



UNIwersytet
WARSAWski

Wydział Chemii



Dr hab. Paweł Oracz
Wydział Chemii UW
ul. Pasteura 1
02-093 Warszawa
poracz@chem.uw.edu.pl

Warszawa, 04.03.2024

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Patryka Sikorskiego pt. „Niewodne układy dwufazowe z solami i węglowodanami”

Praca dotyczy niewodnych układów dwufazowych ciecz-ciecz, indukowanych z niewodnych układów homogenicznych dwóch cieczy poprzez dodanie stałej substancji trzeciej, soli lub węglowodanu. Wskazywanym w podsumowaniu rozprawy, lecz nie realizowanym bezpośrednio, celem jest możliwe rozszerzenie metod ekstrakcji cieczowej na układy zawierające węglowodany.

Praca została wykonana w Katedrze Chemii Fizycznej, Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej, pod kierunkiem dra hab. inż. Tadeusza Hofmana, prof. uczelni. Profesor Hofman jest kierownikiem zespołu badawczego Laboratory of Applied Thermodynamics. W zespole od wielu lat są prowadzone badania właściwości termodynamicznych roztworów. Jednym z celów tych prac jest opracowywanie/optimalizacja procesów rozdzielania mieszanin o znaczeniu technologicznym, w tym procesów ekstrakcji (cieczowej).

Praca liczy 160 stron. Pracę rozpoczynają dwustronicowe streszczenia w języku polskim oraz w języku angielskim. Po tym następuje spis treści. Zasadniczą część pracy można podzielić na trzy części, część pierwszą – wstęp oraz obszerny przegląd aktualnego stanu badań (15 stron), część drugą – teoretyczną, liczącą 11 stron i zasadniczą część trzecią – zawierającą badania własne, liczącą 134 strony. Rozdział 5. odnosi się do błędu pomiaru, natomiast 6. zawiera jednostronicowe, zwarte podsumowanie. Następnie, na 39 stronach, mieści się 7 dodatków. Sześć obszernych dodatków zawierających różnorodne dane: bazę danych rozpuszczalności, dane eksperymentalne równowag ciecz-ciało stałe w układach dwuskładnikowych pseudohalogenek potasu - amid, dane odnośnie równowag ciecz-ciecz w układach trójskładnikowych (będących przedmiotem niniejszej dysertacji), obszerną mapę wpływu składnika trzeciego (sól lub węglowodór) na rozwarstwienie w ciekłych binarnych układach niewodnych oraz związany z tym spis z charakterystyką wykorzystanych odczynników. Siódmy dodatek (trochę więcej niż jedna strona) zawiera wyprowadzenie wzoru na niepewność ułamka molowego. Całość zamyka, zgodnie z tradycją, spis cytowanej

literatury (bibliografia) liczący 368 pozycji zawartych na 24 stronach. Praca zawiera 43 rysunki oraz 17 tabel (10 w tekście głównym i 7 obszernych tabel w dodatkach).

Pierwsza część pracy obejmuje wstęp oraz obszerny przegląd aktualnego stanu badań. Wstęp (rozdział 1.) zawiera zwięzłe uzasadnienie podjęcia pracy. Co najważniejsze rozpoczyna się od nawiązania do przemysłowych metod rozdziału substancji, w ramach których mieści się ekstrakcja cieczowa. Mamy krótkie uzasadnienie podjęcia prac z układami niewodnymi. Na zakończenie sformułowany jest cel pracy, której wyniki zawarte są w dysertacji. Całość jest jasna (choć bardzo skrótowa) i nie budzi wątpliwości.

Rozdział 2., zawiera obszerny przegląd aktualnego stanu badań. Podrozdział 2.1 dotyczy wodnych układów dwufazowych. Historycznie do ekstrakcji używane były wodne układy dwufazowe ciecz-ciecz. Układy takie są wykorzystywane w praktyce przemysłowej i laboratoryjnej po dzień dzisiejszy. Doktorant omawia natomiast wodne układy dwufazowe ciecz-ciecz, indukowane z układów homogenicznych dwóch cieczy poprzez dodanie stałej substancji trzeciej, soli lub związku organicznego. Przedstawia imponujący przegląd historyczny podkreślając etapy przełomowe. Imponujący jest zakres stosowania „klasycznych” metod, np. ekstrakcyjne wydzielanie metali lub ekstrakcja bitumenu z piasków roponośnych (temat, który po dziś dzień jest przedmiotem licznych nadziei i/lub kontrowersji).

