

Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Materiałów Polimerowych
ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin
tel. (91) 449-42-47, (91) 449-42-20; fax. (91) 449-43-65

Szczecin 17.12.2021 r.

dr hab. inż. Ewa Janus, prof. ZUT

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Urszuli Dorosz

pt. „*Chemoenzymatyczne metody otrzymywania estrów kwasu mlekowego*”

Promotorzy: dr hab. inż. Danuta Gillner, prof. PŚ i prof. dr hab. inż. Anna Chrobok

Opiekun przemysłowy: dr Ewa Pankalla

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Urszuli Dorosz została zrealizowana w ramach I edycji programu „Doktorat wdrożeniowy” MNiSW. Praca powstała we współpracy Grupy Azoty Zakłady Azotowe Kędzierzyn S.A. i Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej, pod promotorstwem dr hab. inż. Danuty Gillner, prof. PŚ i prof. dr hab. inż. Anny Chrobok. Ze strony Grupy Azoty ZAK S.A. opiekunem była dr Ewa Pankalla.

Wskazanie i ocena celu pracy

Celem ocenianej rozprawy było opracowanie efektywnej, niskoodpadowej i energooszczędnej metody produkcji estrów kwasu mlekowego, z zamierzeniem rozszerzenia łańcucha produktowego o atrakcyjne rynkowo i przyjazne środowisku produkty. Założenia pracy przewidywały wykorzystanie kwasu mlekowego jako surowca, z uwagi na możliwość pozyskiwania go ze źródeł odnawialnych, a także alkoholi wytwarzanych obecnie w Grupie Azoty S.A. i aktualnej infrastruktury Spółki. Należy podkreślić, że mleczany odgrywają istotną rolę w wielu procesach i zastosowaniach przemysłowych. Z uwagi na swoje właściwości z powodzeniem mogą zastępować lotne rozpuszczalniki organiczne, ograniczając tym samym ich emisję do środowiska.

Kluczowym zadaniem mgr inż. Urszuli Dorosz, było opracowanie katalizatorów oraz warunków reakcji estyfikacji kwasu mlekowego, tak by proces był energooszczędny, niskoodpadowy, bezpieczny dla środowiska. Doktorantka wybrała jako katalizatory, protyczne ciecze jonowe oraz enzymy z grupy lipaz. Wybór ten umotywowwała wnikliwym przeglądem literatury i dostępnej wiedzy,

ukazującym wady i zalety różnych katalizatorów pod wieloma aspektami.

Uważam, że cel rozprawy został jasno sformułowany. Wynika z wymogów wprowadzonych regulacjami unijnymi, dotyczących konieczności poprawy wskaźników środowiskowych dla procesów i produktów, w tym rozwoju technologii ograniczających emisję lotnych związków organicznych. Zarówno produkty – mleczany *n*-butylu, 2-etyloheksylu oraz etylu, jak i opracowywane przez Doktorantkę katalizatory spełniają te wymogi i wpisują się w założenia strategii zrównoważonego rozwoju.

Ocena układu rozprawy doktorskiej

Praca przedstawiona mi do recenzji, licząca 171 stron, ma spójną strukturę, która dobrze koreluje z koncepcją i zakresem wykonanych badań. Praca podzielona jest na przegląd literatury, liczący 40 stron, badania podstawowe - 16 stron i część objętą tajemnicą przedsiębiorstwa - liczącą 92 strony, która zawiera omówienie szczegółowych wyników badań, analizę rynku kwasu mlekowego i jego pochodnych, porównanie opracowanych metod, podsumowanie i wnioski oraz część eksperymentalną. Proporcje te uważam za właściwe dla technologicznego charakteru rozprawy. Całość poprzedzona jest wprowadzeniem i celem badań. Rozprawa zawiera spis skrótów oraz stosowanych nazw zwyczajowych wraz z objaśnieniem dla czytelnika, spis treści, wykaz cytowanej literatury oraz spis tabel i rysunków. Do pracy dołączone zostało streszczenie rozprawy w języku polskim i angielskim oraz życiorys naukowy Pani Urszuli Dorosz.

Układ rozprawy jest przejrzysty. Wyniki opracowano i przedstawiono w sposób czytelny i zrozumiały. Pod względem edytorskim rozprawa została przygotowana starannie, jednak Autorka nie ustrzegła się błędów literowych, językowych. Użyta terminologia, nazewnictwo, zapisy wzorów chemicznych i równań reakcji są prawidłowe.

