

Ocena rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Dawida Lisickiego pt. „Badania nad procesami utleniania cykloheksanu i cykloheksanonu tlenem do kwasu adypinowego wobec N-hydroksyftalimidu”

WSTĘP

Praca dotyczy znanego procesu otrzymywania kwasu adypinowego stosowanego wdrożonego w skali przemysłowej. W tytule pracy zaznaczono, że dotyczy to procesów prowadzonych wobec N-hydroksyftalimidu, choć właściwie procesy te będą prowadzone w obecności układów katalitycznych zawierających, m.in. N-hydroksyftalimid.

Procesy te są dobrze poznane, na tyle dobrze, że zostały skomercjalizowane.

Podstawowym problemem procesów realizowanych w skali przemysłowej jest niezadowalająca selektywność w stosunku do pożądaných produktów. Wytworzony w reakcji utleniania cykloheksanon podatny jest na szereg reakcji ubocznych zachodzących w obecności tlenu. Jest to związane, m.in. z aktywującym wpływem ugrupowania karbonylowego na atomy/grupy atomów przy węglu alfa do podwójnego wiązania.

W celu uzyskania selektywności akceptowanej przez przemysł procesy te prowadzi się przy niewielkim stopniu przereagowania. W przypadku utleniania cykloheksanu do cykloheksanolu i cykloheksanonu stopień konwersji surowca wynosi około 5%.

W licznych ośrodkach badawczych prowadzi się zatem badania w kierunku zwiększenia selektywności procesu i konwersji surowca. Próbuje się to uzyskać w drodze rozwiązań konstrukcyjnych (np. reaktory wielosekcyjne) bądź też doboru nowych układów katalitycznych.

W drugim etapie, mieszaninę c-olu i c-onu poddaje się utlenianiu (powietrzem/kwasem azotowym) do kwasu adypinowego. I w tym przypadku proces zachodzi z powstawaniem szeregu produktów ubocznych.

Bezpośrednie utlenianie cykloheksanu do kwasu adypinowego również przebiega z powstawaniem szeregu produktów ubocznych. W celu poprawienia przebiegu reakcji utleniania dodaje się do mieszaniny reakcyjnej substancji (np. metyloetyloketon), które w warunkach reakcji tworzą wodoronadtlenki, będące inicjatorami reakcji wolnorodnikowego utleniania węglowodorów. Takie rozwiązanie zastosowano w przypadku utleniania p-ksylenu do kwasu tereftalowego (proces firmy Mobil). Podobną rolę może pełnić cykloheksanon. W warunkach przemysłowych reakcję utleniania prowadzi się niekiedy w środowisku kwasu octowego. Ma to wpływ na stopień rozpuszczania układów katalitycznych w środowisku reakcji. Wpływa to również na możliwość tworzenia wiązań wodorowych z tlenowymi intermediatami. Zwiększa to selektywność tworzenia pożądanego produktu. W przypadku utleniania p-ksylenu do kwasu tereftalowego wręcz umożliwia jego otrzymanie, pozwalając zastąpić proces Witten otrzymywania DMT, procesem Amoco bezpośredniego utleniania p-ksylenu.

Takie rozwiązania można zatem zastosować w przypadku utleniania cykloheksanu do kwasu adypinowego, prowadząc proces w środowisku kwasu octowego, w obecności cykloheksanonu.

Każda droga zwiększenia selektywności i stopnia przereagowania surowca zasługuje na uznanie. Również wyeliminowanie szkodliwych dla środowiska czynników utleniających, np. kwasu azotowego jest oczekiwanym rozwiązaniem. Z tego względu podjęcie tej tematyki jest w pełni uzasadnione.

Badania były prowadzone pod kierunkiem Pani dr hab. inż. Beaty Orlińskiej, prof. PŚI, która zajmuje się tematyką utleniania węglowodorów od szeregu lat. Gwarantuje to odpowiedni poziom naukowy przeprowadzonych eksperymentów.

CHARAKTERYSTYKA PRACY

Badania Doktoranta dotyczą:

- utleniania c-anu powietrzem do mieszaniny c-olu, c-onu i wodoronadtlenku cykloheksyłu w obecności układów katalitycznych zawierających NHPI,
- utleniania c-onu tlenem/powietrzem w kwasie octowym,
- utlenianie c-anu w roztworze kwasu octowego i mieszaniny c-anu z c-onem w obecności układów katalitycznych zawierających HNPI (bez udziału kwasu octowego).

W badaniach eksperymentalnych Doktorant zajął się również wydzielaniem kwasu adypinowego z mieszaniny poreakcyjnej i jego oczyszczaniem.

