

prof. dr hab. inż. Agnieszka Wróblewska
Katedra Inżynierii Materiałów Katalitycznych i Sorpcyjnych
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

Recenzja części jawnej

pracy doktorskiej Pana mgr inż. Łukasza Czieszowica pt. „**Technologia
otrzymywania kwasu 2-etyloheksanowego**”

Promotor pracy: prof. dr hab. inż. Beata Orlińska

Opiekun przemysłowy: dr Ewa Pankalla

1. Aktualność i cel pracy

Przedstawiona do recenzji praca poświęcona jest badaniom nad opracowaniem podstaw nowej, przyjaznej dla środowiska technologii otrzymywania kwasu 2-etyloheksanowego, przy wykorzystaniu istniejącej w Grupie Azoty ZAK S.A. infrastruktury technicznej oraz na bazie surowców pochodzących z działalności produkcyjnej tej firmy. Biorąc pod uwagę cenne zastosowania kwasu 2-etyloheksanowego w różnych gałęziach przemysłu (min. w przemyśle kosmetycznym, farmaceutycznym, perfumeryjnym, w produkcji polimerów, czy w przemyśle motoryzacyjnym), podjęcie tej tematyki badań uważam za bardzo celowe.

Badania przedstawione w tej pracy są aktualne i dobrze wpisują się w nowoczesne trendy związane z poszukiwaniem nowych, efektywnych katalizatorów dla procesów utleniania prowadzonych z udziałem powietrza lub tlenu. Zastosowanie takich katalizatorów ma na celu zwiększenie zarówno konwersji substratu organicznego, jak i selektywności przemiany tego substratu organicznego do głównego produktu procesu utleniania. Prowadzi to do zmniejszenia kosztów związanych z oczyszczaniem produktu

głównego i z zagospodarowaniem produktów ubocznych. Procesy utleniania tlenem lub powietrzem, stosujące aktywne i selektywne katalizatory, które można wielokrotnie stosować w procesie, a także łatwo odzyskiwać z mieszanin poreakcyjnych i regenerować należą do grupy procesów doskonale wpisujących się w obszar „zielonych technologii”.

Celem niniejszej pracy doktorskiej było opracowanie efektywnej, niskoodpadowej i energooszczędnej metody wytwarzania kwasu 2-etyloheksanowego przy wykorzystaniu istniejącej w Grupie Azoty ZAK S.A. infrastruktury technicznej oraz na bazie surowców pochodzących z działalności produkcyjnej tej firmy, takich jak: 2-etyloheksanol, 2-etyloheksanal, n-butanol, czy izobutanol. Ta nowa technologia miałaby wykorzystywać w procesie utleniania w roli katalizatora N-hydroksyftalimid (NHPI), opisywany w literaturze jako aktywny katalizator dla procesów utleniania. Dzięki opracowaniu tej metody wytwarzania kwasu 2-etyloheksanowego w przyszłości będzie możliwe rozwinięcie produkcji plastyfikatów opartych na tym kwasie i alkoholach produkowanych w Grupie Azoty ZAK S.A.

Cel postawiony w niniejszej pracy został zrealizowany. Realizacja tego celu wymagała od Pana mgr inż. Łukasza Czieszowica wysokiego poziomu wiedzy związanego z prowadzeniem katalitycznych procesów utleniania z użyciem tlenu i powietrza, jak również wiedzy związanej z optymalizacją procesów chemicznych oraz znajomości różnych metod analitycznych i instrumentalnych. W ramach tej dysertacji Kandydat oznaczał: składy mieszanin poreakcyjnych metodą GC-MS i GC-FID, zawartość związków nadtlenowych metodą jodometryczną, natomiast do oznaczania N-hydroksyftalimidu zastosował metody HPLC i GC oraz metodę spektroskopii UV.

