



## POLITECHNIKA POZNAŃSKA

dr hab. inż. Jakub Zdarta, prof. PP  
Wydział Technologii Chemicznej  
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej  
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań  
tel. +48 61 665 3720, fax +48 61 665 3649  
e-mail: Jakub.Zdarta@put.poznan.pl



Poznań, 27.11.2024r.

RECENZJA *J.*

rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Edyty Monasterskiej

pt.: „Opracowanie innowacyjnych technologii otrzymywania  
produktów na bazie aldehydu izomasłowego”

opracowana na zlecenie Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna, zgodnie z decyzją Rady  
Dyscypliny Inżynieria Chemiczna z dnia 16 października 2024r.

Rozprawa doktorska mgr inż. Edyty Monasterskiej to praca przygotowana w ramach programu „Doktorat wdrożeniowy”, która została zrealizowana wspólnie w Katedrze Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej, pod kierunkiem Prof. dr hab. inż. Anny Chrobok oraz przy współpracy dr inż. Agnieszki Siewniak oraz w Centrum Badawczo-Rozwojowym Grupy Azoty ZAK S.A. pod opieką dr Ewy Pankalli. Zakres prezentowanej pracy w ogólnym zarysie dotyczy opracowania nowatorskich metod oraz przetestowania nowej grupy katalizatorów w procesach syntezy aldehydu hydroksypivalowego oraz jego dalszej konwersji do związków o wysokim potencjale użytkowym, a także oceny wpływu poszczególnych parametrów na efektywność realizowanych przemian.

Tematyka badań podjęta w rozprawie doktorskiej przez mgr inż. Edytę Monasterską jest niezwykle aktualna z naukowego, ale przede wszystkim z praktycznego punktu widzenia, a prace związane z wykorzystaniem aldehydu masłowego jako platformy do syntezy/wytwarzania innych związków są przedmiotem badań wielu renomowanych ośrodków naukowych na całym świecie, jak i wzbudzają duże zainteresowanie przemysłu. Aldehyd masłowy jest bowiem głównym produktem syntezy oxo i może powstawać w różnych formach, na co decydujący wpływ ma rodzaj zastosowanego katalizatora oraz warunki reakcji. Aldehyd masłowy, a w szczególności aldehyd izomasłowy, który jest produktem o niskiej wartości handlowej i posiadającym mniejszy potencjał aplikacyjny niż aldehyd n-masłowy może być jednak efektywnie konwertowany do wysoko przetworzonych produktów o wartości

rynkowej, co może znacząco poprawić efektywność ekonomiczną wytwórni oxo, a także może przełożyć się na wydłużenie łańcucha produktowego oraz portfolio produktowe danego producenta.

Aldehydy masłowe mogą być konwertowane do wielu związków, dla których ograniczeni stanowi właściwie tylko zapotrzebowanie rynkowe oraz możliwości produkcyjne danej firmy. Jednak ze względu na fakt, że wysokiej jakości materiały polimerowe wykorzystywane są w różnych gałęziach przemysłu, szczególnym zainteresowaniem cieszy się aldehyd hydroksypiwalowy oraz dalsze sposoby jego konwersji np. do glikolu neopentylowego, pochodnych kwasu hydroksypiwalowego czy np. sprioglikolu. Związki te ze względu na swoje właściwości oraz budowę strukturalną oraz obecność różnych grup funkcyjnych służą głównie do wytwarzania żywic poliestrowych i epoksydowych oraz poliuretanów, a sam glikol neopentylowy stosowany jest również do produkcji plastyfikatorów i preparatów kosmetycznych. Dotychczasowe osiągnięcia naukowe związane z badaniami tych reakcji jasno wskazują, że ich finalna wydajność jest uwarunkowana wieloma zmiennymi, takimi jak stosunek molowy substratów, temperatura procesu, sposób odprowadzania ciepła, czy szybkość mieszania. Jednak kluczowy aspekt stanowi dobór odpowiedniego katalizatora. W konwersji aldehydu masłowego do aldehydu hydroksypiwalowego historycznie stosowany był szereg katalizatorów począwszy od zasad nieorganicznych aż po różnego rodzaju katalizatory heterogeniczne, a w ostatnich latach szczególną popularnością cieszy się kataliza przeniesienia międzyfazowego oparta o różne systemy. Trwają jednak nadal zaawansowane prace nad opracowaniem nowych, przyjaznych dla środowiska biokatalizatorów dla procesów syntezy aldehydu hydroksypiwalowego oraz jego dalszej konwersji, co jasno wskazuje, że wielkoskalowa produkcja tych związków ciągle nie jest procesem efektywnym, zrównoważonym oraz ekonomicznie opłacalnym.