Uzupełnieniem badań były procesy utleniania wybranych węglowodorów cyklicznych do alkoholi i ketonów oraz cyklicznych ketonów do kwasów dikarboksylowych.

Zakres prowadzonych badań, w szczególności warunki procesowe były zbliżone do warunków przemysłowych.

Procesy utleniania prowadzono w reaktorach laboratoryjnych o objętości 100 i 600 cm³. Produkty reakcji analizowano chromatograficznie. Określono również zawartość związków nadtlenowych, kwasów (LK) i estrów (LZ).

OCENA MERYTORYCZNA

Studium literaturowe.

Część teoretyczną opracowano w oparciu o 228 pozycji literaturowych, głównie czasopism naukowych. Jest to właściwa, reprezentatywna literatura, dotycząca przeprowadzonych w pracy badań. Dobrze, że w pracy o charakterze technologicznym przytoczone zostały schematy reakcji wyjaśniające powstawanie produktów reakcji, w tym ubocznych produktów. Doktorant analizuje reakcje, zachodzące zgodnie z mechanizmem wolnorodnikowym łańcuchowym. W kolejnym etapie rozpatruje udział soli metali o zmiennej wartościowości, generujących powstawanie rodników. Autor podaje sole kobaltu i mangan, choć w przemyśle w procesach utleniania stosuje się również inne sole, np. miedzi.

Kolejna część pracy dotyczy otrzymywania kwasu adypinowego. Autor przytoczył mechanizm utleniania c-olu i c-onu kwasem azotowym (V) do kwasu adypinowego.

Autor przedstawił również alternatywne drogi otrzymywania kwasu adypinowego (m.in. bezpośrednie utlenianie c-anu, utlenianie, c-olu i c-onu, utlenianie c-enu, utlenianie n-heksanu, karbometoksylicacja butadienu, syntezy z surowców odnawialnych). *Czy selektywność podana w tekście (8 do 85%) jest relatywnie wysoka? (str. 34).*

Następnie Autor wyjaśnia udział HNPI w reakcjach utleniania. *Proponuję pisać atom azotu w cząsteczce NHPI.*

Przedstawiona przez Doktoranta analiza danych literaturowych jest wartościowym opracowaniem. Zawiera krytyczne uwagi Autora. W moim odczuciu jest dobrym przygotowaniem do realizacji zaplanowanych w pracy badań eksperymentalnych.

Część badawcza.

Utlenianie cykloheksanu.

Reakcję utleniania cykloheksanu prowadzono w obecności układów katalitycznych (acetyloacetonianu kobaltu i 2-etylokapronianu kobaltu) zawierających NHPI. Doktorant

stwierdził wyższą zawartość produktów utleniania w przypadku stosowania układu katalitycznego zawierającego 2-etylokapronian kobaltu. *Biorąc pod uwagę prezentowany w pracy mechanizm reakcji utleniania c-anu, w którym istotną rolę odgrywają jony kobaltu, czy uzyskane wyniki należy wiązać z właściwościami lipofilowymi reszt kwasowych, a więc z rozpuszczalnością soli kobaltu w środowisku reakcji? Przy omawianiu wyników w pracy doktorskiej Doktorant używa określenia „wpływa na szybkość reakcji” (np. str. 55, str. 57 i szereg kolejnych). Jest to nieuzasadnione, bowiem w pracy nie prowadzono badań kinetycznych. Autor używa określenia wydajność produktów, w innym zaś miejscu stężenie produktów (np. str. 59). Trudno jest ocenić poprawność formułowanych stwierdzeń, bowiem w pracy nie zdefiniowano wydajności, selektywności i stopnia przereagowania.*

Na rys. 31 Autor przedstawia wpływ ilości NHPI na skład produktów oraz szacunkową selektywność reakcji utleniania cykloheksanu do wodoronadtlenku, c-olu i c-onu. *Dlaczego szacunkową i dlaczego dla 100% konwersji tlenu? Lepiej byłoby nie szacować ale wyliczyć na podstawie rzeczywistego składu mieszaniny poreakcyjnej, z bilansu masowego.*

Badania układów katalitycznych wieloskładnikowych pokazały korzystny wpływ jonów Fe^{2+} i NHPI na stosunek molowy c-onu/c-olu.

Jakie katalizatory stosowano w eksperymencie opisanym wynikami w tabeli 33?

W przypadku procesu z przepływem powietrza nie uzyskano istotnych zmian w składzie produktów.

