

POLITECHNIKA ŚLĄSKA
WYDZIAŁ CHEMICZNY
KATEDRA TECHNOLOGII CHEMICZNEJ ORGANICZNEJ I PETROCHEMII

PRACA DOKTORSKA

**Badania nad procesami utleniającego rozszczepienia alkenów z
wykorzystaniem nadtlenku wodoru lub tlenu**

*Research on the processes of oxidative cleavage of alkenes with hydrogen
peroxide or oxygen*

mgr inż. Dariusz Pyszny

Promotor: dr hab. inż. Beata Orlińska, prof. PŚ

GLIWICE 2020

Składam serdeczne podziękowania Pani dr hab. inż. Beacie Orlińskiej, prof. w PŚ, Promotorowi niniejszej pracy, za pomoc w sformułowaniu tematu, wnikliwe uwagi, zaangażowanie oraz ogromną życzliwość.

Wyrazy podziękowania składam również prof. Janowi Zawadiakowi i wszystkim pracownikom Katedry Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii za pomoc w realizacji pracy badawczej.

Spis treści

1	Wstęp i cel pracy	6
2	Część literaturowa	7
2.1	Źródła wyższych olefin	7
2.2	Różne ścieżki syntezy kwasów karboksylowych z olefin	8
2.3	Rozszczepienie wiązań podwójnych za pomocą Oxone	11
2.4	Rozszczepienie wiązań podwójnych za pomocą organicznych związków nadtlenowych	12
2.5	Rozszczepienie wiązań podwójnych za pomocą nadtlenu wodoru	13
2.5.1	Utlenianie olefin alifatycznych.....	13
2.5.2	Utlenianie olefin cyklicznych.....	17
2.5.3	Utlenianie nienasyconych kwasów tłuszczowych i ich estrów	18
2.6	Utlenianie olefin wobec katalizatorów wolframowych.....	20
2.7	Rozszczepienie wiązań podwójnych za pomocą tlenu cząsteczkowego	23
2.7.1	Utlenianie tlenem trypletowym	23
2.7.2	Utlenianie tlenem singletowym.....	27
2.8	Utlenianie olefin tlenem wobec NHPI	28
3	Omówienie wyników	32
3.1	Zakres pracy	32
3.2	Utlenianie 1-dodekenu za pomocą H ₂ O ₂	33
3.2.1	Wprowadzenie.....	33
3.2.2	Dobór utleniacza i katalizatora.....	33
3.2.3	Wpływ kwasów	37
3.2.4	Wpływ stężenia i ilości nadtlenu wodoru.....	40
3.2.5	Wpływ temperatury	42
3.2.6	Wpływ katalizatora przeniesienia międzyfazowego (PTC)	43
3.2.7	Podsumowanie badań utleniającego rozszczepienia 1-dodekenu.....	45
3.3	Utlenianie α-olefin C ₃₀₊ za pomocą H ₂ O ₂	46
3.3.1	Wprowadzenie.....	46
3.3.2	Wpływ mieszania	49
3.3.3	Wpływ ilości i rodzaju PTC	50
3.3.4	Wpływ ilości i rodzaju kwasu mineralnego	53
3.3.5	Wpływ ilości i stężenia H ₂ O ₂	55
3.3.6	Wpływ kwasu wolframowego.....	57
3.3.7	Wpływ temperatury	58

