

O C E N A

pracy doktorskiej Pana mgr inż. Sławomira Napiórkowskiego
pt. **"Opracowanie sposobu syntezy bisfenolu F (izomerów
dihydroksydifenylometanu) w środowisku kwasowym"**

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska została wykonana w Instytucie Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia”. Praca mgr inż. Sławomira Napiórkowskiego związana jest z badaniami prowadzonymi w Zakładzie Procesów Katalitycznych ICSO kierowanym przez mgr inż. Bogusława Tkacza. Promotorem recenzowanej rozprawy jest prof. dr hab. inż. Andrzej Trochimczuk z Politechniki Wrocławskiej.

Tematyka pracy ma charakter typowo aplikacyjny, dotyczy wnikliwej i obszernej analizy wpływu szeregu czynników istotnych przy otrzymywaniu bisfenolu F. Tematykę pracy uznać należy za ciekawą i aktualną pod względem technologicznym, zwłaszcza że Doktorant zatrudniony jest w ICSO, która to jednostka badawcza ma znaczące dokonania w tym zakresie.

Część literaturowa pracy obejmuje szereg istotnych dla badanego obszaru wątków, w których Doktorant omawia rynek i zastosowania bisfenolu F, surowce wykorzystywane do jego syntezy tj. fenol i formaldehyd. Sporo uwagi poświęcił również jonitom stosowanym w syntezie związków organicznych, opisał także procesy realizowane w skali przemysłowej z tą grupą katalizatorów. Ta część przeglądu literaturowego ma charakter informacyjny i została wykonana poprawnie i wyczerpująco.

Uwagę krytyczną mam w stosunku do tych fragmentów przeglądu literatury, w których Doktorant omawia sposoby otrzymywania bisfenolu F wobec różnych katalizatorów i w różnych warunkach. Zabrakło mi w tej części pracy krytycznego podsumowania, z którego wynikać powinna koncepcja realizacji pracy. Liczba pozycji literaturowych przytoczonych w pracy obejmuje 121 publikacji, patentów oraz szereg informacji uzyskanych z Internetu.

Część eksperymentalną pracy otwierają rozdziały poświęcone charakterystyce stosowanych surowców i związków pomocniczych, technik badawczych i analitycznych, a także metod badawczych, które służyły ocenie

właściwości użytkowych otrzymanych produktów. Informacje w tym fragmencie pracy podano w sposób szczegółowy co należy podkreślić z uznaniem, ponieważ ma to istotne znaczenie w przypadku prac ukierunkowanych na zastosowania aplikacyjne. Jeden z rozdziałów w tej części pracy zawiera opis aparatury wykorzystywanej do badań w skali technicznej wraz z omówieniem ważnych technologicznie etapów syntezy, zateżania i oczyszczania bisfenolu F. Mankamentem tej części pracy jest brak określenia błędu pomiarów w wykorzystywanych metodach analitycznych.

Wyniki prac badawczych zawarte zostały w rozdziale zatytułowanym „Wyniki i dyskusja”. Obszerny fragment badań w skali laboratoryjnej dotyczył otrzymywania bisfenolu F z fenolu i paraformaldehydu wobec hydratu kwasu szczawiowego $[(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$. Badania wpływu temperatury, stosunku molowego substratów, ilości katalizatora, rozpuszczalnika, a także innych katalizatorów (octan cynku, kwasy mlekowy, mrówkowy, sebacynowy, tripropyloamina), prowadzone były przy zmianie jednego parametru i ustalonych pozostałych. Zbadano również możliwości wykorzystania formaliny jako surowca.

Celem tych badań było określenie korzystnych parametrów tj. temperatury, stosunku molowego substratów i sposobu dozowania praformaldehydu, a także otrzymanie produktu o jak najmniejszej zawartości trójpierścieniowych produktów kondensacji.

Badania zrealizowano poprawnie, staranna jest również dokumentacja wyników w postaci wykresów i tabel ze szczegółowymi wynikami. Szkoda jedynie, że nie wykorzystano metod planowania eksperymentu aby ustalić optymalne warunki procesu.

W kolejnym rozdziale Doktorant przedstawił wyniki badań syntezy bisfenolu F wobec kwasu p-toluenosulfonowego jako katalizatora na instalacji technicznej, która wcześniej wykorzystywana była do syntezy bisfenolu A w PCC „Synteza” S.A.. Niejasne jest dla mnie, dlaczego katalizator ten nie był badany przez Doktoranta w warunkach laboratoryjnych, a od razu podjęto z nim próby na instalacji technicznej ze znacznym zwiększeniem skali (0.5dm^3 do 5555dm^3). Oczekiwałbym wyjaśnień ze strony Doktoranta podczas obrony w tej sprawie.

W sumie wykonano 9 szarż po około 6000kg. Surowy produkt podawany był zateżaniu i oddestylowaniu resztek fenolu z wykorzystaniem strippingu parowego. Otrzymany bisfenol F został rozpuszczony w izopropanolu zgodnie z wymaganiami potencjalnego odbiorcy Zakładów Chemicznych „Sarżyna”. Oznaczone zostały również skład i właściwości fizykochemiczne produktu. Jedynym parametrem odbiegającym od wymagań odbiorcy była barwa 7 w skali Gardena przy dopuszczalnej 3-4.