2. Zakres pracy

Recenzowana praca napisana jest w układzie tradycyjnym i liczy 156 stron. Dysertacja jest ilustrowana 58 rysunkami, zawiera 32 tabele i zacytowano w niej 80 pozycji literaturowych (przy czym 12,5% publikacji zawartych w spisie literatury to publikacje, które ukazały się w latach 2014-2023). „Część literaturową” (oznaczoną jako czwarty punkt główny pracy) poprzedza „Wykaz stosowanych skrótów i nazw zwyczajowych” (pierwszy punkt główny pracy), „Wprowadzenie” (drugi punkt główny pracy) oraz „Cel pracy” (trzeci punkt główny pracy). W dysertacji brakuje streszczenia pracy w języku polskim i angielskim. W mojej ocenie obydwie streszczenia powinny być

zamieszczone przed częścią literaturową pracy doktorskiej. Po części literaturowej, w piątym punkcie głównym pracy, Kandydat prezentuje „Omówienie wyników”, a po nim przedstawia „Wnioski” (szósty punkt główny pracy). W siódmym punkcie głównym pracy została przedstawiona „Część eksperymentalna”, w ósmym punkcie głównym „Bibliografia”, zawierająca wykaz literatury naukowej wykorzystanej przez Kandydata w pisaniu pracy, dziewiątym punktem głównym pracy jest „Spis tabel”, a dziesiątym punktem głównym jest „Spis rysunków”. Jedenasty punkt główny dysertacji to „Załączniki”, w punkcie tym została zawarta została informacja, że do pracy została również dołączona płyta CD, zawierająca załączniki o numerach od 1 do 4, które dotyczą optymalizacji badanego przez Kandydata procesu utleniania (zostały tam przedstawione konfiguracje robocze sztucznych sieci neuronowych wykorzystane przy optymalizacji takich funkcji odpowiedzi jak: konwersja aldehydu 2-etyloheksanowego i selektywności przemiany do kwasu 2-etyloheksanowego). Na końcu dysertacji został przedstawiony wykaz dorobku naukowego Pana mgr inż. Łukasza Czieszowica, na który składają się 3 artykuły naukowe z listy JCR (2 artykuły zostały opublikowane w czasopiśmie naukowym „Przemysł Chemiczny”, natomiast jeden artykuł został opublikowany w czasopiśmie „Materials”), jedno zgłoszenie patentowe i dwa udziały w krajowych konferencjach naukowych, na których Kandydat prezentował swoje wyniki w postaci plakatu.

W drugim punkcie głównym pracy zatytułowanym „Wprowadzenie”, Kandydat w sposób ogólny opisuje procesy utleniania, dzieląc je na procesy realizowane w skali małotonażowej i wielkotonażowej, wymienia główne produkty w nich otrzymywane i ich zastosowania, a także przedstawia podstawowe informacje na temat Grupy Azoty ZAK S.A., dotyczące jej zakresu produkcji i strategii rozwoju na lata 2021-2030.

Trzeci punkt główny przedstawionej do recenzji pracy doktorskiej zawiera omówienie celu pracy. Cel ten został już przeze mnie omówiony w pierwszym punkcie recenzji. Uważam, że został on jasno sformułowany i dobrze uzasadniony przez Kandydata.

W czwartym punkcie głównym pracy zatytułowanym „Część literaturowa” Kandydat omówił najpierw podstawowe zagadnienia związane z procesami utleniania realizowanymi w przemyśle chemicznym., min. efekt energetyczny tych reakcji, stosowane w przemyśle czynniki utleniające i mechanizmy procesów utleniania. Następnie Kandydat główną uwagę skupił na przemysłowych procesach utleniania realizowanych z udziałem tlenu lub powietrza, dzieląc je na katalityczne i bezkatalityczne