Ocena merytoryczna rozprawy

W *przeglądzie literaturowym* Doktorantka przedstawiła szczegółowe informacje o estrach kwasu mlekowego. Porównała, istotne pod względem technologicznym, właściwości mleczanów, takie jak gęstość, lepkość, prężność par i napięcie powierzchniowe, z właściwościami lotnych rozpuszczalników organicznych, podkreślając wiele korzystnych i uniwersalnych ich cech. Wskazała możliwe kierunki zastosowania mleczanów i ich coraz szersze znaczenie w procesach i produktach przemysłowych. W jednym z podrozdziałów części literaturowej Doktorantka przedstawiła sposoby syntezy estrów z wykorzystaniem cieczy jonowych, które były przedmiotem Jej badań własnych. Doktorantka wskazała na możliwość sterowania kwasowością i polarnością cieczy jonowych, a tym samym ich doboru w celu uzyskania wysokiej skuteczności w procesie estryfikacji, usprawnienia sposobu wydzielania produktu i zawrotu katalizatora. W kolejnym podrozdziale Autorka omówiła szczegółowo procesy estryfikacji z udziałem lipaz jako katalizatorów, zapoznając z problemem doboru rozpuszczalnika, stosunku reagentów oraz sposobu immobilizacji lipaz i ich wielokrotnego wykorzystania w estryfikacji.

Za szczególnie wartościowe w części literaturowej, uważam rozpoznanie przez Doktorantkę stosowanych metod estryfikacji kwasu mlekowego wobec katalizatorów chemicznych i enzymatycznych, homogenicznych i heterogenicznych ze zwróceniem uwagi na skalę procesu, wykorzystane rozwiązania aparaturowe i wymagania surowcowe, mające wpływ na skuteczność otrzymywania mleczanów. Wieloaspektowe przeanalizowanie dostępnych informacji, wskazanie wad i zalet różnych metod i katalizatorów, pozwoliły Autorce na zaproponowanie ścieżki badań własnych.

Część literaturowa rozprawy tworzy logiczną strukturę. Uważam, że mgr inż. Urszula Dorosz dobrze dobrała zagadnienia do części literaturowej, gdyż są one ściśle związane z tematem rozprawy i wprowadzają czytelnika w istotę problematyki. Analiza zawartości poszczególnych podrozdziałów świadczy o dobrym rozeznanii Doktorantki w podjętej tematyce. Należy podkreślić, że Doktorantka oparła przegląd literatury o bardzo liczne źródła, tj. zacytowała 140 pozycji literaturowych, z których ponad połowa pochodzi z ostatnich 10 lat, co świadczy o uwzględnieniu w recenzowanym opracowaniu, najnowszych osiągnięć w poruszanej tematyce.

W ramach *podstawowych badań własnych* do estryfikacji kwasu mlekowego, wytypowane zostały, jako katalizatory, kwaśne ciecze jonowe na bazie trietyloaminy (TEA) i kwasu siarkowego(VI), a także komercyjnie dostępne lipazy. Wybór ten jest moim zdaniem trafny i dobrze umotywowany przez Doktorantkę.

Mgr inż. Urszula Dorosz na przykładzie estryfikacji kwasu mlekowego 2-etyloheksanolem określiła wpływ stosunku molowego TEA do kwasu w cieczy jonowej, jej stężenia, temperatury reakcji, czasu reakcji i stosunku molowego kwasu do alkoholu na wydajność i selektywność syntezy estrów. Za osiągnięcie tej części rozprawy uważam ustalenie najbardziej korzystnych warunków syntezy mleczanu *n*-butylu, 2-etyloheksylu i etylu z wydajnościami odpowiednio 65%, 93% i 96%, w obecności cieczy jonowych opartych na TEA i kwasie siarkowym(VI), w umiarkowanej temperaturze, i w stosunkowo krótkim czasie. Autorka wykazała tworzenie tylko niewielkich ilości produktów ubocznych w postaci zestryfikowanego dimeru kwasu mlekowego. Ciekawym i istotnym technologicznie elementem pracy były doświadczenia, pokazujące możliwość kilkukrotnego zastosowania cieczy jonowej w reakcji estryfikacji, bez strat jej aktywności. W przypadku reakcji estryfikacji kwasu mlekowego 2-etyloheksanolem Doktorantka wykazała, że proces odzysku cieczy jonowej po zakończeniu reakcji jest bardzo prosty, gdyż ciecz jonowa oddziela się od produktu w postaci osobnej warstwy, która po rozdzieleniu faz może być ponownie wykorzystana. Interesującym pomysłem Doktorantki jest także zaproponowanie syntezy mleczanu 2-etyloheksylu w reakcji transestryfikacji mleczanu etylu 2-etyloheksanolem. Jak podkreśliła Autorka, ten sposób może uprościć oczyszczanie cieczy jonowej przed kolejnym zastosowaniem w procesie.

Obiecującą alternatywą do katalizatorów kwasowych było użycie lipaz do estryfikacji kwasu mlekowego. W tym obszarze badań Doktorantka zastosowała szereg dostępnych handlowo katalizatorów enzymatycznych, zarówno w formie natywnej jak i immobilizowanej. Dokładne badania

wpływu ilości enzymu, rodzaju i ilości rozpuszczalnika organicznego oraz temperatury procesu i stosunku reagentów Pani Urszula Dorosz przedstawiła na przykładzie reakcji estryfikacji kwasu mlekowego butanolem w obecności enzymu z *Candida* sp (CALB). Doktorantka wykazała, że kluczowy wpływ na estryfikację ma rodzaj rozpuszczalnika. Ustaliła, że najwyższe wydajności estru zapewnia dodatek węglowodorów alifatycznych i użycie trzykrotnego nadmiaru kwasu względem alkoholu. Autorka dowiodła, że spośród wielu zastosowanych enzymów, najwyższe wydajności estryfikacji gwarantuje lipaza z *Burkholderia cepacia*, zarówno natywna jak i immobilizowana na diatomicie (lipaza PS Amano) oraz Novozym 435®. Z uwagi na istotną degradację nośnika w Novozymie 435®, pod wpływem estru, Doktorantka do dalszych badań właściwie wytypowała lipazę PS Amano. W obecności tej lipazy uzyskała wydajności mleczanu *n*-butylu i 2-etyloheksylu na poziomie 95-96%.