W ten nurt badawczy doskonale wpisuje się tematyka rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Edyty Monasterskiej, co jednoznacznie wskazuje na jej istotność i aktualność, a także na znaczny potencjał aplikacyjny proponowanych w pracy rozwiązań. Celem badań realizowanych w ramach pracy było opracowanie metody otrzymywania aldehydu hydroksypiwalowego w reakcji kondensacji krzyżowej aldehydu izomasłowego i formaldehydu wobec różnych biokatalizatorów, analiza przebiegu tych reakcji, jak i opracowanie metody syntezy bis(2-etyloheksanianu) glikolu neopentylowego w procesie estryfikacji glikolu neopentylowego z kwasem 2-etyloheksanowym wobec cieczy jonowych jako katalizatorów. Z wykorzystaniem różnych technik badawczych przeanalizowano wpływ poszczególnych zmiennych na ich finalną wydajność. W szczególności wykonano:

- zaawansowaną analizę procesu syntezy aldehydu hydroksypiwalowego z oceną wpływu zmiennych warunków procesowych na efektywność procesu pod kątem jego optymalizacji. W pracach w tym etapie szczególny nacisk położono na dobór katalizatora, jak i zwiększenie skali procesu,

- prace nad opracowaniem metody otrzymywania estru bis(2-etyloheksanianu) glikolu neopentylowego z wykorzystaniem glikolu neopentylowego oraz kwasu 2-etyloheksanowego (2-EHA) jako substratów z wykorzystaniem nowatorskich katalizatorów.

Prowadzone procesy zostały zrealizowane w szerokim spektrum zmiennych warunków procesowych, a jednym z pobocznych celów pracy była optymalizacja realizowanych syntez pod kątem ich transferu do większej skali. W badaniach Autorka wykorzystwała konieczne spektrum technik analitycznych do oceny wykonanych procesów, jak i opisała wstępne założenia technologiczne procesów kondensacji aldolowej, jak i reakcji estryfikacji z uwzględnieniem także bilansu masowego.

Ze względu na fakt, że recenzowana rozprawa powstała w trybie niejawnym, zgodnie z wymogami ustawowymi w części jawnej recenzji znajduje się opinia o badaniach nie objętych tajemnicą, z kolei recenzją obejmującą opinię nt. wszystkich wyników badań jest recenzją niejawną.

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Edyty Monasterskiej liczy 115 stron, jest napisana w języku polskim i została zilustrowana 24 rysunkami 20 wykresami, oraz 9 tabelami. Przedkładana dysertacja przygotowana jest w klasycznym układzie i podzielona jest na 7 części, z czego najważniejsze rozdziały to: wstęp i cel pracy (3 strony), część literaturowa (31 stron), część eksperymentalna (10 stron), omówienie wyników badań (53 strony), podsumowanie i wnioski (3 strony). Całość pracy zwieńczona jest dorobkiem naukowym Doktorantki oraz spisem literatury obejmującym 105 pozycji, które w zdecydowanej większości zostały opublikowane w ostatnich 10 latach. Cytowana literatura jest bogata i zróżnicowana,, jak i dobrana w odpowiedni sposób, aby cytowane przekłady właściwie ilustrowały poruszane w pracy zagadnienia.