Podrozdział 2.2 poświęcony jest analizie rozpuszczalności soli w rozpuszczalnikach niewodnych. Doktorant dokonał przeglądu literaturowych danych odnośnie rozpuszczalności kilkudziesięciu soli (metali pierwszej i drugiej grupy układu okresowego oraz amoniowych z i czterema typowymi anionami kwasów tlenowych) Powstała obszerna baza zamieszczona została w dodatku 1 (16 stron). W dalszych rozważaniach była również wykorzystywana analogiczna baza soli z anionami halogenkowymi i tiocjanianowymi opublikowana wcześniej przez K. Kosiek [83]. Ponad cztery strony poświęcone są analizie zgromadzonych danych oraz wynikającym z tej analizy praktycznym wnioskom. Wynikiem analizy, przy braku dostatecznego materiału literaturowego, była decyzja eksperymentalnego sprawdzenia, czy analogi tiocyjanianu, zawierające tlen, selen lub tellur, wykazują się równie dobrą rozpuszczalnością jak tiocyjaniany.

Trzy i pół stronicowy podrozdział 2.3 poświęcony został opisaniu specyficznego efektu jonowego prowadzącego do szeregu Hofmeistera (prostego i odwróconego), we współczesnej wersji opracowanej przez Mazziniego i Craiga. Jakość rysunku 2.3 (przedruk) pozostawia wiele do życzenia.

Druga część rozprawy to część teoretyczna, zawarta w rozdziale 3. Rozpoczyna się (bardzo skrótowym) przytoczeniem warunków równowagi termodynamicznej w układzie wieloskładnikowym i wielofazowym. Swoje uwagi na ten temat przytoczyłem poniżej (str. 5). Podrozdział 3.1 poświęcony jest opisowi równowagi ciecz-ciało stałe pod stałym ciśnieniem. Przedstawione są schematycznie układy dwuskładnikowe eutektyczne proste, bez i z tworzeniem związku międzycząsteczkowego w fazie stałej, Dla przypadku tworzenia związku międzycząsteczkowego schematy układów z topnieniem kongruentnym i niekongruentnym (z perytektką). Traktując równowagę ciecz-ciało stałe jako równowagę *quasi*-chemiczną wykorzystywany jest formalizm termodynamiczny w celu uzyskania równań opisujących tzw.

krzywe rozpuszczalności. Chciałbym zauważyć, że prostsze byłoby wykorzystanie izotermi reakcji van't Hoffa. Ponadto niezręczne jest sformułowanie „zmiana pojemności cieplnej jest równa 0” (str. 30). Założona została niezależność pojemności cieplnych od temperatury. Dla równania (3.7) brakuje definicji zmian entalpii i entropii. Dla równań (3.8) i (3.9) (czysta sól) podana definicja nie jest wystarczająca; oprócz efektu topnienia mamy solwatację (faza ciekła nie jest czysta, to roztwór A + B). Ten sam niedostatek występuje w publikacji [246].

Do opisu zależności współczynników aktywności od składu i temperatury zostały wybrane dwa równania korelacyjne z dobieranymi parametrami, równanie NRTL oraz równanie Redlicha-Kistera. Uwagi odnośnie zapisu tych równań są na str. 5.

Podrozdział 3.2 dotyczy równowag ciecz-ciecz. Trochę myląca jest końcówka pierwszego zdania – „...możliwe są dwie sytuacje.”, po czym Doktorant odnotowuje nie dwie a pięć możliwości. Na stronie 33, Doktorant omawiając zmiany w wodnych układach dwufazowych korzysta z analizy zmian entalpii i entropii układu. Mam pretensję odnośnie użycia sformułowania „spadek entropii związany z rozdziałem faz i uporządkowaniem związków”. Mam nadzieję, że jest to tylko kalka zaczerpnięta z którejś z cytowanych prac(?). Porządek-nieporządek nie mają nic wspólnego ze zmianą entropii (chyba, że tak rozumianą jak to opisał R.P. Feynman). Omówione są warunki uzyskania trójskładnikowego bezwodnego układu z luką mieszalności w fazie ciekłej indukowanej dodatkiem soli. Przedstawiono warunki równowagi chemicznej (dyfuzyjnej) w układzie ciecz-ciecz pod stałym ciśnieniem. Uzyskana równość wiążąca składy i współczynniki aktywności składników współistniejących faz pozwala na użycie równania NRTL do opisu danych eksperymentalnych w różnych temperaturach. Koniec rozdziału zawiera równania empiryczne służące do korelacji pomiędzy eksperymentalnymi wartościami stężeń układu w stałej temperaturze. Wprowadzając zależności temperaturowe do parametrów tych równań można rozszerzyć zastosowanie do danych zależnych od temperatury.