oraz na przebiegające w fazie gazowej lub ciekłej. W przypadku utleniania w fazie ciekłej zostały przedstawione warunki prowadzenia tych procesów, czyli zakres stosowanych temperatur i ciśnień oraz omówiono mechanizm wolnorodnikowy, według którego przebiegają te procesy i podano przykłady katalizatorów w nich stosowanych. W podpunkcie 4.3 „Części literaturowej” omówiono procesy utleniania aldehydów realizowane w przemyśle. W pierwszej kolejności umówienie to dotyczyło utleniania aldehydów tlenem lub powietrzem w fazie ciekłej. Dla tego typu procesu utleniania aldehydów przedstawiono mechanizm zachodzenia procesu i scharakteryzowano otrzymywane produkty. Później zostały omówione katalizatory, które są stosowane w procesach utleniania aldehydów tlenem, dzięki czemu można te procesy prowadzić w łagodniejszych warunkach. Wśród stosowanych katalizatorów zostały wymienione metale przejściowe o zmiennej wartościowości, np. kobalt ($\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$), czy mangan ($\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$). Wiele informacji zostało również podanych na temat N-hydroksyftalimidu, w tym zalety jego stosowania w roli katalizatora, a także został omówiony mechanizm reakcji utleniania aldehydów z udziałem N-hydroksyftalimidu. W następnej kolejności zostały omówione czynniki utleniające stosowane podczas utleniania aldehydów, zostały wymienione oprócz tlenu czy powietrza również nadtlarki (np. nadtlenek wodoru, czy wodoronadtlenek t-butylu), nadmanganian potasu, Oxon, podchloryny i kwas azotowy. Następnie Kandydat omówił podstawowe zagadnienia związane z dotychczasową wiedzą na temat utleniania aldehydu 2-etyloheksanowego do kwasu 2-etyloheksanowego (podpunkt 4.4). Bardzo pomocna w tym omówieniu jest Tabela 2 znajdująca się na stronie 29 dysertacji, która bardzo dobrze sumuje dotychczas stosowane w przemyśle rozwiązania dla tego procesu. W następnej kolejności został przedstawiony mechanizm utleniania aldehydu 2-etyloheksanowego za pomocą tlenu i omówiono produkty uboczne powstające w tym procesie, takie jak: mrówczan 3-heptylu, 3-heptanon, heptan, czy 3-heptanol. Omówiono też przykłady wykorzystania do utleniania aldehydu 2-etyloheksanowego powietrza i nadtlarku wodoru jako czynników utleniających. W następnej kolejności Kandydat omówił katalizatory stosowane w procesach utleniania aldehydu 2-etyloheksanowego do kwasu 2-etyloheksanowego, min. octany metali przejściowych, sole Mn(II) i N-hydroksyftalimid. W przypadku tego ostatniego katalizatora, Kandydat zwrócił uwagę na to, że w literaturze opisano tworzenie się nadtlarkokwasów jako produktów głównych utleniania aldehydu 2-etyloheksanowego. Kandydat w oparciu o doniesienia literaturowe przedstawił w pracy mechanizm

utleniania aldehydów tlenem wobec N-hydroksyftalimidu z uwzględnieniem nadtlenukwasów, w którym przewidziano możliwość rozpadu nadtlenukwasu do pożądanego produktu, czyli kwasu 2-etyloheksanowego. Ważnym zagadnieniem dla przemysłowego otrzymywania kwasu 2-etyloheksanowego jest dobór odpowiedniego rozpuszczalnika do prowadzenia tego procesu. Kandydat wskazuje, że dotychczas w tym procesie najczęściej w roli rozpuszczalnika stosowano heptan i wodę, a oprócz tych rozpuszczalników także: eter dibutyłowy, izopropanol, aceton, czy acetonitryl.

W podpunkcie 4.5 „Części literaturowej” przedstawiono badanie stanu techniki na podstawie dostępnej literatury patentowej na temat otrzymywania kwasu 2-etyloheksanowego. Dane patentowe zostały zebrane w postaci obszernej tabeli – Tabela 3, która pozwala się zorientować w dotychczas opatentowanych rozwiązaniach dla tego procesu. W tabeli tej zestawiono zarówno czynniki utleniające, jak i stosowane katalizatory, układy reakcyjne, warunki reakcji oraz podano wydajność kwasu 2-etyloheksanowego.

W podpunkcie 4.6 „Części literaturowej” podano podstawowe informacje na temat N-hydroksyftalimidu, tzn. jego podstawowe właściwości, metody otrzymywania i omówiono charakterystykę rodnika PINO.