3.3.8	Wpływ dodatku rozcieńczalnika	58
3.3.9	Oczyszczanie produktu utleniania α -olefin C30+	60
3.3.10	Określenie efektów cieplnych utleniającego rozszczepienia α -olefin C30+	63
3.3.11	Porównanie surowca (α -olefin C30+) i produktu utleniania	70
3.3.12	Wstępne założenia technologiczne procesu utleniania α -olefin C30+	72
3.4	Utlenianie mikrowosku polietylenowego (MWPE) za pomocą H ₂ O ₂	84
3.4.1	Wprowadzenie	84
3.4.2	Wstępne próby utleniania MWPE	84
3.5	Utlenianie α -metylostyrenu za pomocą O ₂	89
3.5.1	Wprowadzenie	89
3.5.2	Wpływ rozpuszczalnika	90
3.5.3	Wpływ ilości NHPI i temperatury	91
3.5.4	Wpływ jonów metali przejściowych	93
3.5.5	Wpływ inicjatora azowego	94
3.5.6	Wpływ lipofilowej pochodnej NHPI	95
3.5.7	Wpływ dodatku acetofenonu jako rozpuszczalnika	96
3.5.8	Wpływ przepływu tlenu	96
3.5.9	Wpływ soli alkiloamoniowej	97
3.5.10	Wpływ ilości soli alkiloamoniowej	98
3.5.11	Wpływ ilości NHPI w obecności soli alkiloamoniowych	99
3.5.12	Wpływ temperatury wobec soli alkiloamoniowych i NHPI	101
3.6	Utlenianie związków nienasyconych tlenem bez rozpuszczalnika	102
3.6.1	Utlenianie wobec NHPI oraz inicjatora azowego lub jonów kobaltu	102
3.6.2	Utlenianie wobec soli alkiloamoniowych	104
3.7	Badania oddziaływania pomiędzy NHPI a solami alkiloamoniowymi	105
3.8	Utlenianie olefin C30+ za pomocą H ₂ O ₂ i O ₂	108
4	Podsumowanie i wnioski	110
5	Część eksperymentalna	113
5.1	Utlenianie 1-dodekenu związkami nadtlenowymi	113
5.2	Utlenianie olefin C30+ nadtlenkiem wodoru	115
5.3	Dwuetaповe utlenianie olefin C30+ nadtlenkiem wodoru oraz tlenem	116
5.4	Utlenianie MWPE nadtlenkiem wodoru	117
5.5	Utlenianie olefin i innych związków tlenem	118
5.6	Metody analityczne	120
5.6.1	Chromatografia gazowa	120

5.6.2	Oznaczanie liczby kwasowej i zmydlania	120
5.6.3	Oznaczanie stężenia H_2O_2	122
5.6.4	Oznaczanie temperatur topnienia i lepkości.....	123
5.6.5	Oznaczanie zawartości wolframu.....	123
5.6.6	Spektroskopia NMR i FTIR	123
5.7	Obliczenia.....	124
5.7.1	Obliczenia teoretycznej liczby bromowej oraz maksymalnej liczby kwasowej.....	124
5.7.2	Obliczenia zależności konwersji H_2O_2 od stężenia początkowego i końcowego.....	124
5.7.3	Obliczenia pH wodnych roztworów Luviquatu, CTMAPTS, H_3PO_4 , H_2SO_4	125
5.7.4	Obliczenia zależności LK od pH dla wodnych roztworów kwasu mrówkowego	125
5.7.5	Obliczenia ciepła reakcji utleniania olefin z H_2O_2	126
5.7.6	Obliczenia bilansu energetycznego procesu utleniania olefin C_{30+}	127
5.7.7	Obliczenia struktur kompleksów NHPI z anionem halogenkowym.....	128
5.8	Odczynniki	128
6	Literatura	131
7	Dorobek naukowy	138
8	Załączniki	141

