

Recenzja

rozprawy doktorskiej **mgr inż. Sławomira Napiórkowskiego**
pt. „Opracowanie sposobu syntezy bisfenolu F (izomerów dihydroksydifenylometanu)
w środowisku kwasowym”

Wstęp

Reakcja fenolu z formaliną w obecności katalizatorów kwasowych jest jednym z najstarszych procesów wytwarzania na skalę przemysłową syntetycznych polimerów zwanych nowolakami. Pierwszym etapem tej reakcji jest tworzenie się dimeru z dwóch cząsteczek fenolu połączonych grupą metylenową, tzw. bisfenolu F. Ze względu na bardzo dużą reaktywność tego układu powstające oligomery tworzą następnie związki wielkocząsteczkowe czyli polimery. Znaczenie dimerów fenolu, jako indywidualnych związków, wzrosło po opracowaniu syntezy nowych rodzajów polimerów typu poliepoksydów i poliwęglanów. Do ich syntezy największe znaczenie techniczne ma dimer fenolu z acetonem pod nazwą bisfenolu A lub dianu. Jednakże w zastosowaniach technicznych tworzywa otrzymane tylko z użyciem bisfenolu A nie zawsze spełniają wszystkie wymagania techniczne. Dlatego związki typu bisfenoli F są w ostatnich latach przedmiotem badań z uwagi na możliwość otrzymywania interesujących półproduktów, o szerokim zastosowaniu do produkcji specjalistycznych żywic epoksydowych, np. do wytwarzania łopat do turbin wiatrowych i żywic powłokowych. Z tego punktu widzenia temat rozprawy i zakres proponowanych badań jest w pełni uzasadniony. **Zatem praca doktorska Pana Sławomira Napiórkowskiego zawiera w sobie elementy poznawcze oraz przede wszystkim aplikacyjne.**

Charakterystyka pracy.

Rozprawa doktorska mgr inż. Sławomira Napiórkowskiego została wykonana w Instytucie Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia” w Kędzierzynie-Koźlu pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Andrzeja W. Trochimczuka. Recenzowana praca zawiera 154 strony maszynopisu. Rozdział pierwszy to część teoretyczna poświęcona przeglądowi piśmiennictwa (35 stron), drugi cel pracy (1 zdanie na stronie), trzeci to część eksperymentalna (9 stron), czwarty to omówienie wyników badań (88 stron), piąty to podsumowanie i wnioski (6 i ½ strony), szósty to wykaz cytowanej literatury (121 pozycji). Podano także spisy rysunków (77), tabel (56) i załączników (5). Streszczenie pracy opisano na 1 stronie i jest bardzo lakoniczne.

Przegląd piśmiennictwa zamieszczony w rozprawie można podzielić na dwie części. Pierwsza część (15 i ½ strony) jest ściśle związana z tematyką rozprawy i dotyczy światowych i polskich producentów fenolu i formaliny, a przede wszystkim doniesień naukowych i patentowych syntezy bisfenoli F. Ta część została opracowana starannie i przejrzysto. Natomiast druga część dotycząca przeglądu zastosowań żywic jonowymiennych (kationitów) w procesach przemysłowych (18 stron) została chyba zbyt szeroko opisana, ponieważ użycie do badań 3 kationitów jako katalizatorów stanowi tylko niewielki fragment pracy. Przytaczanie szczegółów procesu w tabeli 1.9 w żaden sposób nie wiąże się z tematyką pracy. Podobnie jak opisana hydratacja olefin, epoksydacja olejów tłuszczowych, estryfikacja, oligomeryzacja czy jonity stosowane w przemyśle metalurgicznym. Podanie przy tym 45 odnośników do piśmiennictwa wyraźnie zniekształca liczbę cytowań dotyczących pracy. Z tematyką rozprawy wiąże się bezpośrednio tylko opisana zbyt krótko synteza bisfenolu A, natomiast w przeglądzie piśmiennictwa nie wspomniano sposobu syntezy innych bisfenoli, podając tylko ich wzory chemiczne na str.3. Również własne patenty powinny być tu omówione, szczególnie pozycja 120, o której nie napisano ani słowa.