Uważam, że przedstawiony przez Kandydata przegląd literaturowy w pełni uzasadnia podjęcie badań zaprezentowanych w dysertacji.

W piątym punkcie głównym dysertacji zostało przedstawione omówienie wyników badań wykonanych przez Kandydata. Punkt ten rozpoczyna się omówieniem zakresu wykonanych prac badawczych (podpunkt 5.1), które zostały podzielone na kilka etapów. W pierwszym etapie przeprowadzono prace laboratoryjne z użyciem 2 cm³ rozpuszczalnika, następnie zwiększano skalę prowadzenia procesu do 40 cm³, 200 cm³ i 2000 cm³ rozpuszczalnika. Utlenianie aldehydu 2-etyloheksanowego w obecności N-hydroksyftalimidu jako katalizatora, prowadzono z wykorzystaniem tlenu, a także powietrza. Mieszaniny poreakcyjne analizowano ilościowo metodą GC. Dla skali 200 cm³ przeprowadzono również badania nad oddzielaniem katalizatora z mieszaniny poreakcyjnej, nad możliwością odzysku stosowanego rozpuszczalnika i nad oczyszczaniem produktu głównego.

W podpunkcie 5.2. zostały przedstawione wyniki badań procesu utleniania aldehydu 2-etyloheksanowego w skali laboratoryjnej z użyciem 2 cm³ rozpuszczalnika. W tym etapie badań przeprowadzono badania wpływu rodzaju i ilości rozpuszczalnika,

ilości katalizatora, temperatury i czasu reakcji na konwersję aldehydu 2-etyloheksanowego i selektywność tworzenia kwasu 2-etyloheksanowego oraz selektywności głównych produktów ubocznych. Podczas badań wpływu rodzaju rozpuszczalnika, najlepsze wyniki uzyskano dla takich rozpuszczalników jak: izobutanol, n-butanol i alkohol 2-etyloheksylowy (konwersja aldehydu 2-etyloheksanowego 43-55%, a selektywność przemiany do kwasu 2-etyloheksanowego 93-97%). Do dalszych badań wybrano izobutanol jako rozpuszczalnik. Zastosowanie tego rozpuszczalnika w ilości 2 cm³ względem 2 mmoli aldehydu 2-etyloheksanowego okazało się najkorzystniejsze, gdyż pozwoliło uzyskać selektywność przemiany do kwasu 2-etyloheksanowego powyżej 99%, przy konwersji surowca organicznego wynoszącej 59% mol. Badania wpływu ilości katalizatora (N-hydroksyftalimidu) wykazały, że najkorzystniej jest stosować katalizator w ilości 5% mol (selektywność produktu głównego ponad 99%, konwersja aldehydu 2-etyloheksanowego 59%). Badania wpływu temperatury i czasu reakcji wykazały, że najkorzystniej jest stosować temperaturę 30°C i czas reakcji 3h. Porównanie powietrza i tlenu jako czynników utleniających wykazało, że lepszym czynnikiem utleniającym na tym etapie badań był tlen, gdyż w obecności powietrza obserwowano znaczące obniżenie konwersji aldehydu 2-etyloheksanowego oraz selektywności przemiany do produktu głównego, tzn. kwasu 2-etyloheksanowego. Badania nad wpływem dodatku soli (2-etyloheksanianu sodu) wykazały, że dodatek tej soli jest niekorzystny, gdyż powoduje dezaktywację katalizatora. Kandydat przeprowadził również badania dla soli manganu(II). Te badania również wskazały, że zastosowanie tych soli jest nieuzasadnione.

Recenzja części tajnej tej dysertacji jest zamieszczona w osobnym dokumencie i obejmuje ona strony 65-155 dysertacji.