Według opinii Doktoranta zbytne zabarwienie produktu wynikało z zanieczyszczenia aparatów produktami bisfenolu A, wcześniej

otrzymywanymi w tych aparatach i korozji. Skłoniło to do podjęcia prób opracowania metod odbarwiania. Wydaje się, że bardziej racjonalne byłoby wykonanie syntez w większej skali w innej czystej aparaturze, którą ICSO dysponuje i określenie barwy produktu. Argumentem za podjęciem prób odbarwiania roztworu bisfenolu F w izopropanolu, być może była chęć wykorzystania otrzymanego produktu do prób aplikacyjnych. Liczę na uzyskanie wyjaśnień podczas obrony.

Próby odbarwiania węglami aktywnymi i ziemią okrzemkową w różnych warunkach nie dały pozytywnych rezultatów. Zastosowanie borowodoru sodu i następczy dodatek N,N-dietylohydroksyloaminy pozwolił na uzyskanie produktu o stabilnym dopuszczalnym zabarwieniu. W pracy brak jest informacji, czy zastosowane dodatki nie miały wpływu na przydatność produktu dla potencjalnego odbiorcy.

Istotnym z punktu technologicznego było opracowanie metodyki otrzymywania produktu o dogodnej formie handlowej. Zbadano możliwości granulowania i krystalizacji z wybranych rozpuszczalników.

W kolejnym etapie badań Doktorant sprawdził przydatność katalizatorów jonitowych w syntezie bisfenolu F. Pewnym mankamentem w tych badaniach jest brak opisu aparatury w jakiej prowadzone były badania. W części eksperymentalnej podano opis aparatury laboratoryjnej dla synezy wobec kwasu szczawiowego i kwasu p-toluenosulfonowego (ten ostatni katalizator nie był badany w warunkach laboratoryjnych). Doktorant opisując badania z katalizatorami jonitowymi nie podaje ilości substratów, co nie pozwala na zorientowanie się jaka była skala prowadzonych syntez. Do badań wytypowane zostały jonity różniące się właściwościami. Badano wpływ warunków reakcji na skład i wydajność bisfenolu F. Wykazano możliwość prowadzenia reakcji w układzie ciągłym ze stacjonarnym złożem katalizatora.

Sporo uwagi poświęcił Doktorant metodom wydzielania bisfenolu F z mieszaniny preakcyjnej wykorzystując w tym celu destylację próżniową i krystalizację frakcjonowaną z toluenu.

W badaniach wykonanych w Laboratorium Analizy Termicznej określono z wykorzystaniem różnicowej kalorymetrii skaningowej wpływ składu izomerów na właściwości bisfenolu F.

Mgr Napiórkowski zbadał również proces otrzymywania bisfenolu F wobec układu katalizatorów homogenicznych octan magnezu – kwas metanosulfonowy. Wykorzystanie tego układu katalitycznego pozwala w istotny sposób na zmianę izomerycznego składu produktu.

W podsumowaniu całości badań Doktorant przedstawił w pełni uzasadnione szczegółowe wnioski odpowiadające celowi i zakresowi pracy.

O ile w przypadku prac ukierunkowanych na badania naukowe istotnym miernikiem ich wartości są publikacje, tak wartość prac technologicznych oceniana jest wstępnie poprzez uzyskane patenty, a ostatecznie przez sprzedaż uzyskanych rozwiązań. Zabrakło mi w pracy doktorskiej mgr inż. Napiórkowskiego danych z tego zakresu - być może więcej informacji uzyskam podczas obrony.

Język pracy jest poprawny, staranna była również korekta, tak że ilość błędów korektorskich oraz niezbyt precyzyjnych sformułowań jest stosunkowo mała, jeśli uwzględnić, że praca liczy 154 strony. Staranna jest również szata graficzna pracy. Praca zawiera niezwykle wartościowy i obfity, wielowątkowy materiał badawczy. Wydaje się jednak, że korzystniej byłoby z niektórych mniej istotnych fragmentów zrezygnować z korzyścią dla przejrzystości materiału zawartego w pracy.

Doktorant wykazał się umiejętnością prowadzenia pracy badawczej, znajomością metod analitycznych niezbędnych w badaniu przebiegu syntezy bisfenolu F oraz w sposób poprawny sformułował wnioski na podstawie niezwykle obszernego i wartościowego materiału doświadczalnego.

Drobne uwagi krytyczne zawarte w mojej recenzji nie umniejszają mego przekonania, że praca doktorska jest wartościowa i ciekawa pod zwłaszcza pod względem aplikacyjnym.

Reasumując uważam, że przedstawiona mi do oceny rozprawa spełnia wymagania ustawowe i zwyczajowe stawiane pracom doktorskim z zakresu technologii chemicznej. Wnoszę zatem do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej o dopuszczenie Pana mgr inż. Sławomira Napiórkowskiego do dalszych etapów postępowania przewidzianego w przewodzie doktorskim.



Jan Zawadziak