Zaprezentowany w pracy przegląd literatury obejmuje 31 stron i został podzielony na 2 główne rozdziały dotyczące aldehydu hydroksypivalowego oraz estrów na bazie glikolu neopentylowego i kilka podrozdziałów, w których Autorka w sposób syntetyczny przedstawia zagadnienia związane z tematyką przedstawionej pracy. W pracy zdefiniowano i opisano podstawowe informacje i właściwości aldehydu hydroksypivalowego, jak i zaprezentowano przegląd literaturowy metody syntezy tegoż aldehydu. W dalszych częściach wstępu teoretycznego Doktorantka przybliżyła zagadnienia związane z wykorzystaniem katalizatorów przeniesienia międzyfazowego w syntezie aldehydu hydroksypivalowego właściwie wprowadzając czytelnika w zagadnienia katalizy międzyfazowej, jak i wskazując przykłady takich katalizatorów. W drugiej części pracy mgr inż. Edyta Monasterska przybliżyła zagadnienia związane z estrami na bazie glikolu neopentylowego ze szczegółowym opisem metod syntezy oraz potencjału cieczy jonowych jako katalizatorów w reakcji estryfikacji. Ciekawe są w szczególności fragmenty zawierające przegląd literaturowy nt. stosowania różnych technik i katalizatorów w syntezie poszczególnych związków, jak i przykłady obrazujące wykorzystanie tych materiałów w reakcjach rzeczywistych. Część literaturowa jest interesująca, a opisane tematy są trafnie

dobrane. W tej części pracy pewien niedosyt budzi jednak dość ograniczona dyskusja zaprezentowanych przykładów literaturowych. W tego typu przeglądzie literatury dobrze zawsze dokonać krytycznego spojrzenia i wyrazić własną opinię.

W najobszerniejszej części pracy – „omówienie wyników badań” – Doktorantka czytelnie przedstawia, jak i omawia oraz interpretuje uzyskane wyniki badań. Część ta przygotowana jest w sposób przejrzysty i dobrze zorganizowany (kolejne etapy prac stanowią swoiste wprowadzenie do dalszych badań) i obejmuje 3 główne zagadnienia, zgodne z celami pracy:

- syntezę aldehydu hydroksypivalowego wraz ze zwiększeniem skali,
- badania nad procesem syntezy estru bis(2-etyloheksanianu) glikolu neopentylowego wraz z doбором katalizatora,
- analizę rynku glikolu neopentylowego oraz jego estrów.

W pierwszym etapie prac wykonano badania związane z wykorzystaniem poli(glikoli etylenowych) jako katalizatorów przeniesienia fazowego w kondensacji aldolowej aldehydu izomasłowego z formaldehydem. Na odnotowanie zasługuje fakt przeprowadzenia procesu immobilizacji katalizatora PT na nośniku polimerowym co przełożyło się na poprawę aktywności katalizatora w trakcie wielokrotnego zastosowania w reakcji kondensacji aldolowej. Uzyskane dane wskazały także, że kluczowy jest dobór odpowiedniej ilości systemu po immobilizacji.