Spis skrótów

2-IPN – 2-izopropenylonaftalen, 2-(prop-1-en-2-yl)naftalen
4-FAMS – 4-fluoro- α -metylostyren, 1-fluoro-4-(prop-1-en-2-yl)benzen
4-MeAMS – 4-metylo- α -metylostyren, 1-metylo-4-(prop-1-en-2-yl)benzen
4-MeOAMS – 4-metoksy- α -metylostyren, 1-metoksy-4-(prop-1-en-2-yl)benzen
acac – acetyloacetonian
ACHN – 1,1'-azobis(cykloheksanokarbonitryl)
AcOAc – bezwodnik octowy
AcPh – acetofenon, 1-fenylotanon
AIBN – 2,2'-azobis(izobutyronitryl)
Aliquat336 – chlorek trioktylometyloamoniowy
AMS – α -metylostyren, 1-(prop-1-en-2-yl)benzen
C16-NHPI – 4-heksadekanoksykarbonylo-*N*-hydroksyftalimid
CoTPP – kompleks kobaltu(II) z tetrafenylporfiryną
CPC – chlorek cetylopirydyniowy, chlorek heksadecylopirydyniowy
CPS – wodorosiarczan/siarczan heksadecylopirydyniowy (mieszanina)
CTMAPTS – *p*-toluenosulfonian heksadecylotrimetyloamoniowy
CWP – fosforowolframian heksadecylopirydyniowy
DMA – *N,N*-dimetyloacetamid
DMDOAB – bromek dimetylodioktadecyloamoniowy
EtOAc – octan etylu
HFA – heksafluoroaceton, 1,1,1,3,3,3-heksafluoropropan-2-on
IBA – kwas 4-jodobenzoowy
LE – liczba estrowa produktu po przemywaniu wodą
LK – liczba kwasowa produktu po przemywaniu wodą
LKs – liczba kwasowa surowego produktu
Luviquat – diwodorofosforan heksadecylo-dimetylo(2-hydroksyetylo)amoniowy
LZ – liczba zmydlania produktu po przemywaniu wodą
MCH – metylocykloheksan
Me₃tacn – 1,4,7-trimetylo-1,4,7-triazacyklononan
MeCN – acetonitryl
MIL-101 – materiał typu MOF
MTBE – eter metylowo-*tert*-butylowy
MTOAC – chlorek metylotrioktyloamoniowy
MTOAHS – wodorosiarczan metylotrioktyloamoniowy
MWPE – mikrowosk polietylenowy
NHPI – *N*-hydroksyftalimid
NMO – *N*-tlenek *N*-metylomorfoliny
PCWP – perokso-tris(heksadecylopirydyno)-12-wolframofosforan
PDC – kwas dipikolinowy, kwas pirydyno-2,6-dikarboksylowy
PE – polietylen
PP – polipropylen
PTC – katalizator przeniesienia międzyfazowego
PTSA – kwas *p*-toluenosulfonowy

t.t. – temperatura topnienia
t.w. – temperatura wrzenia
TBAA – octan tetrabutylamoniowy
TBAB – bromek tetrabutylamoniowy
TBAF – fluorek tetrabutylamoniowy
TBAHS – wodorosiarczan tetrabutylamoniowy
TBHP – wodoronadtlenek *tert*-butylu
t-BuPh – *tert*-butylobenzen
TEMPO – rodnik 2,2,6,6-tetrametylopiperidynowo-1-oksylowy
THAHS – wodorosiarczan tetraheksylamoniowy
THF – tetrahydrofuran
TMSN₃ – azydek trimetylosilanu
[hmim]Cl – chlorek 1-heksylo-3-metyloimidazoliowy

1 Wstęp i cel pracy

Głównym celem pracy było sprawdzenie możliwości uzyskiwania produktu o charakterze polarnych wosków z długołańcuchowych olefin terminalnych (α -olefin C30+) w reakcjach utleniającego rozszczepienia wiązań podwójnych C=C. Procesem tym wykazała zainteresowanie firma Keim-Additec Surface GmbH produkująca woski.