Ciekawy fragment badań dotyczy określenia rozpuszczalności NHPI. Jest to istotne z punktu widzenia praktyki przemysłowej. Autor zaproponował dozowanie NHPI w roztworze c-olu. Stwierdza przy tym, że dodawany c-ol może ulegać utleniającemu odwodornieniu do c-onu. *Jak Autor wyobraża sobie przebieg takiego utleniającego odwodornienia?*

W kolejnym etapie Autor zbadał wpływ c-olu na proces utleniania cykloheksanu w obecności układów katalitycznych zawierających jony kobaltu i żelaza oraz NHPI. W obu przypadkach obecność c-olu nie zwiększyła zawartości produktów tlenowych w mieszaninie poreakcyjnej. Stężenie NHPI (w różnych temperaturach) miało wpływ na stosunek molowy c-onu do c-olu. Wydłużenie czasu prowadzenia procesu utleniania cykloheksanu nie wpłynęło praktycznie na skład mieszaniny poreakcyjnej.

Utlenianie cykloheksanonu do kwasu adypinowego.

Reakcję utleniania cykloheksanonu do kwasu adypinowego prowadzono w obecności wybranych katalizatorów, w środowisku kwasu octowego. Wysoką aktywnością charakteryzował się katalizator manganowy. Obecność w układzie katalitycznym NHPI nie wpłynęła korzystnie na przebieg procesu. Wzrost temperatury prowadzenia procesu prowadził do obniżenia selektywności tworzenia kwasu adypinowego. Jak należało się spodziewać, stosując powietrze, jako czynnik utleniający, uzyskano wyższą selektywność tworzenia kwasu adypinowego.

Na str. 75 Autor prezentuje na rys 48 mieszaninę reakcyjną w trakcie utleniania cykloheksanonu do kwasu adypinowego w obecności katalizatora manganowego. Zmianę barwy mieszaniny Autor wyjaśnia zmianą stopnia utlenienia jonów manganu. Jest to wyjaśnienie logiczne. *Jak mają się do tego wyjaśnienia właściwości katalityczne jonów manganu, zaprezentowane zresztą przez Autora na rys. 12 (dla katalizatora kobaltowego)?*

Doktorant na str. 77 zaznacza, że wszystkie badane w tym fragmencie badań katalizatory rozpuszczały się w układzie reakcyjnym. *Czy ten warunek nie był spełniony w odniesieniu do wcześniej badanych katalizatorów (np. str. 71)?*

Autor uzyskał w obecności katalizatora manganowego 100% konwersję cykloheksanonu (str. 77, rys. 49). Jest to wynik bardzo dobry. *Jak mają się te wyniki do rezultatów zamieszczonych na str. 75? W tym samym miejscu Autor pisze o 7-10% wydajności kwasu glutarowego. (brak takich danych w załączniku na str.173). Również i w tym przypadku wzrost temperatury prowadzenia procesu prowadził do wzrostu konwersji cykloheksanonu.*

Aktywność układów katalitycznych zawierających obok jonów manganu jony innych metali była niższa od aktywności jonów manganu. *Jak można to wyjaśnić?*

Jeżeli bada się aktywność katalizatora przy dwóch jego stężeniach, to lepiej używać określenia, dla wyższego stężenia, a nie wraz ze wzrostem stężenia.

Doktorant stwierdził, że przebieg procesu zależy od ilości wprowadzonego do reaktora kwasu octowego w stosunku do cykloheksanonu. Ten fragment badań jest interesujący z punktu widzenia praktyki przemysłowej. Istotna jest również szybkość przepływu powietrza przez mieszaninę reakcyjną. Autor wyjaśnia to dostępnością tlenu. *Kłóci się to z wpływem ciśnienia czynnika utleniającego.*

Doktorant oszacował zawartość tlenu w mieszaninie reakcyjnej na około 1,5% (str.87), po czym w badaniach stosował 9,1% jego zawartość. *Dlaczego?*

Doktorant zaproponował kilka wariantów przemysłowego prowadzenia procesu otrzymywania kwasu adypinowego z cykloheksanu. Sugestie Autora mogą być pomocne dla

producentów kwasu adypinowego. We fragmencie dotyczącym recyklu kwasu octowego doktorant twierdzi, że w recyklowanym kwasie octowym mogą być obecne substancje wodoronadtlenowe, aldehydy i inne związki chemiczne. *Czy oznaczono zawartość/obecność tych związków w zawracanym kwasie octowym?*

Zastosowanie kaskady dwóch reaktorów pozwoliło otrzymać kwas adypinowy z cykloheksanonu z 77% wydajnością przy 100% konwersji surowca.