Całość tej części, na potrzeby niniejszej rozprawy, wydaje się celowa i w zupełności wystarczająca.

Trzecia część rozprawy zawiera badania własne. Poświęcony temu jest rozdział 4. Na tę część składają się badania nad rozpuszczalnością pseudohalogenków (rozdział 4.1), badania jakościowe nad niewodnymi układami dwufazowymi (4.2) oraz badania równowag ciecz-ciecz w układach trójskładnikowych zawierających jako jeden ze składników sól lub węglowodan (4.3).

Dwa pierwsze podrozdziały zawierają badania, które zostały już opublikowane w czasopiśmie; odpowiednio w Journal of Molecular Liquids oraz Fluid Phase Equilibria. Oznacza to, że stosowane metody, wyniki eksperymentalne, dyskusja wyników, wnioski, etc były już poddane krytycznej weryfikacji przynajmniej dwóch niezależnych recenzentów dla każdej publikacji.

Pierwsza publikacja (rozdział 4.1) zawiera wyniki pomiarów rozpuszczalności w 8 układach pseudohalogenek potasu – amid. Wyniki zostały opisane i zinterpretowane w oparciu o zmodyfikowane równanie Schrödera, w którym do opisu współczynników aktywności użyto empirycznego równania Redlicha-Kistera. Analiza i wnioski nie budzą żadnych zastrzeżeń.

Druga publikacja (rozdział 4.2), to badania jakościowe nad niewodnymi układami dwufazowymi. Systematycznie przebadano wpływ soli (kationów pierwszej i drugiej grupy,

plus kation amoniowy) z anionami (halogenkowymi, kwasów tlenowych azotu, siarki, węgla, mrówczanowymi i octanowymi) oraz dwóch cukrów (sacharozy i D-fruktozy) i D-sorbitolu na homogeniczne układy dwuskładnikowe rozpuszczalników niewodnych. W sumie przebadano 2557 układów trójskładnikowych. Uzyskano 311 układów z luką mieszalności ciecz-ciecz. Stanowi to realizację deklaracji ze wstępu „intencją pracy było określenie różnic we wpływie poszczególnych soli i cukrów na wywołanie rozdziału faz ciekłych”. Na wyróżnienie zasługuje zakres i konsekwencja wykonanej pracy.

Rozdział 4.3 zawiera ilościowe badania równowag ciecz-ciecz w układach trójskładnikowych zawierających jako jeden ze składników sól lub węglowodan. Tabela 4.7 zawiera zestawienie wybranych układów wraz z charakterystyką użytych odczynników. Nie zostały podane kryteria wyboru układów, można się jedynie domyślać analizując wyniki rozdziału 4.2. Zostało wybranych 9 układów, z czego trzy mierzone izotermicznie oraz 6 mierzonych w funkcji temperatury. Doktorant zamieszcza opis eksperymentu dla pomiarów izotermicznych. Wyniki (3 układy z solami) zamieszczone zostały w tabeli 7.6 (dodatek 5. z odnośnikiem do pracy [367], autorstwa Kosiek). W rozprawie jest tylko odnośnik do tabeli. Zamieszczona analiza wyników izotermicznych (wszystkie układy w 298,2 K a dwa również w 313,2 K), jak rozumiem, jest już całkowicie wynikiem pracy Doktoranta (?). Stwierdzono niewielki wpływ wzrostu temperatury (o 15 K) na uzyskane wyniki. Dane były korelowane równaniami empirycznymi zamieszczonymi na końcu rozdziału 3. Wykorzystano również równanie NRTL. Przedyskutowano sposób postępowania w celu uzyskania parametrów i najlepszego opisu danych tym równaniem. Uzyskane parametry obydwu modeli, z odpowiednimi oszacowaniami odchyleń, zamieszczono w tabelach. Uwagi odnośnie tabeli 4.8 (równania empiryczne) znajdują się na str. 5. Natomiast w tabeli 4.9 (zawierającej dobrane parametry NRTL), dla ostatniego układu pożyteczne byłoby zamiast zapisu $T \neq \text{const}$ podanie konkretnego zakresu temperatur. Na stronach 75-76 przedyskutowano kłopoty związane z wykorzystaniem równania NRTL. Zgadzam się z wnioskiem Doktoranta, iż kłopoty związane z opisem danych eksperymentalnych, w znacznej mierze, wynikają z nieadekwatności równania NRTL (z podstawową zależnością temperaturową). Było to już wielokrotnie dyskutowane przez różnych autorów. Poprawna jest również decyzja o pominięciu danych entalpii mieszania. Tym bardziej, że już parametry uzyskane z korelacji danych równowag ciecz-para niezbyt dobrze reprezentują (przewidują) odpowiadające im równowagi ciecz-ciecz. Trzeba pamiętać, że parametry NRTL są ze sobą bardzo silnie skorelowane, co dodatkowo utrudnia dobór optymalnych wartości. Punkty eksperymentalne, krzywe pochodzące z empirycznych równań korelacyjnych oraz konody (ciężki, wg Doktoranta) wyliczone z wykorzystaniem równania NRTL zostały zamieszczone na rysunkach.

