloaminą, dibutyloaminą oraz aniliną. Katalizatorami były γ - Al_2O_3 , Fe_2O_3 , $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, T-4419, $\text{Fe}/\text{CoO}/\text{NiO}/\text{SiO}_2$ oraz TZC3/1. Testy przeprowadzone zostały w temperaturach od 50-150 °C. Najkorzystniejszym okazał się katalizator żelazowo-chromowy (TZC-3/1).

Ostatnia część tego rozdziału dotyczy badań nad przebiegiem reakcji w obecności ditelneku węgla w warunkach nadkrytycznych. Doktorantka nie zaobserwowała wyraźnie pozytywnego wpływu CO_2 na przebieg reakcji opisywanego w niektórych publikacjach naukowych. Potwierdziła jedynie inhibujący jego wpływ na reakcję uboczną.

Rozdział pracy zatytułowany **PODSUMOWANIE I WNIOSKI** zawiera skondensowane, najważniejsze informacje wypływające z przedstawionych badań, jest napisany w sposób zwięzły i jasny.

Reasumując uważam, że przedstawiona do recenzji praca zawiera bardzo cenny materiał doświadczalny. Autorka opracowała i stosowała nowatorską metodykę prowadzenia procesu w układzie ciągłym. Posługiwała się nowoczesną aparaturą badawczą. Manuskrypt pracy jest napisany poprawnym językiem. Nie znalazłem rażących błędów edytorskich.

Na tej podstawie stwierdzam, że przedstawiona do recenzji praca spełnia wymogi ustawowe stawiane pracom doktorskim. Zwracam się więc do Wysokiej Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej o dopuszczenie **mgr inż. Magdaleny Litwinowicz** do dalszych części przewodu doktorskiego.