Innym przykładem wykorzystania formaldehydu, najczęściej w postaci paraformaldehydu, do wprowadzania grupy hydroksymetylowej do związków nienasyconych – podobnie jak do fenolu – jest reakcja Prinsa, o której nie napisano ani słowa. W ten sposób przyłączając formaldehyd do nienasyconych węglowodorów terpenowych, takich jak β -pinen, 3-karen, limonen i inne składniki terpentyny, otrzymuje się odpowiednie alkohole z grupą hydroksymetylową, które w postaci estrów wykorzystuje się w perfumerii. W reakcji Prinsa formaldehydu z izobutylenem można otrzymać także izopren, ważny monomer w przemyśle gumowym.

W cytowanych pracach stosowano wyłącznie formalinę jako substrat tego procesu, a katalizatorem reakcji był kwas szczawiowy zaliczany do stosunkowo słabych kwasów lub kwas fosforowy. Doktorant w niewystarczający sposób uzasadnił użycie paraformaldehydu zamiast formaliny, która rzekomo jest zanieczyszczona. Jak wiadomo, formalina zawiera nieprze-reagowany metanol, który zapobiega jej mętnieniu (oligomeryzacja) i bardzo małą ilość kwasu mrówkowego, co w żadnym stopniu nie przeszkadza w użyciu jej w tym procesie. O tym powinien, jak zawsze, przesądzić rachunek ekonomiczny. Przy okazji dodam, że jako dyplomant w Katedrze Tworzyw Sztucznych Politechniki Wrocławskiej badałem otrzymywanie paraformaldehydu z formaliny i opracowałem metodę oznaczania jego ciężaru cząsteczkowego pod opieką śp. prof. Bożeny Kolarz.

Recenzowana praca ma typowy charakter technologiczny dlatego program badań powinien obejmować doświadczenia wykonane w skali laboratoryjnej, ewentualnie wielkolaboratoryjnej, a następnie w skali ćwierć- i półtechnicznej. Przedstawiony w dysertacji zakres badań zakłóca ten

tok postępowania, i czytając pracę odniosłem wrażenie, że bardziej przypomina ona raport z wykonanych badań, ponieważ materiał przedstawiony w pracy stanowi niezależne części. Zatem wszystkie wykonane badania laboratoryjne powinny być omówione razem i dopiero na ich podstawie zaproponowana metoda produkcji w większej skali.

W części doświadczanej szczegółowo scharakteryzowano stosowane instrumentalne metody analityczne: chromatografię cieczową (HPLC z detekcją UV) i chromatografię gazową (GC) do oznaczania zawartości izomerów: 2,2-dihydroksydifenylometanu (2,2-BPF), 2,4'-dihydroksydifenylometanu (2,4-BPF), 4,4-dihydroksydifenylometanu (4,4-BPF) oraz metodę chemiczną oznaczania formaldehydu. Podano także opis prowadzenia syntez w skali laboratoryjnej oraz schemat instalacji przemysłowej (bardzo nieczytelny) do produkcji bisfenoli F.