Obie opracowane przez Doktorantkę w ramach badań podstawowych, metody, zarówno estryfikacja kwasu mlekowego z udziałem cieczy jonowej jak i estryfikacja z udziałem lipazy w roli katalizatora, wskazywały na ich potencjał do zastosowania przemysłowego. Dlatego uzyskane wyniki stanowiły podstawę do kontynuacji badań i szczegółowego opracowania.

W związku z częścią jawną recenzowanej pracy nasunęły mi się także następujące pytania i uwagi:

- Jaką wartość liczby akceptorowej (AN) posiada kwas siarkowy(VI), czy różni się ona od AN cieczy jonowych otrzymanych na bazie kwasu siarkowego(VI) i trietyloaminy, gdzie $X(H_2SO_4)=0,75$?
- Proszę o wyjaśnienie różnic w wynikach wydajności przedstawionych na wykresie 5 i 6 dla tych samych warunków.
- Czy wyniki przedstawione na rys. 9 zostały uzyskane przy stosunku TEA:H₂SO₄ 1:3, jak podano w podpisie rysunku, czy stosunek ten wynosił 1:2,7 jak wskazano w tekście?
- Pod rysunkami 7, 8 i 10 skład katalizatora nie został podany.

Za najważniejsze osiągnięcia rozprawy doktorskiej mgr inż. Urszuli Dorosz uważam:

- wykazanie wysokiej aktywności protycznych cieczy jonowych złożonych z trietyloaminy i kwasu siarkowego(VI) oraz lipazy PS Amano w procesach estryfikacji kwasu mlekowego alkoholami oraz opracowanie niskoodpadowej i efektywnej metody produkcji mleczanów *n*-butylu, 2-etyloheksylu i etylu z udziałem obu katalizatorów;
- opracowanie skutecznych operacji oczyszczania mleczanów *n*-butylu, 2-etyloheksylu i etylu, po syntezie metodą chemiczną i enzymatyczną, które możliwe są do wdrożenia z wykorzystaniem istniejącej infrastruktury Grupy Azoty ZAK S.A.;
- opracowanie warunków zawrotu katalizatorów, w postaci protycznych cieczy jonowych i lipazy PS Amano w procesie produkcji estrów;
- przygotowanie bilansów masowych dla wytwarzania mleczanów *n*-butylu, 2-etyloheksylu i etylu w skali 100 kg metodą chemiczną i enzymatyczną wraz z oszacowaniem strat w poszczególnych operacjach oraz strumieni odpadowych;

- opracowanie bilansu kosztów surowcowych dla procesu wytwarzania mleczanów *n*-butylu, 2-etyloheksylu i etylu, i porównanie dla metody chemicznej i enzymatycznej;
- ocena danych rynkowych w kontekście ekonomicznym i gospodarczym oraz prognozy, dotyczące produkcji kwasu mlekowego i jego pochodnych oraz ich potencjału aplikacyjnego.

Wniosek końcowy

W podsumowaniu pragnę podkreślić, że rozprawa mgr inż. Urszuli Dorosz stanowi kompleksowe i oryginalne opracowanie naukowo-techniczne w zakresie możliwości i zasadności wdrożenia produkcji mleczanów z zastosowaniem cieczy jonowych i immobilizowanej lipazy, jako katalizatorów. W znaczący sposób poszerza dotychczasową wiedzę o nowe dane podstawowe i technologiczne dotyczące procesu estryfikacji kwasu mlekowego alkoholami. Zawiera oszacowanie istotnych wskaźników procesowych, takich jak zużycie surowców, straty w poszczególnych operacjach oraz rodzaje i ilości odpadów.

Z całą pewnością mogę stwierdzić, że Pani mgr inż. Urszula Dorosz potrafi prowadzić badania naukowe i interpretować uzyskane wyniki badań oraz analizować i wykorzystywać dostępne dane literaturowe i rynkowe.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr inż. Urszuli Dorosz pt. „*Chemoenzymatyczne metody otrzymywania estrów kwasu mlekowego*” w pełni spełnia wymagania konieczne do uzyskania stopnia doktora określone w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2020 r. poz. 85 ze zm.).

W związku z powyższym zwracam się do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Śląskiej z wnioskiem o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie Pani mgr inż. Urszuli Dorosz do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

*Podpisane odręcznie przez
autora*