

dr hab. inż. Agnieszka Wróblewska, profesor nadzwyczajny ZUT
Instytut Technologii Chemicznej Organicznej
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

Recenzja

pracy doktorskiej Pana mgr inż. Dawida Lisickiego

pt. „Badania nad procesami utleniania cykloheksanu i cykloheksanonu tlenem do kwasu adypinowego wobec N-hydroksyftalimidu”

Promotor pracy: dr hab. inż. Beata Orlińska, prof. Pol. Śl.

1. Aktualność i cel pracy

Przedstawiona do recenzji praca poświęcona jest szerokim badaniom nad otrzymywaniem kwasu adypinowego w wyniku utleniania tlenem cykloheksanu, cykloheksanonu lub mieszaniny tych dwóch związków w obecności N-hydroksyftalimidu jako katalizatora.

Kwas adypinowy posiada bardzo liczne zastosowania, między innymi jest surowcem do produkcji poliuretanów, poliamidów i polioli poliestrowych, a jego estry są stosowane jako plastyfikatory przy produkcji PVC. Kwas ten jest ponadto stosowany do produkcji środków owadobójczych, klejów, zmiękczaczy, smarów, a także jest on szeroko wykorzystywany w przemyśle spożywczym, farmaceutycznym i kosmetycznym. Stosowane do tej pory metody produkcji kwasu adypinowego posiadają wiele wad, dlatego poszukuje się nowych, bezpiecznych dla środowiska oraz opartych na tanich i łatwo dostępnych surowcach oraz katalizatorach metod otrzymywania tego związku. Do głównych wad stosowanych dotąd technologii otrzymywania kwasu adypinowego (mimo uzyskiwania dużych wydajności produktu) należą: duża ilość produktów ubocznych, duża ilość aparatów i operacji jednostkowych oraz korozyjne oddziaływanie

kwasu azotowego i niebezpieczeństwo zanieczyszczenia atmosfery tlenkami azotu (głównie N_2O).

Przedstawiona w tej pracy metoda otrzymywania kwasu adypinowego stanowi jedną z interesujących, alternatywnych dróg otrzymywania tego związku. Polega ona na utlenianiu cykloheksanu powietrzem do cykloheksanonu w obecności układu katalitycznego N-hydroksyftalimid/2-etylokapronian kobaltu (II)/2-etylokapronian żelaza (II) oraz dodatku cykloheksanolu. Cykloheksanon jest następnie utleniany powietrzem w kwasie octowym jako rozpuszczalniku i w obecności acetyloacetonianu manganu (II) jako katalizatora do kwasu adypinowego. Mimo, że metoda ta wymaga dłuższych czasów kontaktu, a kwas adypinowy otrzymuje się z niższą selektywnością, to pozytywną cechą przedstawionej metody otrzymywania kwasu adypinowego jest to, że przebiega ona w stosunkowo łagodnych warunkach oraz stosuje tani i ekologiczny czynnik utleniający jakim jest powietrze. Celowość podjętych badań, biorąc pod uwagę liczne zastosowania kwasu adypinowego, jest uzasadniona. Na podkreślenie zasługuje również fakt, że badania nad otrzymywaniem kwasu adypinowego, które zostały przedstawione w tej pracy, były prowadzone przy współpracy z Zakładami Azotowymi w Tarnowie i z Zakładami Azotowymi w Puławach, co stwarza możliwość ich przemysłowego wdrożenia w przyszłości.

Celem niniejszej pracy było:

- 1) zbadanie wpływu układu katalitycznego N-hydroksyftalimid/2-etylokapronian kobaltu (II)/2-etylokapronian żelaza (II) na utlenianie cykloheksanu powietrzem do wodoronadtlenku cykloheksylu, cykloheksanolu i cykloheksanonu - badania na tym etapie były prowadzone w celu poprawy: konwersji cykloheksanu, selektywności produktów oraz stosunku cykloheksanon:cykloheksanol,
- 2) zbadanie procesu utleniania powietrzem cykloheksanonu do kwasu adypinowego, w kwasie octowym jako rozpuszczalniku i w obecności octanów i acetyloacetonianów metali przejściowych - badania te miały na celu zastąpienie dotychczas stosowanego w tym procesie czynnika utleniającego jakim jest kwas azotowy (V) powietrzem, co ograniczyłoby powstawanie tlenków azotu zanieczyszczających środowisko naturalne.
- 3) zbadanie procesu utleniania cykloheksanu lub mieszaniny cykloheksan/cykloheksanon bezpośrednio do kwasu adypinowego w

obecności lub pod nieobecność rozpuszczalnika i przy zastosowaniu jako katalizatorów acetyloacetonianu manganu (II), acetyloacetonianu kobaltu (II) oraz N-hydroksyftalimidu – badania te miały na celu opracowanie metody otrzymania kwasu adypinowego bezpośrednio z cykloheksanu w jak najłagodniejszych warunkach,

- 4) opracowanie metody wydzielenia i oczyszczania kwasu adypinowego z produktów reakcji,
- 5) sprawdzenie możliwości zastosowania opracowanej metody utleniania cykloheksanu w utlenianiu innych cyklicznych alkanów, takich jak na przykład cyklopentan i cyklooktan,
- 6) sprawdzenie możliwości zastosowania opracowanej metody utleniania cykloheksanonu w utlenianiu cyklicznych ketonów, takich jak na przykład cyklopentanon, cykloheptanon, cyklooktanon i inne.