Woski to szeroka grupa substancji chemicznych będących głównie mieszaninami oligomerów, polimerów i innych związków organicznych o różnych długościach łańcuchów węglowodorowych często posiadających grupy funkcyjne takie jak: hydroksylowe, karboksylowe, estrowe, karbonylowe a także amidowe. Typowo woski charakteryzują się temperaturami topnienia z zakresu 50 ÷ 90°C i lepkościami poniżej 10 000 mPa·s (10°C powyżej t.t.) [1]. Woski można podzielić na naturalne i syntetyczne. Woski naturalne to woski zwierzęce, roślinne oraz kopalne np. woski montanowe i parafinowe. Woski syntetyczne to przede wszystkim woski poliolefinowe (PE, PP) oraz woski Fischera-Tropscha. Część z nich poddawana jest częściowemu utlenianiu w celu wprowadzenia grup polarnych (m.in. -OH, -COOH). Woski posiadające liczne grupy polarne są stosowane do otrzymywania emulsji wodnych nakładanych na powierzchnię różnych materiałów. Woski znajdują bardzo liczne zastosowania m.in. w produkcji farb, tonerów, lakierów, klejów, gumy, smarów, świec, dodatków do polimerów (PVC, PS), materiałów wybuchowych, ceramiki, kosmetyków, izolatorów elektrycznych, past do polerowania. Woski służą do ochrony powierzchni (metali, drewna, papieru, skóry, owoców) przed rdzą, zadrapaniem, wysychaniem oraz nadają twardość i połysk.

W reakcji utleniającego rozszczepienia wiązań podwójnych w olefinach wykorzystuje się różnorodne czynniki utleniające, jak np. KMnO_4 , ozon, związki nadtlenowe i in. W pracy, ze względu na ochronę środowiska, skupiono się nad możliwością wykorzystania w tej reakcji tzw. zielonych utleniaczy, jak nadtlenek wodoru i tlen. Ich zastosowanie wiąże się z opracowaniem odpowiednich, efektywnych systemów katalitycznych.

Praca była częściowo finansowana z NCN (OPUS 7; nr UMO-2014/13/B/ST8/04256) oraz NB-285/RCh-5/2013 Keim-Additec.

2 Część literaturowa

2.1 Źródła wyższych olefin

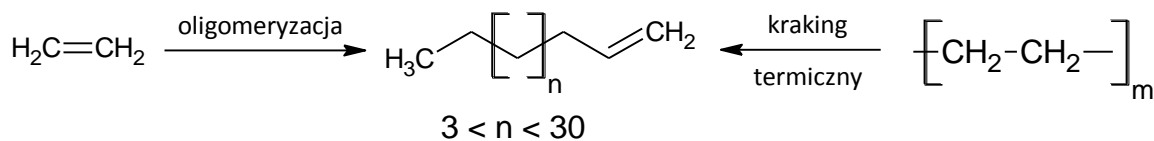
Wyższe olefiny (długołańcuchowe) w skali przemysłowej otrzymywane są wieloma metodami. Najważniejsze z nich to: kraking termiczny wosków parafinowych, katalityczne odwodornienie wyższych alkanów, chlorowanie-dehydrochlorowanie wyższych alkanów, oligomeryzacja etylenu [2,3].

Kraking termiczny wosków parafinowych (rysunek 2.1) jest procesem rodnikowym prowadzonym w wysokich temperaturach ($500 \div 600^\circ\text{C}$) w obecności pary wodnej. Produkt zawiera głównie α -olefiny ($> 80\%$) o parzystej i nieparzystej liczbie atomów węgla oraz różnych długościach łańcuchów węglowych.

Katalityczne odwodornienie wyższych alkanów prowadzone jest wobec katalizatora platynowego (np. na Al_2O_3 z Li, Ge, As w procesie Pacol firmy UOP) w wysokich temperaturach ($450 \div 510^\circ\text{C}$). Produkt tej reakcji zawiera olefiny o takiej samej liczbie atomów węgla jak wyjściowy alkan jednak pozycja wiązania $\text{C}=\text{C}$ jest przypadkowa i dominują głównie olefiny wewnętrzne.

Podobnie chlorowanie-dehydrochlorowanie wyższych alkanów prowadzi do mieszanin olefin wewnętrznych o tej samej długości łańcucha. Proces obejmuje etap chlorowania alkanów do chloroalkanów (120°C) oraz etap dehydrochlorowania chloroalkanów do olefin (250°C) wobec katalizatora żelazowego.