W podrozdziale 4.3.3 zamieszczono opis wyników pomiarów równowag ciecz-ciecz w funkcji temperatury. Została krótko opisana użyta metoda oraz przedyskutowano trzy przypadki innego niż oczekiwany przebiegu zależności luminescencji od temperatury. Wybrano 6 układów: trzy z solami, dwa z D-fruktozą i jeden z D-sorbitolem. Wyniki pomiarów zamieszczone w tabeli 7.7 (w dodatku 6. (a nie 7. jak w tekście). Przy czym nie jest jasne, czy jedyny układ z wodą („układ porównawczy” [368]) był ponownie mierzony w ramach rozprawy, czy też wyniki są wynikami dołączonymi z pracy inżynierskiej [368].

W 4.3.4 przedyskutowano uzyskane wyniki. Z niewiadomych powodów dyskutowano układy oraz ich opis matematyczny w kolejności, mniej więcej, odwrotnej do kolejności w tabelach 4.7 i 7.7. Wykresy na rysunkach 4.23-4.25 mają opis zarówno w stopniach Celsjusza jak i Kelwinach(?). Doktorant konkluduje, że z powodu problemów obliczeniowych oraz dużych wartości odchylenia, poza układem NaBr+FA+C5-ol, zaniechał opisu równaniem NRTL. Trzeba zauważyć, że są to zupełnie innego rodzaju dane, niż te w pomiarach izotermicznych i być może wymagania stawiane przed klasycznym równaniem NRTL są zbyt wysokie. Natomiast wszystkie układy zostały opisane równaniami empirycznymi z temperaturowymi zależnościami parametrów (3.2). Parametry wraz z odchyleniami zostały zamieszczone w tabeli 4.10. Tej tabeli dotyczy zapytanie 7. zamieszczone poniżej. Z tabeli wynika ewidentnie, że również równania empiryczne, rozszerzone o złożone zależności temperaturowe parametrów, raczej słabo sobie radzą z opisem danych eksperymentalnych. We wszystkich przypadkach zaobserwowano zmniejszenie zakresu istnienia równowagi ciec-ciecz wraz ze wzrostem temperatury. Wg Doktoranta wskazuje to na możliwość istnienia górnej krytycznej temperatury mieszalności. Ze zbadanych układów można wnioskować, że układy z D-fruktozą i D-sorbitolem mają, w szerokim zakresie temperatur, równie dobre właściwości jak układy z NaBr i NaNO₃. Zbadanie tego, było jednym z zakładanych celów rozprawy.

Z obowiązku recenzenta muszę wymienić podstawowe błędy występujące w rozprawie (oraz jeden podwójny w publikacji).