Cele postawione w niniejszej pracy zostały zrealizowane. Realizacja ich wymagała od Doktoranta wysokiego poziomu wiedzy związanej z prowadzeniem procesów ciśnieniowych oraz znajomości różnych metod instrumentalnych służących do jakościowego i ilościowego oznaczania produktów reakcji otrzymywanych na poszczególnych etapach badań.

2. Zakres pracy

Recenzowana praca napisana jest w układzie tradycyjnym i liczy 193 strony. Dysertacja jest ilustrowana 86 rysunkami oraz 55 tabelami i zacytowano w niej 228 pozycji literaturowych. Część literaturową poprzedza wykaz stosowanych skrótów oraz punkt określający cel i zakres pracy.

W części literaturowej Doktorant szczegółowo przedstawił znaczenie procesów utleniania w przemyśle chemicznym, przemysłowe metody otrzymywania kwasu adypinowego oraz alternatywne metody otrzymywania tego związku. W podpunkcie 1.1. pokazującym znaczenie procesów utleniania w przemyśle chemicznym Doktorant przedstawił przykładowe procesy utleniania realizowane w przemyśle organicznym, główne czynniki utleniające w nich stosowane oraz omówił wady związane ze stosowaniem wybranych czynników utleniających, a także wskazał kierunki rozwoju

tych procesów w przyszłości. W punkcie 1.2. pokazującym przemysłowe metody otrzymywania kwasu adypinowego Doktorant przedstawił najpierw problemy jakie pojawiają się w realizowanych przemysłowo procesach otrzymywania kwasu adypinowego, a później omówił szczegółowo utlenianie cykloheksanu do wodoronadtlenku cykloheksylu, cykloheksanolu i cykloheksanonu, mechanizm wolnorodnikowy tego procesu, gdy czynnikiem utleniającym jest tlen, a także gdy utlenianie jest prowadzone w obecności metali przejściowych, np. kobaltu (II) oraz przedstawił szerokie omówienie realizowanych w przemyśle procesów utleniania cykloheksanu tlenem. Ponadto w punkcie tym zostało omówione utlenianie cykloheksanolu i cykloheksanonu do kwasu adypinowego. W omówieniu został uwzględniony mechanizm tego procesu z udziałem kwasu azotowego (V) jako czynnika utleniającego, zostały porównane ze sobą przemysłowe metody utleniania cykloheksanolu i/lub cykloheksanonu kwasem azotowym (V) oraz pokazano możliwe drogi zagospodarowania lub utylizacji podtlenku azotu. W punkcie 1.3 pokazującym alternatywne metody otrzymywania kwasu adypinowego omówiono między innymi: bezpośrednie utlenianie cykloheksanu tlenem lub powietrzem do kwasu adypinowego z uwzględnieniem stosowanych w tym procesie katalizatorów (w tym N-hydroksyftalimidu), utlenianie cykloheksanolu i cykloheksanonu tlenem lub powietrzem w obecności różnych katalizatorów, a także otrzymywanie kwasu adypinowego z cykloheksenu, z butadienu czy z glukozy. Przedstawiony przegląd literaturowy w pełni uzasadnia podjęcie badań, a informacje w nim zawarte zostały uwzględnione w części doświadczalnej do analizy uzyskanych przez Doktoranta wyników badań.

Rozdział 3 pracy, który prezentuje omówienie wyników badań został podzielony na 6 głównych podrozdziałów, z których każdy kończy się podsumowaniem. Zostały w nim przedstawione badania dotyczące: 1) utleniania cykloheksanu powietrzem w obecności N-hydroksyftalimidu do mieszaniny wodoronadtlenku cykloheksylu, cykloheksanolu i cykloheksanonu, 2) utleniania cykloheksanonu tlenem/powietrzem w kwasie octowym jako rozpuszczalniku do kwasu adypinowego, 3) utleniania cykloheksanu lub mieszaniny cykloheksan i cykloheksanon do kwasu adypinowego, 4) wydzielenia i oczyszczania kwasu adypinowego, 5) utleniania cyklicznych alkanów do odpowiednich alkoholi i ketonów i 6) utleniania cyklicznych ketonów do odpowiednich kwasów dikarboksylowych.

Wyniki badań przedstawione przez Doktoranta zostały opracowane w formie 2 zgłoszeń patentowych, 1 artykułu z listy JCR, jednego rozdziału w monografii i 11 prezentacji konferencyjnych.

W dalszej części pracy znajdują się część eksperymentalna (rozdział 3), w której przedstawiono między innymi aparaturę stosowaną podczas badań (w tym różnego typu reaktory), metodykę prowadzenia doświadczeń oraz metody analityczne służące do oznaczania składników mieszanin poreakcyjnych. Dział 4 pracy stanowi podsumowanie wyników przeprowadzonych badań.