Obecnie największe znaczenie przemysłowe ma oligomeryzacja etylenu (rysunek 2.1). Charakterystyczną cechą produktu oligomeryzacji jest bardzo wysoka zawartość liniowych α -olefin oraz parzysta liczba atomów węgla w łańcuchach. Początkowo była ona prowadzona wobec katalizatorów organoglinowych np. AlEt_3 (np. procesy Gulf lub Ethyl). Produkt procesu Gulf (prowadzonego $< 200^\circ\text{C}$ i ok. 25 MPa) zawiera głównie α -olefiny ($> 90\%$) i może służyć do otrzymywania olefin od C4 do ponad C30. Proces Ethyl umożliwia większą kontrolę długości łańcuchów powstających α -olefin dzięki dodatkowemu etapowi transalkilowania frakcji C4 z długołańcuchowymi alkilatami glinu. W procesie Ethyl osiąga się większą konwersję etylenu jednak produkt jest gorszej jakości (tylko 63% α -olefin w frakcji C16-C18) niż z procesu Gulf [2].



Rysunek 2.1. Główne metody otrzymywania wyższych α -olefin.

Dalszy rozwój procesów oligomeryzacji etylenu doprowadził do opracowania procesu SHOP (Shell Higher Olefin Process) [2,4,5]. Proces SHOP składa się z etapów oligomeryzacji, izomeryzacji oraz metatezy i pozwala na osiągnięcie bardzo wysokich zawartości liniowych α -olefin (96 ÷ 97%) w produkcie. Oligomeryzacja etylenu według technologii SHOP prowadzona jest wobec katalizatorów niklowych (np. difenylofosfinoctan niklu) w 80 ÷ 120°C oraz 7 ÷ 14 MPa. Frakcja C4-C10 wraz z frakcjami C20+ jest poddawana izomeryzacji wobec MgO jako katalizatora. W etapie izomeryzacji powstają olefiny wewnętrzne, które dalej kierowane są do metatezy. Metateza olefin prowadzona jest wobec katalizatorów renowych (np. Re_2O_7) lub molibdenowych. W wyniku tej reakcji powstają głównie olefiny wewnętrzne o parzystej i nieparzystej liczbie atomów węgla. W celu uzyskania α -olefin prowadzona jest metateza z nadmiarem etylenu.

Warto wspomnieć również o możliwościach produkcji α -olefin w procesach termicznego rozkładu polietylenu [6,7] pochodzącego z odpadów. Procesy tego typu są podobne do krakingu termicznego wosków parafinowych. W wyniku termicznego rozkładu polietylenu otrzymywane są frakcje: gazowa, ciekła i stała zawierające głównie węglowodory alifatyczne (C2+) w tym również α -olefiny. Frakcję ciekłą zwykle poddaje się dalszej destylacji frakcyjnej aby otrzymać odpowiednie paliwa.

Syntetyczne wyższe olefiny (długołańcuchowe) mają właściwości odpowiadające woskom niepolarnym (np. są stosowane zamiast wyższych parafin uzyskiwanych z ropy naftowej). Olefiny te są potencjalnymi surowcami do uzyskania produktów o charakterze wosków polarnych podobnych do naturalnych (np. wosk pszczeli, montanowy) lub syntetycznych (utlenionych wosków polietylenowych lub utlenionych wosków Fischera-Tropscha).