W pierwszej części rozdziału 4. Wyniki i dyskusja przedstawiono bardzo szczegółowe badania laboratoryjne reakcji fenolu z formaldehydem katalizowanej **kwasem szczawiowym**. Zbadano wpływ parametrów na przebieg reakcji, takich jak: temperatura (50-70°C, czas (0-240 min). ilość katalizatora (0,25-0,75% wag.) oraz stosunek molowy reagentów: formaldehyd/fenol (0,01-0,15). Potwierdzono znaną zależność z kinetyki chemicznej, że wzrost temperatury i stężenia katalizatora w mieszaninie reakcyjnej powoduje wzrost szybkości reakcji. Ze względu na bardzo dużą szybkość reakcji w początkowych 30 minutach można było skrócić badany czas reakcji do 1 godziny. Wykonano także syntezy z użyciem 40% formaliny zamiast paraformaldehydu katalizowane 0,5% wag. kwasu szczawiowego. Otrzymano porównywalne wyniki, bo nie mogło być inaczej. W znacznie mniejszym zakresie zbadano tę reakcję, używając jako katalizatora: octanu cynku, kwasu mrówkowego lub kwasu sebacynowego, a nawet tripropyloaminy. Wszystkie te katalizatory okazały się mało przydatne do katalizy tego procesu. W tej części dysertacji powinny zostać omówione pozostałe badania laboratoryjne z użyciem handlowych kationitów: Purolite CT-124, Amberlyst 35 i Amberlyst 46. Stanowią one natomiast zupełnie oddzielny fragment badań. Szczegółowo opisano w nim przygotowanie handlowych kationitów do syntez. Syntezy prowadzono w układzie periodycznym, przy bardzo dużym nadmiarze fenolu do formaldehydu, w temp. 60 i 70°C. Również w tych badaniach czas reakcji założono bardzo długi (300 minut), choć reakcja zachodziła w czasie 30-60 minut, a dalej praktycznie nie zmieniał się stosunek molowy izomerów bisfenolu F i ich ilość. Wszystkie próby wykonano przy założeniu, że zawartość grup sulfonowych w użytych ilościach kationitów będzie odpowiadać 0,5% wag. kwasu szczawiowego. W następnym badaniu zmniejszono zawartość kationitu Purolite CT-124 dziesięciokrotnie, w temp. 60°C. W tych warunkach reakcja powstawania bisfenoli F praktycznie nie zachodziła, a największe stężenie w mieszaninie reakcyjnej miał alkohol 2-hydroksybenzylowy (A-2HB), który jest pierwszym etapem reakcji fenolu z formaldehydem. Natomiast w obecności kationitu Amberlyst 35 reakcja

zachodziła już w temperaturze 50°C. Interesującą obserwacją z tych badań jest długi czas indukcji, gdy do mieszaniny reakcyjnej dodano niewielką ilość wody (1,5% wag.). Wykonano także badania tej reakcji w układzie ciągłym, umieszczając katalizatory w reaktorze przepływowym. Uzyskano porównywalne ilości bisfenoli F w strumieniu poreakcyjnym, jak w przypadku syntez periodycznych.

Kolejny etap badań można zaliczyć do wielkolaboratoryjnych (reaktor 3 dm³). Syntezy prowadzono w obecności octanu magnezu, a następnie kwasu metanosulfonowego. Założono, że w obecności octanu magnezu powstaje 2-hydroksymetylofenol, a dlaczego jeszcze nie 4-hydroksymetylo-?. W pracy nie podano wyników analiz tego etapu reakcji. Błędnie w tabeli 4.44 nazwano ten kwas KMS kokatalizatorem. W katalizie rola kokatalizatora jest inna. Ponadto, nie uzasadniono, jaki był cel tego fragmentu badań. Chyba nie kataliza homogeniczna, jak nazwano w tytule podrozdziału?

W opisie aparatury syntezy w skali laboratoryjnej na str. 45 podano, że prowadzono badania w obecności kwasu szczawiowego i **p-toluenosulfonowego**. Jest to jedyny ślad, że w obecności tego ostatniego takie badania były prowadzone. Dlaczego w pracy nie podano żadnych wyników? Byłyby one istotne dla zaproponowanej i wykonanej syntezy bisfenolu F w skali przemysłowej z wykorzystaniem części instalacji do otrzymywania bisfenolu A. Jak wiadomo, reakcja fenolu z formaldehydem jest bardzo egzotermiczna, co w przypadku małej skali laboratoryjnej nie ma wielkiego znaczenia. Natomiast w skali przemysłowej z użyciem prawie 6 ton fenolu w jednej szarzy stanowi poważny problem. Oczywiście w przypadku użycia formaliny przebieg procesu jest łagodniejszy, a gdy użyto paraformaldehyd należało do reaktora dodać niewielką ilość wody (ok. 3,5 % wag.) w mieszaninie reakcyjnej. W tej skali wykonano 9 syntez, a począwszy od syntezy 3 zmniejszono ilość użytego katalizatora z 1 kg do 0,8 kg. Z podanych w tabeli 4.20 parametrów syntez wynika, że na podstawie badań laboratoryjnych nie opracowano optymalnej technologii, ponieważ dopiero w syntezach w skali przemysłowej zmieniano parametry procesu: czas reakcji, ilość katalizatora, dodatek wody. Nieprzereagowany fenol po oddestylowaniu zawracano do syntez. W ten sposób otrzymano 3,9 Mg produktu, który dostarczono odbiorcy jako 50% roztwór w izopropanolu (ok. 8 Mg). Ponieważ większość produktów otrzymanych z użyciem fenolu ma ciemną barwę, niekiedy konieczne jest ich odbarwianie. W pracy niepotrzebnie opisano szczegółowo (8 stron) sposób odbarwiania produktu za pomocą węgli aktywnych i ziemi okrzemkowej, który dał niezadowalające rezultaty (to nie raport z wykonanych badań!). Dopiero użycie borowodorku sodu (200 ppm) dało pozytywne wyniki i uzyskano barwę izopropanolowego roztworu ok. 1,5 w skali Gardnera.