3. Ocena pracy

Do oryginalnych osiągnięć recenzowanej pracy doktorskiej należy zaliczyć:

- określenie najkorzystniejszych warunków utleniania cykloheksanu powietrzem do wodoronadtlenku cykloheksylu, cyklohesanolu i cykloheksanonu w obecności układu katalitycznego N-hydroksyftalimid/2-etylokapronian kobaltu (II)/2-etylokapronian żelaza (II),
- określenie najkorzystniejszych warunków utleniania cykloheksanonu powietrzem do kwasu adypinowego przy zastosowaniu kwasu octowego jako rozpuszczalnika i w obecności acetyloacetonianu manganu (II) jako katalizatora,
- określenie najkorzystniejszych warunków utleniania cykloheksanu lub mieszaniny cykloheksan/cykloheksanon bezpośrednio do kwasu adypinowego w obecności układu katalitycznego acetyloacetonian manganu (II), acetyloacetonian kobaltu (II) i N-hydroksyftalimid,
- opracowanie podstaw metody wydzielania kwasu adypinowego z mieszanin poreakcyjnych.

Opracowanie i analiza uzyskanych wyników badań wskazują na to, że Doktorant 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) zastosowania kwasu adypinowego zostały w bardzo skróconej formie opisane na stronie 9 (w formie jednego rysunku i dwóch zdań). Moim zdaniem należałoby przedstawić rozbudowany schemat zastosowań kwasu

adypinowego w przemyśle farmaceutycznym, kosmetycznym, spożywczym, polimerowym i innych, a także podać konkretne przykłady wykorzystania kwasu adypinowego, w ten sposób Doktorant podkreśliłby jeszcze bardziej celowość swoich badań;

- 2) w Tabeli 10 wśród katalizatorów stosowanych w reakcji utleniania cykloheksanonu tlenem lub powietrzem do kwasu adypinowego pojawia się katalizator Mn-HTS. Według wyjaśnienia podanego u dołu tabeli jest to zeolit typu HTS modyfikowany manganem. W literaturze częściej „hollow” titanium silicalite jest oznaczany jako HTS-1. To oznaczenie wydaje mi się poprawniejsze, gdyż skrót HTS może również oznaczać „hydrothermal synthesis”, czyli opisywać sposób syntezy zeolitu poprzez krystalizację w hydrotermalnych warunkach (Catalysis Communications 45 (2014) 34–38);
- 3) ciekawą i ekologiczną metodą otrzymywania kwasu adypinowego jest metoda poprzez utlenianie cykloheksenu nadtlakiem wodoru. Wśród katalizatorów stosowanych w tym procesie są również modyfikowane (np. tlenkiem wolframu) mezoporowate katalizatory krzemionkowe o strukturze SBA-15. Na stronach 43-44 brakuje tych informacji;
- 4) Rysunek 2 na stronie 9 powinien mieć tytuł – „Zastosowania kwasu adypinowego”;
- 5) na stronie 11 nie została zachowana kolejność cytowania literatury – na tej stronie są cytowane pozycje literaturowe 17, 18 i 21, a pozycje literaturowe 19 i 20 pojawiają się dopiero na stronach 12 i 13, podobna sytuacja występuje w Tabeli 4 oraz na stronie 41, gdzie najpierw pojawia się pozycja literaturowa 163, a później 162;
- 6) na Rysunku 9 w rodniku 2-karbonylocykloheksylowym oznaczenie rodnika powinno występować na atomie węgla, a nie na atomie wodoru;
- 7) Na Rysunku 20 cząsteczka N-hydroksyfitalimidu i rodnika PINO nie zawiera atomu N;
- 8) na Rysunku 24 pokazującym reakcję utleniania cykloheksenu za pomocą nadtlaku wodoru jak substratu narysowano cykloheksan zamiast cykloheksenu;

- 9) na rysunku 70 rodnik alkilowy reaguje z tlenem w wyniku tego powstaje rodnik nadtlenowy, w którym przy atomie węgla związanym z grupą nadtlenową brakuje atomu wodoru.

Powyższe uwagi zostały poczynione z obowiązku recenzenta i nie podważają w żaden sposób pozytywnej oceny przedstawionej do recenzji pracy doktorskiej. Należy podkreślić ogromny wkład pracy włożony przez Doktoranta w realizację rozprawy doktorskiej, która reprezentuje dobry poziom naukowy.

4. Wniosek końcowy

W posumowaniu niniejszej recenzji stwierdzam, że rozprawa doktorska Pana mgr inż. Dawida Lisickiego pt. „Badania nad procesami utleniania cykloheksanu i cykloheksanonu tlenem do kwasu adypinowego wobec N-hydroksyftalimidu” ma charakter nowatorski i wnosi wiele istotnych wartości poznawczych oraz oryginalnych wniosków. Uważam, że przedstawiona praca spełnia wymogi określone w „Ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki” z dnia 14 marca 2003 r. z późniejszymi zmianami. W związku z powyższym wnioskuję do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej o dopuszczenie mgr inż. Dawida Lisickiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Agnieszka Wójcik

Szczecin, dnia 20 czerwca 2018