1. Str. 26, wzór (3.1) (i poprzedzający tekst) – warunek równowagi mechanicznej, zapisany jako równość ciśnień we wszystkich fazach, jakkolwiek często występujący nawet w dobrych (?) podręcznikach, jest bezsensowny. Równości ciśnień powinny występować pomiędzy granicami sąsiadujących faz, a pomiędzy powierzchniami granicznymi wewnątrz faz obowiązują równania barometryczne dla każdej z faz z osobna (równania wiążące zmianę ciśnienia z gęstością ośrodka, wartością przyspieszenia ziemskiego i „wysokością”). Opisując warunki równowagi termodynamicznej, układu wieloskładnikowego i wielofazowego, należy zaznaczyć brak wpływu pól zewnętrznych na zachowanie układu, brak błon półprzepuszczalnych, etc. „Puryści” idą tak daleko, że „zaniedbują” wpływ pola grawitacyjnego (stąd ta „nieszczęсна” równość), jednakże to właśnie pole grawitacyjne powoduje separację faz (czy ktoś rozsądny powie, że ciśnienie nad metrowej wysokości warstwą wody jest równe ciśnieniu na spodzie tej warstwy?).
2. Str. 31, wzór (3.14). W drugim członie równania, przed nawiasem, w mianowniku zamiast indeksu j powinien być indeks l .
3. Str. 31, wzory (3.16) i (3.17). W drugich członach obydwu wzorów brakuje „ i ” (po znaku sumy), identyczny błąd występuje w publikacji Doktoranta [246]. Ponadto we wzorze (3.17) drugi człon ma błędny znak, powinien być minus (w publikacji – dobrze).
4. Str. 45, tabela 4.3, pierwszy wiersz nagłówka tabeli. Zapis „ $10^3 \cdot a_i$ ” zwyczajowo oznacza, że wszystkie wartości a_i zostały przed zapisem pomnożone przez 1000, a tymczasem w tabeli zostały one podzielone przez 1000. Poprawny zapis to „ $10^{-3} \cdot a_i$ ”. Czyli, podczas wykorzystywania, należy je pomnożyć przez 1000, wówczas wartości będą identyczne z publikacją (tam bez mnożnika są w kJ). Obecny zapis sugeruje wartości rzędu mJ.
5. Str. 60, drugi akapit. Omawiane są aniony a mamy „Dla kationów”.
6. Str. 74, tabela 4.8. W nagłówku tabeli mamy $\sigma(x_1)$, dla pierwszego układu mamy równanie dla x_1 , dla drugiego x_2 , a dla trzeciego w_2 (ułamek wagowy a nie molowy). Wzór na odchylenie zawiera ułamek x_1 . Pytanie jak to się wszystko ma do siebie? Sądzę,

że w równaniu dla pierwszego układu również jest ułamek x_2 , natomiast odchylenia są odpowiednio dla x_2 lub w_2 . We wzorze na odchylenie powinno być x_2 lub w_2 .

7. Str. 87, tabela 4.10. Czy dla ostatniego układu wykładniki 1 i 2 dla a_n są poprawne?
8. Str. 95, wzór (5.12). W mianowniku, drugi człon nie powinien zawierać indeksu g .
9. Str. 135, wzory (7.3) i (7.4). Zamiast zmiennej n występuje m .

Chciałbym, na korzyść Doktoranta, zaznaczyć, że prawdopodobnie pozycje 1-3, 5, 7-9 to tylko „wypadki przy pracy” nad tekstem. Nie wątpię, że używane procedury obliczeniowe, dla równań NRTL i Redlicha-Kistera, były poprawne. Były przecież wykorzystywane od lat w zespole. Pomijam inne, mniej istotne, lub drobne usterki.

W rozprawie oraz publikacji [246] opisana jest metoda poszukiwania optymalnej liczby parametrów równania Redlicha-Kistera. Stosowano sukcesywną aproksymację danych równaniem ze wzrastającą liczbą parametrów do momentu uzyskania zadowalająco niskiej zmiany odchylenia standardowego. Jest to metoda często stosowana, lecz statystycznie słabo uzasadniona. Równanie RK jest bliskie ortogonalnemu i to w znacznej mierze uzasadnia powyższe postępowanie. Jednakże dla układów o silnych, asymetrycznych odchyleniach od doskonałości takie postępowanie nie jest właściwe. W takim przypadku nie wszystkie kolejne parametry muszą być istotne (ze statystycznego punktu widzenia) i człony zawierające te parametry powinny być opuszczone. Poprawne postępowanie to zastosowanie analizy błędu parametrów z wykorzystaniem macierzy kowariancyjnej (wymaga to, niestety, rozbudowania procedury obliczeniowej). Dla przykładu, sądzę, że parametr $n=3$ dla układu KSeCN + NMF jest nieistotny. Być może to jest przyczyną „falowania” krzywej na wykresie 4.7. Również niczym nie uzasadnione, poza zwyczajem, jest podawanie parametrów z dokładnością do pięciu miejsc znaczących. Ponownie pomocną byłaby wspomniana analiza błędu parametrów. Ponadto ani w rozprawie ani w publikacji [246] nie jest wymieniona stosowana metoda numeryczna.

Lecz to są tylko moje uwagi, co prawda krytyczne, ale nie wpływające na ocenę rozprawy.