W pracy opisano także próby rozdziału izomerów bisfenolu F przez krystalizacje z toluenu i wody jako rozpuszczalników. Stwierdzono, że w toluenie najgorzej rozpuszcza się izomer 4,4-

BPF. W próbie 81/09 użyto wodę jako rozpuszczalnika. Po 4-krotnej krystalizacji z wody uzyskano produkt o zawartości 84,1% izomeru 4,4-BPF, a po rekrystalizacji z wody i dwukrotnie z toluenu udało się uzyskać czysty izomer 4,4-BPF, którego budowę potwierdzono widmem NMR. Ten fragment badań ma znaczenie poznawcze, ponieważ w zastosowaniach praktycznych używa się mieszaniny izomerów bisfenoli F.

Ostatnią częścią badań doświadczalnych było otrzymanie stałego bisfenolu F przez zestalenie jego stopu. Ocenę przebiegu i skuteczności zestalania wykonano na podstawie analizy składu fazowego – zawartości faz: krystalicznej i amorficznej. Sposób uzyskania w tej postaci produktu został zastrzeżony polskim patentem.

Rozdział 5 pod tytułem: Posumowanie i wnioski jest bardziej obszernym streszczeniem pracy, którego prawie nie ma na początku dysertacji. Oczekuję, że wnioski wynikające z przeprowadzonych badań zostaną przedstawione w czasie publicznej obrony.

Praca napisana jest poprawnym językiem, chociaż nie uniknięto potknięć językowych, na przykład:

„**na** wyparkę”, zamiast **do** wyparki, str. 73,

„zbyt **dużą** barwę”, a powinno być zbyt **intensywną barwę**, str.78,

„**po czas**” ponowne, a powinno być **po czasie** ponowne, str. 87,

„**po sklejan**ia”, zamiast **posklejan**ia, str. 88,

„**zaadoptowno** wirówkę, a powinno być **zaadaptowano**, to częsty błąd Polaków!, str. 90 i 131,

„**mieliła**” granulki, a powinno być **mełła**, jak w przysłowiu: mełła ozorem, str. 91,

Jedynie poprawnym określeniem barwy jest skala według Gardnera, a nie Gardnery jak często przemiennie napisano w dysertacji.

Nie jest mocną stroną Autora stawianie przecinków. Ta uwaga dotyczy całej rozprawy.

Podsumowanie

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska jest pracą wykonaną w zespole zajmującym się praktycznym wykorzystaniem monomerów polimerowych. Stanowi ona wkład w rozwój uprawianej w Instytucie ICSO tematyki naukowej i technicznej. Jej wyniki były wykorzystane do produkcji bisfenolu F w skali przemysłowej. Moim zdaniem, praca mgr inż. Sławomira Napiórkowskiego spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim, zgodnie z Ustawą o stopniach i tytule naukowym. W związku z tym stawiam wniosek o dopuszczenie **mgr inż. Sławomira Napiórkowskiego** do dalszych etapów przewodu doktorskiego.