



Politechnika Łódzka

Instytut Technologii Polimerów i Barwników



Łódź, dn. 08.01.2014 r.

Prof. dr hab. inż. Marian Zaborski
Instytut Technologii Polimerów i Barwników
Wydział Chemiczny
Politechnika Łódzka

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Tomasza Piotrowskiego zatytułowanej
„Badania procesu wytwarzania kamforochinonu z kamfory metodą bezselenową”.

Rozprawa doktorska mgr inż. Tomasza Piotrowskiego została zrealizowana w Katedrze Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej. Promotorem jest prof. dr hab. inż. Jan Zawadiak, posiadający niekwestionowany dorobek w zakresie technologii chemicznej organicznej, w szczególności syntezy nadtlenków organicznych oraz substancji stosowanych jako dodatki polimerowe.

Doktorant miał więc możliwość nabycia wiedzy i doświadczenia badawczego w wysoko cenionej grupie badawczej i jak to wynika z lektury pracy doktorskiej te możliwości wykorzystał. Jak wynika z tytułu rozprawy, dotyczy ona opracowania technologii otrzymywania kamforochinonu z kamfory bez użycia związków selenu, stosując metodą dwuetapową. W pierwszym etapie z kamfory otrzymywany jest 3-oksym kamforochinonu, zaś w drugim kamforochinon.

Układ pracy liczącej 149 stron jest klasyczny, typowy dla prac z zakresu technologii chemicznej. Pierwsza część pracy to są *Wstęp, Cel pracy, Część literaturowa*.

Następne rozdziały stanowią *Badania i Omówienie wyników, Część eksperymentalna* (mogła ta część z powodzeniem być włączona do rozdziału poprzedniego), *Opis technologii, Podsumowanie, Bibliografia*. Dziwi nieco brak streszczenia pracy.

Proporcja części eksperymentalnej i dyskusji wyników do przeglądu literaturowego jest właściwie zachowana.

Rozprawa jest udokumentowaną w postaci 37 rysunków i 43 tabel. Piśmiennictwo cytowane stanowi 141 aktualnych pozycji literaturowych. Autor cytuje również starsze pozycje nawet z dziewiętnastego wieku, stara się docierać do prac oryginalnych, a nie jak się obecnie praktykuje – cytując znane podręczniki czy monografie.

Przedstawiona do oceny praca doktorska jest napisana bardzo poprawnym, komunikatywnym językiem, co niewątpliwie ułatwia czytelnikowi zapoznanie się z treścią rozprawy. Starannie zrobiona jest korekta edytorska. Znalazłem tylko kilka tzw. literówek. Nie warto ich przytaczać. Troszkę autorowi zabrakło energii jedynie przy przygotowywaniu ostatniego rozdziału tj. bibliografii. Zazwyczaj podawane są tytuły artykułów, niekiedy ich brak (jak w pozycji 38). Przy patentach (poz. 43 i 44) też nie podano ich tematu ani autorów. Zazwyczaj są skróty imion, ale niekiedy nawet w jednej cytowanej pozycji są skróty i pełne imiona. Są to sprawy nie ważne, przytaczam je tylko w celu porządkowym, z obowiązku recenzenta.

Przegląd literaturowy stanowi w zasadzie wyczerpującą monografię składającą się z dwóch elementów. Pierwszy z nich obejmuje informacje na temat fotoinicjatorów i fotouczulaczy, następna część jest dobrym wprowadzeniem do części badawczej. Obejmuje informacje na temat właściwości kamforochinonu i metod jego otrzymywania, metod syntezy oksymo-ketonów, w tym 3-oksymu kamforochinonu. Są też dane na temat konwersji tego związku do kamforochinonu.

Reasumując zakres merytoryczny, przedstawiony w części literaturowej pracy stwierdzam, że Doktorant dokonał rzetelnej analizy doniesień literaturowych dotyczących tematu dysertacji doktorskiej. Moim zdaniem ten fragment pracy jest napisany w kompletny sposób, z właściwie dobraną i aktualną literaturą przedmiotu.

Doktorant wybrał dwuetapowy proces otrzymywania kamforochinonu z kamfory, przeprowadzając kamforę w 3-oksym kamforochinon, a następnie w kamforochinon. Autor uzasadnił racjonalnie przyjętą ścieżkę reakcji, ze względu

na brak konieczności stosowania toksycznych związków, wysoką wydajność reakcji i stosunkowo łatwy przerób mieszanin poreakcyjnych.

Synteza 3-oksymu kamforochinonu przeprowadzona została kilkoma metodami między innymi z udziałem chlorku nitrozylu, z użyciem alkoholanów lub w środowisku silnych zasad.

Najbardziej szczegółowo zbadano syntezę przy użyciu alkoholanów.

Autor dobrał korzystne warunki oksydowania kamfory. Zbadał wpływ temperatury, rodzaju rozpuszczalnika, rodzaju i proporcji alkoholu na przebieg procesu i wskaźniki procesowe. Czynnikiem nitrozującym był azotyn amylu. Okazało się, że temperatura nie wpływa na konwersję kamfory, najkorzystniej jest stosowanie THF jako rozpuszczalnika. Oczywiście konwersja rośnie w miarę wzrostu stężenia alkoholu oraz zwiększenia grupy alkoksylowej.

