



Politechnika
Wroclawska

Politechnika Wroclawska
Wydział Chemiczny

Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

<https://wch.pwr.edu.pl>

Wrocław, 16. 11. 2024

Prof. dr hab. inż. Kazimiera A. Wilk
Katedra Inżynierii i Technologii Procesów Chemicznych
e-mail: kazimiera.wilk@pwr.wroc.pl

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Edyty Monasterskiej
pt. *Opracowanie innowacyjnych technologii otrzymywania produktów
na bazie aldehydu izomasłowego***

Promotor pracy: prof. dr hab. inż. Anna Chrobok
Promotor pomocniczy: dr inż. Agnieszka Siewniak
Opiekun przemysłowy: dr Ewa Pankalla

OCENA MERYTORYCZNA

Projektowanie, wytwarzanie i ocena w warunkach zarówno laboratoryjnych, jak i rzeczywistych nowych systemów katalitycznych wpisuje się w aktualne trendy badawcze wielu renomowanych zespołów na świecie. Ponadto szczególnym wyzwaniem w odniesieniu do procesów katalitycznych od szeregu dekad cieszy się idea zagospodarowania strumieni procesów ubocznych. Trend ten jest jednym z kierunków rozwojowych w Grupie Azoty Zakłady Azotowe Kędzierzyn (Grupie Azoty ZAK) S.A. wchodzącej w skład koncernu Grupa Azoty. Oprócz wytwarzania nawozów azotowych Spółka specjalizuje się w produkcji alkoholi OXO, aldehydów oraz plastyfikatorów i jest jedynym producentem produktów OXO w Polsce i czołowym w UE. Posiada instalację OXO, jedną z najbardziej zaawansowanych technologicznie w regionie. Aldehyd izomasłowy, produkt o niskiej wartości handlowej i o niewielkim potencjale aplikacyjnym, stanowi w Kędzierzynie około 10% wytwarzanych aldehydów masłowych - głównych półproduktów syntezy OXO na bazie propylenu. Wykorzystanie aldehydu izomasłowego do wytwarzania nowych wysoko przetworzonych produktów jest zgodne ze strategią Grupy Azoty ZAK S.A. na najbliższą dekadę i może doprowadzić do poszerzenia jej oferty produktowej oraz usprawnienia efektywności ekonomicznej wytwórni OXO. Aktualnie producenci sektora chemicznego wykorzystują go do wytwarzania glikolu neopentyłowego (2,2-dimetylo-1,3-propanodiol, NPG), który jest cennym produktem handlowym, a pozostałą część przerabia się na alkohol izobutyłowy, który aktualnie

niestety nie ma zadowalającego popytu. Produktem przejściowym w syntezie NPG jest aldehyd hydroksypiwalowy (AHP), na który aktualnie jest zapotrzebowanie albo na obrót handlowy, albo jako półprodukt do dalszego przetwarzania. NPG daje szereg możliwości wydłużania łańcuchów produktowych w Spółce, gdyż można z niego wyprodukować nowe produkty specjalistyczne typu estrów NBP, o podwyższonej wartości rynkowej.

Tematyka pracy doktorskiej mgr inż. Edyty Monasterskiej, dotycząca badań nad opracowaniem w skali laboratoryjnej i wielkolaboratoryjnej nowych katalizatorów do efektywnej syntezy aldehydu hydroksypiwalowego i estrów glikolu neopentylowego, dokładnie wpisuje się w wyżej zasygnalizowany obszar aktywności badawczej. Recenzowana praca o charakterze jawnym i tajnym została wykonana w ramach programu „Doktorat wdrożeniowy” (MEiN) w celu poszerzenia oferty produktów komercyjnych w Grupie Azoty ZAK S.A. Autorka wykonała swoją pracę w Katedrze Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej a jej promotorem była prof. dr hab. inż. Anna Chrobok, znana i ceniona specjalistka w projektowaniu innowacyjnych katalizatorów o dużej zarówno wartości wdrożeniowej, jak i wymaganiach środowiskowych. Promotorem pomocniczym była dr inż. Agnieszka Siewniak (PŚI), zaś opiekunem przemysłowym - dr Ewa Pankalla z Grupy Azoty ZAK S.A. Doktorantka w dorobku ma 3 artykuły w czasopismach z listy JCR i jedno zgłoszenie patentowe z zakresu doktoratu. Brała udział w dwóch projektach NCBiR Program Operacyjny Inteligentny Rozwój 2014-2020.

OPINIA MERYTORYCZNA

Materia treściowa rozprawy obejmuje 115 stron i jej zamysł kompozycyjny składa się z tradycyjnego wstępu teoretycznego, omówienia wyników badań, części doświadczalnej i podsumowującej. Całość jest dobrze omówiona proceduralnie i zinterpretowana na gruncie doniesień literaturowych i patentowych. W części teoretycznej pracy Autorka w sposób kompetentny dokonała opisu zagadnień, związanych ze stanem wiedzy na temat zarówno metod syntezy aldehydu hydroksypiwalowego (AHP) i glikolu neopentylowego (NPG), jak i zastosowania cieczy jonowych w reakcjach estryfikacji. W części badań własnych Doktorantka podjęła się dobrze zaplanowanych zadań wieloetapowych, obejmujących opis zaproponowanych technologii jak w tytule. Głównym ich celem było opracowanie nowych, tanich, łatwo dostępnych, ekologicznie bezpiecznych i efektywnych układów katalitycznych do otrzymywania AHP oraz estrów NPG. Badania prowadzono w dwóch obszarach: (i) zastosowanie katalizatorów przeniesienia międzyfazowego w reakcji kondensacji krzyżowej aldehydu izomasłowego i formaldehydu w celu otrzymania AHP; (ii) zastosowanie kwasowych cieczy jonowych jako katalizatorów w procesie produkcji estrów NPG.