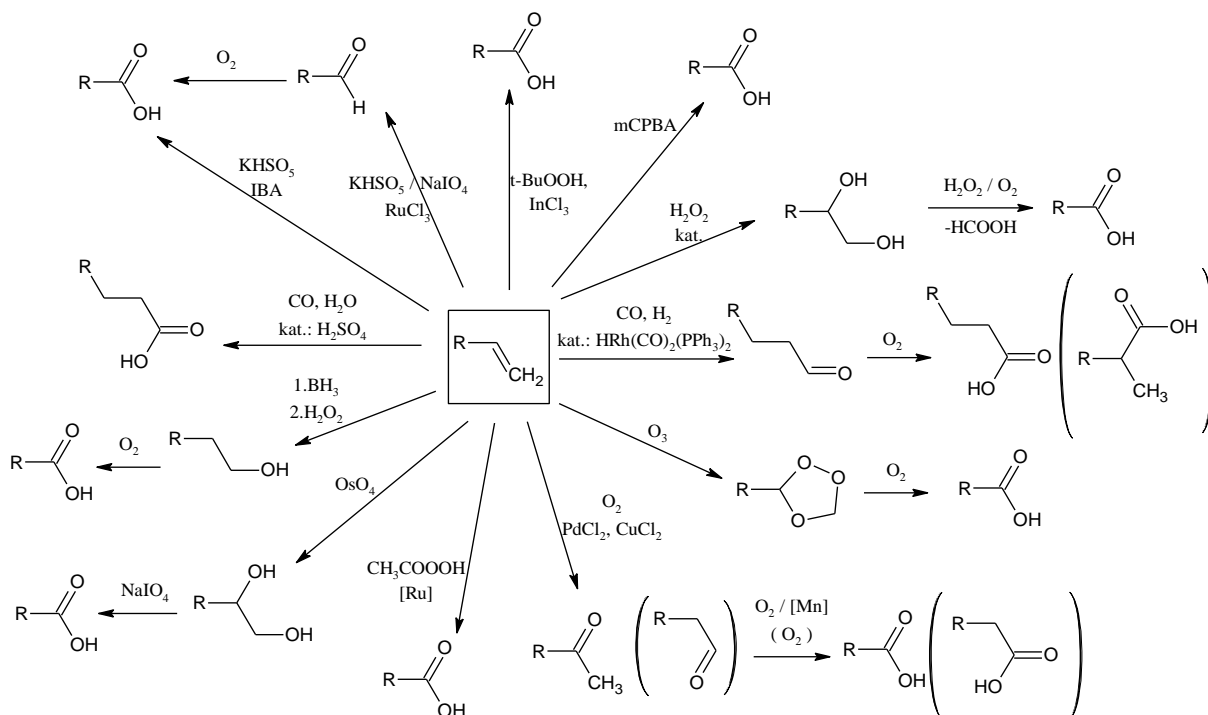
2.2 Różne ścieżki syntezy kwasów karboksylowych z olefin

Kwasy karboksylowe znajdują liczne zastosowania w zależności od długości łańcuchów węglowodorowych. Kwasy posiadające kilkanaście i więcej atomów węgla są wykorzystywane do produkcji środków powierzchniowo-czynnych, wosków, smarów, farb, lakierów, polimerów i innych.

Terminalne olefiny (α -olefiny) mogą zostać przekształcone w kwasy karboksylowe na wiele sposobów. Dominują metody oparte na utlenianiu, aczkolwiek możliwe jest wykorzystanie do tego celu procesów hydroformylowania, hydrokarboksylowania i innych (rysunek 2.2).

W procesie hydroformylowania olefin (tzw. synteza OXO) stosowane są: tlenek węgla, wodór i drogie katalizatory rodowe. Reakcja przebiega w wysokich temperaturach (>180°C) i pod wysokim ciśnieniem (8 ÷ 30 MPa) [8]. Zastosowanie kompleksów rodowo-fosfinowych jest konieczne aby uzyskać duży stosunek produktów prostołańcuchowych do tych o rozgałęzionej strukturze. Pośrednio wytworzone aldehydy są utleniane do kwasów karboksylowych w drugim etapie. Proces jest praktykowany przez firmę Celanese [8].

Do otrzymywania kwasów karboksylowych można także wykorzystać proces hydrokarboksylowania. W tym procesie olefiny reagują z CO i H₂O w obecności silnych kwasów (stężony kwas siarkowy, fosforowy, fluorowodór lub BF₃). Proces jest prowadzony w łagodniejszych warunkach (80°C, 10 MPa) w porównaniu do hydroformylowania [9]. Poważną wadą hydrokarboksylowania jest powstawanie głównie kwasów karboksylowych o rozgałęzionych łańcuchach, co jest spowodowane przegrupowaniem pośredniego jonu karbonyowego. Metodę tę stosuje firma Shell do produkcji kwasów neodekanowych [9].