Doktorant opracował też uproszczoną metodę syntezy azotynów alkilowych z odpowiednich alkoholi.

Stosował też różne metody wyodrębnienia soli 3-oksymu kamforochinonu.

Najlepszym sposobem jest destylacja mieszaniny poreakcyjnej z parą wodną i zobojętnienie roztworu wodnego kwasem. Doprowadzenie mieszaniny do pH=7 pozwala na wytrącenie oksymu o bardzo dużej czystości.

Oksym poddawany był hydrolizie w środowisku kwaśnym wobec formaldehydu. Doktorant określił wpływ ilości formaldehydu i kwasu na wskaźniki procesowe. Korzystny stosunek formaldehydu i kwasu do oksymu wynosi 3:1.

Oczyszczanie kamforochinonu może być przeprowadzone na drodze krystalizacji. Autor oznaczył rozpuszczalność tego związku w różnych rozpuszczalnikach oraz w układach rozpuszczalnik-antyrozpuszczalnik. Spośród kilku zestawów najlepsze wyniki zostały osiągnięte przy użyciu acetonu jako rozpuszczalnika i wody jako antyrozpuszczalnika.

W pracy doktorskiej mgr inż. Tomasza Piotrowskiego przewijają się wątki poznawcze, a przede wszystkim aplikacyjne. Te ostatnie coraz rzadziej są obecne

w dysertacjach. W mojej opinii prace o charakterze poznawczym powinny mieć odniesienia praktyczne, a te w ocenianej pracy są szczególnie widoczne.

Celem niejako nadrzędnym rozprawy było opracowanie syntezy kamforochinonu o dużej wydajności i czystości, a zastosowane operacje i procesy jednostkowe powinny być łatwe w realizacji w skali przemysłowej. Sądzę, że cel ten został osiągnięty.

Pominięto użycie szkodliwego tlenku selenu, wydajność otrzymywania 3-oksymu kamforochinonu z kamfory w niektórych korzystnych warunkach jest na poziomie 97% i więcej, natomiast wydajność kamforochinonu jest na poziomie 95% i jest to związek o wyjątkowo dużej czystości.

Doktorant przedstawił dwa warianty technologii otrzymywania kamforochinonu z kamfory. Sporządził założenia technologiczne dla procesu prowadzonego w skali ok. 100 kg kamforochinonu. Sporządził bilans masowy procesu, bilans energetyczny i dokonał wstępnej analizy ekonomicznej. Z analizy kosztów surowców stosowanych w metodzie selenowej i w metodzie bezselenowej wynika, że koszty te są kilkakrotnie mniejsze.

Koszt syntezy selenowej związany jest głównie z ceną SeO_2 , w metodzie bezselenowej główne koszty stanowi tert-butanolan potasu. Przyjęto możliwość zawracania rozpuszczalników. Jeżeli nie uwzględną się możliwości zawracania rozpuszczalników, to koszty będą trzykrotnie niższe w zaproponowanej przez autora metodzie.

Doktorant słusznie zatytułował ten rozdział „wstępna analiza ekonomiczna” gdyż nie uwzględniono kosztów niektórych operacji jednostkowych, kosztów mediów. Autor jest świadom tego ograniczenia. Tym nie mniej należy uznać, że przedstawiona w rozprawie bezselenowa metoda syntezy kamforochinonu jest wysoce konkurencyjna do procesu utleniania kamfory ditlenkiem selenu.

Złożoność problemów w ramach zrealizowanej rozprawy wymagała od Pana mgr inż. Tomasza Piotrowskiego zdobycia dużej wiedzy teoretycznej i zaangażowania praktycznego. Pragnę podkreślić znaczny wkład Doktoranta w rozwój szeroko rozumianej technologii chemicznej organicznej. Sposób zaplanowania

eksperymentów, prowadzenie badań, jak i forma przedstawienia wyników oraz ich analiza świadczą o dużej dojrzałości naukowo-badawczej Autora rozprawy.

Praca zawiera elementy nowości naukowej, należy podkreślić jej wybitny charakter aplikacyjny. Zebrany jest duży materiał eksperymentalny prawidłowo opisany i zinterpretowany. Praca niesie ze sobą duży ładunek wiedzy technologicznej, można mieć nadzieję, że zaowocuje to wdrożeniami.

Na podstawie oceny pracy doktorskiej Pana mgr inż. Tomasza Piotrowskiego „Badania procesu wytwarzania kamforochinonu z kamfory metodą bezselenową” stwierdzam, że recenzowana rozprawa spełnia wszystkie wymogi ustawy z dnia 14 marca 2003 roku „o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule naukowym w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65 poz. 595 z 16.04.2003) wnioskuję o przyjęcie pracy oraz przeprowadzenie dalszych etapów przewodu doktorskiego.