3. Ocena pracy

W mojej ocenie omówienie wyników badań zawartych zarówno w części jawnej, jak i w części tajnej tej dysertacji, zostało przedstawione w sposób poprawny i zostało powiązane z istniejącym stanem wiedzy w badanych przez Kandydata zagadnieniach. Podobnie wnioski, wynikające z przeprowadzonych przez Kandydata badań, zostały przedstawione w sposób poprawny. Wnioski te wskazują na możliwość wykorzystania surowców pochodzących z działalności produkcyjnej Grupy Azoty ZAK S.A. i jej infrastruktury technicznej do prowadzenie procesu utleniania 2-etyloheksanolu do kwasu 2-etyloheksanowego. Pan mgr inż. Łukasz Czeszowicz na końcu wniosków wskazuje też możliwą drogę wykorzystanie kwasu 2-etyloheksanowego do syntezy estru izobutylowego tego kwasu, również w ramach działalności produkcyjnej Grupy Azoty ZAK S.A. Myślę, że to dodatkowo potwierdza celowość prowadzonych przez Kandydata badań.

Uważam, że zastosowane przez Kandydata metody badawcze (w tym metoda optymalizacji procesu utleniania aldehydu 2-etyloheksanowego) są wystarczające do opisu wyników badań przeprowadzonych w ramach tej pracy doktorskiej.

Do oryginalnych osiągnięć recenzowanej pracy doktorskiej należy zaliczyć:

- 1) Wykazanie, że możliwe jest przeprowadzenie procesu utleniania aldehydu 2-etyloheksanowego do kwasu 2-etyloheksanowego w obecności N-hydroksyftalimidu jako katalizatora i izobutanolu jako rozpuszczalnika.
- 2) Wyznaczenie najkorzystniejszych warunków do prowadzenia tego procesu zarówno dla w skali małej- jak i wielkolaboratoryjnej, również z wykorzystaniem matematycznych metod optymalizacji procesów chemicznych.
- 3) Opracowanie metod odzysku rozpuszczalnika i katalizatora z mieszanin poreakcyjnych po procesie utleniania aldehydu 2-etyloheksanowego.
- 4) Opracowanie metodyki ilościowego oznaczania produktów utleniania aldehydu 2-etyloheksanowego metodą GC.

Opracowanie i analiza uzyskanych wyników badań wskazują na to, że Kandydat jest dobrze przygotowany do prowadzenia badań doświadczalnych. Recenzowaną pracę

cechuje staranność formy i jasne formułowanie wniosków, jednak odnosząc się do pracy należy wnieść kilka uwag:

- 1) Na stronie 79 podano, że główne funkcje odpowiedzi, które będą optymalizowane w tej dysertacji to: konwersja 2-EHAL (czyli konwersja aldehydu 2-etyloheksanowego) oraz selektywność do 2-EHA (czyli selektywność do kwasu 2-etyloheksanowego). Dlaczego więc na stronie 86 w wierszu 2 wprowadzono nową nazwę funkcji - selektywności konwersji 2-EHAL w odniesieniu do 2-EHA, a w tytule Tabeli 22 jeszcze jedną dodatkową nazwę tej samej funkcji - stopień selektywności do 2-EHA? Rozumiem, że chodziło tutaj o jedną funkcję, która nazywa się selektywność do 2-EHA, albo bardziej opisowo selektywność przemiany do 2-EHA. Na stronie 87 pojawi się jeszcze inna nazwa selektywność przemiany do 2-EHA, a mianowicie selektywność procesu, a na stronie 104 ta funkcji odpowiedzi nazywana jest selektywność reakcji. Myślę, że wymaga to ujednoczenia w całej pracy.
- 2) Podobnie w części dysertacji poświęconej optymalizacji Kandydat posługuje się określeniem „stopień konwersji” aldehydu 2-etyloheksanowego, wcześniej natomiast w treści pracy było stosowane określenie „konwersja” aldehydu 2-etyloheksanowego i podobnie opisano tę funkcję na stronie 79, gdzie znajdują się informacje wstępne o optymalizacji. Dlaczego w dalszych częściach opisu optymalizacji procesu utleniania zmieniono nazwę tej funkcji odpowiedzi?
- 3) Na stronie 79 Kandydat wśród parametrów, których wpływ ma być badany podczas optymalizacji wymienia stężenie rozpuszczalnika, natomiast poniżej na tej samej stronie pojawia się parametr opisany jako stężenie 2-EHAL (czyli stężenie substratu organicznego), wydaje mi się, że wymaga to wyjaśnienia w tekście dysertacji.
- 4) W mojej ocenie rysunki 3-D są trudne do interpretacji i precyzyjnego określania zakresów zmian parametrów, przy których uzyskujemy maksymalne wartości funkcji odpowiedzi. Kolorowe, płaskie rysunki warstwiczne byłyby czytelniejsze.
- 5) W punkcie 5.8 pt. „Analiza rynku” zabrakło mi szerszego pokazania zastosowań kwas 2-etyloheksanowego w kosmetyce, w przemyśle farmaceutycznym i perfumeryjnym i omówienia zapotrzebowania na ten kwasu w tych sektorach, które powinno w następnych latach również wzrastać. Zabrakło mi też