Mam jeszcze uwagi językowe. Nie podoba mi się drybox – komora sucha, które to określenie, jak sprawdzałem, powoli zdomawia się w języku polskim. Po drugie, entalpia swobodna – IUPAC już od dawna rekomenduje użycie terminu energia Gibbsa (patrz IUPAC Gold Book). Poza jednym miejscem (str. 33), w pracy wszędzie jest używane to przestarzałe określenie.

W części teoretycznej, przy opisie równowag ciecz-ciało stałe, w jednym zdaniu występuje określenie, „związek międzycząsteczkowy”, w następnym „kompleks”, a nieco poniżej „solwat”. W następnych częściach pracy używane jest jedynie określenie „solwat”. Do solwatu jest dopasowana symbolika na rys. 3.2 i 3.3 oraz w tabelach 4.3 i 4.4; uważam to za w pełni uzasadnione.

Ponadto w pracy występują bardzo liczne „potknięcia” (nazwijmy je) stylistyczne. Powoduje to, iż miejscami nie czyta się jej zbyt dobrze.

Przeprowadzone w rozprawie badania miały charakter badań podstawowych. Praca zawiera znaczną ilość nowych, oryginalnych (mierzonych po raz pierwszy) danych eksperymentalnych. Zmierzono równowagi ciecz-ciało stałe w ośmiu układach dwuskładnikowych pseudohalogenek potasu – amid, równowagi ciecz-ciecz w 6 układach trójskładnikowych dwóch rozpuszczalników niewodnych (jeden układ zawiera wodę) z czynnikiem indukującym rozdział faz – solą (NaBr, KNO₃) lub organiką (D-fruktoza, D-sorbitol) w szerokim zakresie temperatur i ze znaczącą liczbą punktów eksperymentalnych, około 100 punktów na jeden układ. Ponadto zbadano wpływ soli (kationów pierwszej i drugiej grupy, plus kation amoniowy) z anionami (halogenkowymi, kwasów tlenowych azotu,

siarki, węgla, mrówczanowymi i octanowymi) oraz dwóch cukrów (sacharozy i D-fruktozy) i D-sorbitolu na homogeniczne układy dwuskładnikowe rozpuszczalników niewodnych. W sumie przebadano 2557 układów trójskładnikowych. Wszystko wskazuje na to, że uzyskane wyniki są rzetelne. Wszystkie powyższe wyniki eksperymentalne stanowią wartość samą w sobie wzbogacając naszą wiedzę ogólną. Doktorant wypełnił założone pierwotnie cele. Stwierdził iż „tworzenie niewodnych układów dwufazowych jest równie powszechne co formowanie się wodnych układów dwufazowych”. Potwierdził to rozległymi badaniami eksperymentalnymi. Do badań zostały, zamiast soli, wykorzystane również cukry i cukrol. Eksperymentalnie potwierdził potencjalną użyteczność takich układów. Wykazano, że układy takie mogą konkurować z układami zawierającymi sól.

Jakkolwiek praca ma walor badań podstawowych, jednakże uzyskane wyniki oraz przeprowadzone w rozprawie analizy być może pozwolą w przyszłości na zaproponowanie pewnych rozwiązań praktycznych. Rozwiązań, które mogłyby być zapowiedzią przyszłych zastosowań w procesach ekstrakcyjnych dla przemysłowo ważnych mieszanin – co ważne, mieszanin które „boją się „zielonej” wody”.

Praca jest celowa i logiczna, chociaż można odnieść wrażenie, że sam Doktorant „starał się to nieco ukryć”.

W rozprawie wykorzystane zostały dwie publikacje; publikacja w *Fluid Phase Equilibria* ma IF równy 2,6, natomiast w *J. Mol. Liq.* – 6 (obydwie wartości IF cytowane za bieżącą stroną ScienceDirect). Biorąc pod uwagę oświadczenia wkładów autorskich (CRediT) oraz fakt iż w obydwu publikacjach Doktorant jest autorem korespondującym należy wnosić o wiodącym wkładzie w obydwie prace. Potwierdzone to jest dodatkowymi (znacznie obszerniejszymi) oświadczeniami Doktoranta przesłanymi łącznie z rozprawą.

W sumie Doktorant ma w swoim dorobku 7 publikacji. Wszystkie prace zostały opublikowane w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym (z tzw. „listy filadelfijskiej”, z wysokim Impact Factorem). Sumaryczny IF tych prac wynosi 30.

W związku z powyższym uważam, że przedstawiona do recenzji praca mgr. inż. Patryka Sikorskiego spełnia ustawowe (artykuł 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku „*Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce*” (Dz.U. 2023, poz. 724 z późniejszymi zm.) i zwyczajowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Paweł Oracz