Utlenianie cykloheksanu/mieszaniny cykloheksanu z cykloheksanem

Cykloheksan utleniano w obecności jonów metali o zmiennej wartościowości (kobalt, mangan) oraz NHPI, w środowisku kwasu octowego. Doktorant stwierdził wyższą aktywność układów katalitycznych składających się z jonu metal i NHPI. Zwiększenie zawartości NHPI skutkowało wzrostem konwersji cykloheksanu oraz selektywności reakcji tworzenie kwasu adypinowego. *Trudno jest interpretować prezentowane w tabelach 25 i 26 wyniki, bowiem warunki prowadzenia procesu utleniania są różne. Podobnie jest z wynikami w tabeli 27.*

Badając wpływ ciśnienia tlenu Autor stwierdził, że wzrost ciśnienia prowadzi do zwiększenia konwersji cykloheksanu oraz selektywności tworzenia kwasu adypinowego. Jest to wniosek odmienny, jak to miało miejsce w przypadku utleniania cykloheksanonu.

Zamiana tlenu na powietrze spowodowała obniżenie konwersji cykloheksanu i, co jest zaskakujące, selektywności do kwasu adypinowego.

Dodatek cykloheksanonu do cykloheksanu pozwolił uzyskać kwas adypinowy z selektywnością 49%, przy wysokiej konwersji surowca. *Dyskusyjny jest mechanizm utleniania zamieszczony na rys. 70. Atomy wodoru przy węglu alfa do podwójnego wiązania (atomy allilowe) są reaktywne i nie ma konieczności tworzenia odmiany ołowej.*

Zwiększenie stężenia jonów kobaltu w badanym układzie katalitycznym (kobalt, mangan, NHPI) nie wpłynęło korzystnie na konwersję surowca i selektywność tworzenia kwasu adypinowego. Korzystny wpływ na przebieg procesu ma wzrost stężenia jonów manganu w badanym układzie katalitycznym. Doktorant stwierdza, że wzrost stężenia jonów manganu nie wpływa zasadniczo na konwersję cykloheksanu, która zmienia się od 42 do 51% (właściwie od 37 do 51%). *Jest to stwierdzenie nieuzasadnione, zwłaszcza, że w tym samym zakresie stężeń jonów manganu konwersja cykloheksanolu zmienia się 65 do 78%.*

Wzrost stężenia NHPI w układzie katalitycznym miał jedynie wpływ na konwersję cykloheksanu. Na przebieg reakcji utleniania miały również wpływ temperatura, stosunek

objętościowy cykloheksanu do cykloheksanonu, czas prowadzenia procesu i rodzaj czynnika utleniającego (tlen/powietrze).

W procesie utleniania z przepływem powietrza stwierdzono również wpływ stosunku objętościowego cykloheksanu do cykloheksanonu,

Doktorant zauważył wytrącanie się osadów w czasie prowadzenia procesu utleniania. Zdaniem Doktoranta w osadach są: kwas adypinowy, kwas glutarowy i kwas bursztynowy. Zapewne Doktorant zbadał skład osadów.

Przy stosunku $c-an/c-on = 7/1$ zauważono wytrącanie się katalizatora. Doktorant wyjaśnia to „spadkiem polarności układu”, po jakimś czasie jego wzrostem. Jest to spekulacja nie potwierdzona konkretnymi badaniami. *W innym miejscu Doktorant pisze „zmniejszając stosunek obj. c-anu/c-onu, spada polarność układu, co związane jest z gorszą rozpuszczalnością stosowanych katalizatorów”.* Czyżby?

Doktorant proponuje następnie zastąpienie dotychczas stosowanego katalizatora 2-etylokapronianem kobaltu(II). Wyjaśnia to większą lipofilowością katalizatora. *Jak mają się do siebie współczynniki podziału wymienionych katalizatorów?*

Dla zaproponowanego katalizatora Doktorant przebadał wpływ rodzaju czynnika utleniającego (tlen/powietrze) i wpływ temperatury (raczej w dwóch temperaturach, a nie w zakresie 110 do 140°C). *Trudno jest w pełni zinterpretować uzyskane wyniki, bowiem warunki prowadzenia procesu są nieporównywalne (tabele 41,42).*

Wydzielanie i oczyszczanie kwasu adypinowego

Obszerny fragment badań dotyczy wydzielenia i oczyszczania kwasu adypinowego. Jest to czasochłonny etap, wymagający od Doktoranta dużego chemicznego doświadczenia. Uzyskane wyniki będą zapewne pomocne dla potencjalnych producentów kwasu adypinowego.

Utlenianie wybranych cykloalkanów i cyklicznych ketonów

Oddzielny fragment badań dotyczy utleniania wybranych cykloalkanów (cyklopentan, cyklooktan). Jest to fragment badań niekoniecznie związany z tematem rozprawy doktorskiej. Nie jest to jednak zarzut stawiany Doktorantowi.