Zaproponowane przez Autorkę podejście badawcze ma cechy aplikacyjności i oryginalności. W tym kontekście trafność podjętej problematyki badawczej nie wzbudza żadnych zastrzeżeń.

W mojej ocenie szczególnymi atutami pracy mgr inż. Edyty Monasterskiej są następujące wyróżniki:

1. Osiągnięcia Autorki są cenne z zakresu innowacyjnych technologii otrzymywania produktów na bazie aldehydu izomasłowego. Stwierdzam równocześnie, że założenia badawcze są w pracy przedstawione w sposób kompetentny i zgodny z aktualnymi trendami naukowo-badawczymi.
2. Doktorantka w swoich eksperymentach stosowała prawidłową metodologię badawczą. Procedury analityczne i optymalizacyjne procesu są wybrane prawidłowo i zgodnie z aktualną wiedzą technologiczną.
3. W opisanych badaniach podstawowych procesu krzyżowej kondensacji aldehydu izomasłowego z formaldehydem jako katalizatorem przeniesienia międzyfazowego (PT), zastosowano poli(glikol etylenowy) o masie cząsteczkowej 600g/mol, immobilizowany na nośniku polimerowym (tutaj: polistyren usieciowany diwinylobenzem (1%)). Dla ww. reakcji określono wpływ wybranych parametrów kontrolnych na przebieg procesu otrzymywania AHP, takich jak: ilość katalizatora, temperatura, stężenia zasady, stosunek molowy substratów. W wyniku przeprowadzonych eksperymentów udowodniono, że immobilizowany katalizator PT po 5 cyklach nie wykazuje zauważalnego spadku aktywności w procesie. Katalizator ten można z sukcesem zawrócić do procesu i za pomocą procesu filtracji - oddzielić od produktów reakcji. Jest to część jawna recenzowanej pracy doktorskiej.
4. W odniesieniu do części tajnej należałoby przywołać serię badań nad zastosowaniem w reakcji aldolowej poli(glikolu etylenowego) jako katalizatora PT, który to proces został przeskalowany z sukcesem do warunków wielkolaboratoryjnych (10l). Wstępne założenia technologiczne tego procesu objęły charakterystykę surowców, materiałów pomocniczych, zaproponowanie schematu ideowego procesu, bilansu masowego - adekwatnego do planów uzyskania 1000kg produktu. Niewątpliwie wnioski mogą być przydatne dla Grupy Azoty ZAK S.A.
5. Za najcenniejsze osiągnięcie Doktorantki uznaję, zakres części tajnej, przeprowadzone badania procesu estryfikacji NPG z kwasem 2-etyloheksanowym w obecności wyselekcjonowanych kwasowych cieczy jonowych, dzięki którym proces może być prowadzony w łagodniejszych warunkach z dużą wydajnością i selektywnością, w sposób energooszczędny. Dla procesu estryfikacji Doktorantka określiła wpływ wybranych parametrów kontrolnych na przebieg procesu, takich jak: ilość i rodzaj katalizatora, stosunek molowy reagentów, temperatura. Opracowała też metodykę oczyszczania produktu głównego. Dla ww. procesu estryfikacji Doktorantka opisała

szczegółowo założenia technologiczne procesu estryfikacji uwzględniając reagenty i produkty, substancje pomocnicze, media energetyczne, odpady, opis procesu technologicznego, schemat ideowy ukazujący wszystkie procesy i operacje jednostkowe, kontrola parametrów technologicznych (automatyzacja procesu) i bilans masowy przy założeniu otrzymania 1000kg produktu. Wyniki tych badań mogą być wykorzystane przez Grupę Azoty ZAK S.A.

6. Niezwykle istotny materiał (desygnowany tylko dla Grupy Azoty ZAK S.A., część tajna) stanowi raport rynkowy dla glikolu neopentylowego i jego estrów. Zapotrzebowanie na te produkty wpłynie równocześnie na popyt AHP.

Porównując cel i założenia pracy z podsumowaniem jej wyników, mogę z przekonaniem stwierdzić, że program badań został całkowicie zrealizowany. Dysertacja została zredagowana starannie i nie zauważyłam znaczących błędów stylistycznych czy gramatycznych. Sposób zaplanowania eksperymentów i wykonania badań świadczą o kompetencjach badawczych Doktorantki i są dowodem na umiejętność pracy w przemyśle. Praca ma charakter osiągnięcia technologicznego, potencjalnie istotnego dla Grupy Azoty ZAK S.A.

Z obowiązku recenzenta pragnę zwrócić uwagę na pewne istotne wątki w pracy, które warto mieć na uwadze. Poniżej wykaz pytań (*stricte* o charakterze dyskusyjnym), wobec których spodziewam się ustosunkowania przez Doktorantkę w trakcie obrony:

- Co jest ważniejsze w badanych procesach – aktywność czy selektywność katalizatora?
- Jakie ma znaczenie proces oczyszczania produktu w zależności od doboru katalizatora?
- Czy w oparciu o uzyskane wyniki można opracować zbiór wytycznych, tj., materiału w rodzaju algorytmów postępowania, umożliwiających końcowy etap wdrożenia katalizatora? Jakie dodatkowe badania/prace są niezbędne w tym obszarze?

WNIOSEK KOŃCOWY

W podsumowaniu stwierdzam, że praca doktorska mgr inż. Edyty Monasterskiej całkowicie spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim (w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2017 r. poz. 1789) oraz art. 179 ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 30 sierpnia 2018 r. poz. 1669) i wnoszę do Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna na Politechnice Śląskiej o dopuszczenie Kandydatki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