Po opracowaniu skutecznej metody wytwarzania aldehydu hydroksypivalinowego, w kolejnym etapie prac Doktorantka opracowała metodę otrzymywania estru bis(2-etyloheksanianu) glikolu neopentylowego z wykorzystaniem glikolu neopentylowego oraz kwasu 2-etyloheksanowego. W pracach tych główne wyzwania stanowiła opracowanie i zastosowanie efektywnych i stabilnych katalizatorów. W celu rozwiązania tego problemu Doktorantka jako rozwiązanie zaproponowała użycie protycznych cieczy jonowych. Należy tutaj zaznaczyć, że katalizatory stosowane przemysłowo do procesów estryfikacji wymagają zwykle stosowania wysokich temperatur, stąd ciecze jonowe są pod tym względem konkurencyjne i wpływają na energooszczędność procesu. W ramach tej części badań określono wpływ warunków prowadzenia reakcji, w tym zdefiniowano optymalną ilość katalizatora, temperaturę oraz stosunek molowy substratów. Próba transferu opracowanych rozwiązań do większej skali wymaga także zaproponowania efektywnych metod oczyszczania finalnych produktów. Wdrożeniowy charakter prowadzonych badań powoduje także, że istotne jest opracowanie wstępnych założeń projektu procesowego dla opracowanej reakcji. W tym celu mgr inż. Edyta Monasterska dokonuje szczegółowego opisu stosowanych surowców, jak i aparatury, a także prezentuje schemat ideowy procesu. W części związanej z potencjalnymi testami reakcji estryfikacji w większej skali za szczególnie istotny uznaje opis procesu technologicznego oraz wskazanie krytycznych parametrów, które wymagają szczególnej kontroli.

Zwieńczenie pracy stanowi analiza rynku glikolu neopentylowego oraz analiza rynku estrów na bazie glikolu neopentylowego, która została dokonana w oparciu o raporty opracowane na wyłączny użytek Grupy Azoty ZAK S.A., jak i również wewnętrzne analizy oraz dokumentację. Za wartościowe w tej części uważam globalne spojrzenie na analizowane zagadnienie, jak i wskazanie przyszłych trendów w zakresie produkcji i dystrybucji obu związków, oraz wykazania szybkości wzrostu ich rynku.

Czwartą w kolejności część pracy stanowi „część eksperymentalna”, w której Autorka przedstawiła opis stosowanej metodyki badawczej z uwzględnieniem opisu metod syntezy wykorzystywanych związków materiałów krzemionkowych, jak i sprecyzowaniem zmiennych warunków reakcyjnych stosowanych w poszczególnych procesach. W sposób wyczerpujący, umożliwiając powtórzenie eksperymentów, przybliżono też opis konstrukcji reaktorów oraz przemian w nich prowadzonych. W tej części brakuje jasnych informacji nt. ilości powtórzeń eksperymentów oraz błędu pomiarowego.

W kontekście omówionych wyżej osiągnięć chciałbym podkreślić, że recenzowana praca traktuje nie tylko o skutecznej metodach syntezy związków organicznych, ale także stanowi pogłębione studium nad możliwościami wykorzystania alternatywnych katalizatorów w tych procesach. Przedstawiony materiał, zarówno teoretyczny, jak i doświadczalny jest bogaty i pozwala kompleksowo spojrzeć na analizowane zagadnienia. Postawione cele badawcze zostały zrealizowane, a uzyskane zależności wnoszą istotny element nowości naukowej, a zrealizowane prace odznaczają się nie tylko oryginalnością, ale także znacznym potencjałem użytkowym. Do najważniejszych osiągnięć rozprawy zaliczam:

- opracowanie metody otrzymywania aldehydu hydroksypivalowego w reakcji kondensacji krzyżowej aldehydu izomasłowego i formaldehydu wobec poli(glikolu etylenowego) jako katalizatora PT, zarówno wolnego, jak i immobilizowanego,
- opracowanie metody otrzymywania bis(2-etyloheksanianu) glikolu neopentylowego w procesie estryfikacji glikolu neopentylowego z kwasem 2-etyloheksanowym wobec protycznych kwasowych cieczy jonowych jako katalizatorów,
- zdefiniowanie warunków i przeniesienie procesu kondensacji aldolowej do skali ćwierć-technicznej.