omówienia perspektyw na wykorzystanie kwas 2-etyloheksanowego w różnych gałęziach przemysłu na obszarze Polski.

Inne uwagi (głównie edytorskie):

- 1) Streszczenia pracy doktorskiej w języku polskim i angielskim nie zostały przedstawione w opracowaniu pracy doktorskiej.
- 2) Niektóre akapity w części literaturowej nie kończą się cytowaniem odpowiedniej literatury, np. strona 17, akapit 1 i 5, czy strona 18 akapit 1.
- 3) W Tabeli 2 na stronie 29 została pomyłona w kilku miejscach kolejność cytowania literatury.
- 4) Na stronie 50 brakuje cytowania literatury z pozycji 52.
- 5) Na stronie 51 brak wyjaśnienia skrótu DMPA.
- 6) Zdanie: „Z kolei Chiny importują aż 67% swojego zapotrzebowania na kwas 2-EHA”, nie jest poprawnie sformułowane (str. 130).
- 7) W ostatnich 6 wierszach na tej samej stronie występuje jeszcze kilka innych nieoprawnych sformułowań: „....bezpośrednie relacje z kluczowymi producentami aplikacji końcowych w każdym regionie.”, „ ... co jest spowodowane stosowaniem 2-EHA w stabilizacji PVC (polichlorek winylu) i jako plastyfikator PVB.....”, czy „Wzrost zapotrzebowania na estry kwasu 2-EHA jako smarów....”.
- 8) W pierwszym akapicie na stronie 131 nie podano o jaką Amerykę dokładnie chodzi.
- 9) W tym samym akapicie, który został wymieniony powyżej znajduje się następujące niepoprawne sformułowanie: „.....dzięki zapewnionym zachętom przez rząd Brazylii.....”.

Powyższe uwagi zostały poczynione z obowiązku recenzenta i nie podważają w żaden sposób pozytywnej oceny przedstawionej do recenzji pracy doktorskiej. Należy podkreślić szeroki zakres badań i duży wkład pracy włożony przez Pana mgr inż. Łukasza Czieszowica w realizację rozprawy doktorskiej. W mojej ocenie praca stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego i potwierdza, że Kandydat posiada umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Jednocześnie praca ta potwierdza

posiadanie przez Pana mgr inż. Łukasza Czieszowica ogólnej wiedzy teoretycznej związanej z dyscypliną naukową, jaką jest dyscyplina inżynieria chemiczna.

4. Wniosek końcowy

W posumowaniu niniejszej recenzji stwierdzam, że rozprawa doktorska Pana mgr inż. Łukasza Czieszowica pt. „Technologia otrzymywania kwasu 2-etyloheksanowego” ma charakter nowatorski i wnosi wiele istotnych wartości poznawczych oraz oryginalnych wniosków. Uważam, że przedstawiona do recenzji praca spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim i wnioskuję o dopuszczenie Pana mgr inż. Łukasza Czieszowica do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Szczecin, dnia 15 grudnia 2023 roku

Magdalena Wróblewska