W tym przypadku Doktorant zastąpił NHPI bardziej lipofilową formą 4-dodekanoksykarbonylo-N-hydroksyftalimidu (NHPI-C₁₂). Jony metali o zmiennej wartościowości (kobalt, żelazo) stosował w postaci soli kwasu 2-etylokapronowego.

Zastosowany układ katalityczny z NHPI-C₁₂ okazał się lepszym katalizatorem w porównaniu z układem zawierającym NHPI. Uzyskano również wzrost stosunku molowego c-on/c-ol.

Dla tego samego układu katalitycznego Doktorant przeprowadził proces utleniania cykloalkanów w ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym. Uzyskał korzystny wpływ obecności scCO₂ na wydajność c-olu i c-onu. W przypadku cyklopentanu uzyskał większy stosunek cyklopentanonu/cyklopentanolu. Również w przypadku cyklooktanu bardziej lipofilowy NHPI-C₁₂ prowadził do wzrostu wydajności odpowiedniego ketonu i alkoholu.

Doktorant przeprowadził również proces utleniania wybranych cyklicznych ketonów do odpowiednich kwasów dikarboksyłowych. Reakcję prowadził w środowisku kwasu octowego, w obecności soli metali (mangan, kobalt) o zmiennej wartościowości.

Badane katalizatory okazały się aktywnymi w reakcji utleniania cyklopentanonu do kwasu glutarowego. Bardziej aktywne okazały się katalizatory mieszane (Co-Mn). Zastąpienie tlenu powietrzem prowadziło, zgodnie z oczekiwaniem, do wzrostu selektywności tworzenia kwasu. Również obniżenie temperatury prowadzenia procesu utleniania miało pozytywny wpływ na selektywność tworzenia kwasu glutarowego.

Utlenianie innych cyklicznych ketonów (cykloheptanon, cyklooktanon, cyklododekanon, 3-metylocykloheksanon, 4-metylocykloheksanon) prowadziło również do otrzymania kwasów dikarboksyłowych. W przypadku 2-metylocykloheksanonu otrzymano kwas 6-oksoheptanowy. Konwersje wyjściowych ketonów były wysokie (do 99%).

Przedstawione w pracy badania wskazują, że Autor:

- wykazał się nieprzeciętną wiedzą w obszarze procesów katalitycznych,
- opanował różne techniki prowadzenia procesu utleniania w skali laboratoryjnej,
- opanował podstawowe techniki analizy składu mieszaniny poreakcyjnej,
- opanował techniki wydzielania i krystalizacji produktów reakcji utleniania,
- nabył umiejętności krytycznej analizy wyników eksperymentalnych.

Pozytywnym elementem prowadzonych przez Doktoranta badań jest krytyczna analiza uzyskanych wyników, biorąca pod uwagę warunki przemysłowe oraz aspekt ekonomiczny.

Zdecydowana większość moich uwag zamieszczonych w tekście ma charakter porządkujący bogaty materiał doświadczalny uzyskany przez Doktoranta, bardzo bogaty materiał, który z pewnością będzie przydatny dla producentów kwasu tereftalowego.

W czasie obrony pracy doktorskiej chciałbym by Doktorant odniósł się do następujących kwestii:

- biorąc pod uwagę prezentowany w pracy mechanizm reakcji utleniania c-anu, w którym istotną rolę odgrywają jony kobaltu, czy uzyskane wyniki należy wiązać z właściwościami lipofilowymi reszt kwasowych, a więc z rozpuszczalnością soli kobaltu w środowisku reakcji?,
- jak Autor wyobraża sobie przebieg utleniającego odwodornienia?,
- jak mają się właściwości katalityczne jonów manganu, wobec zmiany barwy mieszaniny reakcyjnej.

WNIOSEK KOŃCOWY

Stwierdzam, że oceniana praca doktorska Pana mgr inż. Dawida Lisickiego pt. „Badania nad procesami utleniania cykloheksanu i cykloheksanonu tlenem do kwasu adypinowego wobec N-hydroksyftalimidu” spełnia wymagania zapisane w Ustawie (Ustawa z dnia 14 marca 2003r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki, Obwieszczenie Marszałka Sejmu Rzeczypospolitej Polskiej z dnia 3 czerwca 2016 – D.U. 2016, poz. 882, Rozporządzenie MNiSW z dnia 26 września 2016 roku - D.U. z dnia 30 września 2016 roku, poz. 1586) i wnoszą do Wysokiej Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej w Gliwicach o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ogarnowski Jacek