Obowiązkiem recenzenta jest także wskazanie pewnych niedokładności, nieścisłości, bądź nieprecyzyjnych sformułowań oraz ocena merytoryczna, która ma wskazać pewne niejasności czy sugestie. Chciałbym podkreślić, że praca jest napisana starannie, poprawnie językowo i stylistycznie, wyróżnia się ponadto estetyczną i dopracowaną szatą graficzną. Mam jednak kilka uwag i pytań, które nasunęły mi się w trakcie lektury pracy, i które stawiam w celu doprecyzowania pewnych fragmentów:



- Autorka nie ustrzegła się błędów językowych, stylistycznych i edytorskich w pracy. Choć trudno mówić, by utrudniały one odbiór pracy to dobrą praktyką jest doszlifowanie pracy przed jej ostateczną publikacją.
- Jaka jest czystość aldehydu izomasłowego z grupy Azoty stosowanego w kondensacji aldolowej?
- Dlaczego nie testowano jeszcze większego nadmiaru IMA podczas reakcji syntezy?
- Prosiłbym o dyskusję jak procedura odzysku i odmycia katalizatora PT różnymi rozpuszczalnikami odnosi się do zasad zielonej chemii.
- Tabela 5. Czy Doktorantka analizowała przebieg reakcji w reaktorach o różnej skali, ale w tych samych warunkach mieszania i kontroli temperatury? Zmiana szybkości mieszania może mieć wpływ na selektywność procesu.
- Strona 61. Doktorantka wskazuje, że kluczowa dla przebiegu procesu jest temperatura. Prośba o dyskusję jak lepiej kontrolować ten parametr w skali technicznej.
- Czy planowane jest zwiększenie skali produkcji estru NPG?
- Na widmach NMR warto dodać struktury związków i przypisać sygnały, co ułatwia ich odbiór i interpretację.
- Dlaczego w pracy konwersja/selektywność traktowane są jako tożsame? De facto są to dwa zupełnie różne terminy, które są tożsame tylko w szczególnych wypadkach. Proszę o komentarz.
- W pracy brakuje nieco szerszej dyskusji i porównania uzyskanych wyników z rezultatami wcześniejszych prac i/lub prowadzonych procesów technologicznych. To pozwoliłoby na wykazania przewag opracowanych rozwiązań.

Na koniec należy podkreślić, że Doktorantka wykazuje się także ponadprzeciętnym, jak na doktoraty wdrożeniowe, dorobkiem naukowym. Doktorantka jest współautorką 3 opublikowanych artykułów naukowych w czasopismach międzynarodowych (2) oraz krajowych (1), a także współautorką 4 zgłoszeń patentowych. Autorka jest także współautorką jednego wystąpienia konferencyjnego. Na szczególne podkreślenie zasługuje udział Doktorantki, jako wykonawcy, w 2 projektach finansowanych przez NCBiR.

Recenzowana rozprawa reprezentuje bardzo dobry poziom naukowy oraz znaczny aspekt aplikacyjny, zawiera elementy nowości naukowej, a wymienione powyżej uwagi polemiczne i pytania nie umniejszają wysokiej oceny recenzowanej pracy. Doktorantka uzyskała szereg ciekawych rezultatów, które zostały już opublikowane i/lub są podstawą patentów. Na uwagę w szczególności zasługuje szeroki zakres zrealizowanej pracy doświadczalnej. Pani mgr inż. Edyta Monasterska wykazała się zdolnością prowadzenia studiów literaturowych, opracowania własnych metod służących do rozwiązania

postawionego problemu i krytycznej oceny faktów, interpretacji wyników badań oraz formułowania wniosków.

Na podstawie oceny rozprawy doktorskiej autorstwa Pani mgr inż. Edyty Monasterskiej zatytułowanej „Opracowanie innowacyjnych technologii otrzymywania produktów na bazie aldehydu izomasłowego” oraz zawartej w dysertacji aktywności naukowej jednoznacznie stwierdzam, że recenzowana rozprawa spełnia wszystkie wymogi ustawowe i zwyczajowe stawiane rozprawom doktorskim. Wniosuję zatem do Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Śląskiej o przyjęcie pracy i przeprowadzenie dalszych etapów przewodu doktorskiego.