Rysunek 2.2. Możliwe ścieżki przekształcenia α -olefin do kwasów karboksylowych.

Utleniające rozszczepienie wiązań podwójnych w olefinach może być przeprowadzone za pomocą utleniaczy stechiometrycznych, takich jak: KMnO₄, CrO₃ lub metodą Lemieux-Johnsona (OsO₄ + NaIO₄) [10]. Ze względu na toksyczność i powstające odpady substancje te powinny być coraz rzadziej stosowane. Mimo tego wykorzystanie OsO₄ wciąż budzi zainteresowanie i zaproponowano wiele ulepszeń od czasu gdy zastosowano go po raz pierwszy w reakcji utleniającego rozszczepienia. Główny utleniacz (NaIO₄) został zastąpiony przez inne (np. NaClO) co pozwoliło na zmniejszenie ilości OsO₄ do ilości katalitycznych, np. w reakcji utleniającego rozszczepienia wiązania podwójnego w kwasie oleinowym [11]. Wysokie wydajności kwasów karboksylowych (50 ÷ 97%) otrzymano, gdy zastosowano kombinację Oxonu i katalitycznych ilości OsO₄ (1% mol) w reakcji utleniającego rozszczepienia olefin, w obecności DMF jako rozpuszczalnika [12,13]. W pracy [14] opisano udoskonalenie metody Lemieux-Johnsona poprzez dodanie 2,6-lutydyny do układu OsO₄ + NaIO₄. Pozwoliło to na uzyskanie wysokich selektywności do aldehydów w reakcjach utleniającego rozszczepienia wiązań podwójnych w związkach organicznych z różnymi grupami funkcyjnymi [14].

Dihydroksylowanie olefin według Upjohna za pomocą *N*-tlenku *N*-metylomorfoliny (NMO) w obecności katalitycznych ilości OsO₄ prowadzi do otrzymania dioli. W kolejnym etapie stosuje się NaIO₄, aby rozszcześcić diole do ketonów/aldehydów. Metoda ta została usprawniona poprzez zastosowanie PhI(OAc)₂, zamiast NaIO₄, i dodatek 2,6-lutydyny wraz z katalitycznymi ilościami OsO₄ (2% mol). W ten sposób otrzymano aldehydy i ketony z wydajnościami dochodzącymi do 90÷98% [15]. Stosowanie NaIO₄, NMO, PhI(OAc)₂ lub Oxonu jako utleniaczy wiąże się z powstawaniem dużych ilości produktów ubocznych w wyniku ich redukcji. W celu zmniejszenia ilości odpadów zaproponowano jako utleniacz nadtlenek wodoru w reakcjach rozszczępienia olefin katalizowanych przez OsO₄. Wykorzystując 50% H₂O₂ i 1% mol OsO₄, w mieszaninach różnych rozpuszczalników organicznych, otrzymano głównie aldehydy (stosunek molowy aldehydu do kwasu w zakresie 4:1 do 23:1). Większe wydajności produktów rozszczępienia wiązań C=C uzyskano stosując jako substraty aromatyczne alkeny niż alifatyczne alkeny [16]. Choć OsO₄ wykazuje właściwości katalityczne w przedstawionych reakcjach, trzeba wspomnieć, iż ze względu, że jest to substancja lotna i silnie toksyczna, nie jest wskazane jej stosowanie w procesach na dużą skalę. Spośród innych katalizatorów warty uwagi jest RuO₄, gdyż jest mniej toksyczny i tańszy niż OsO₄. Można go także otrzymać *in situ* z innych związków rutenu, np. RuCl₃, RuO₂. W jednym z artykułów [17] opisano zastosowanie RuO₄ jako katalizatora w reakcji utleniającego rozszczępienia kwasu oleinowego z zastosowaniem ultradźwięków. Osiągnięto wysokie wydajności kwasów (81% azelainowego i 97% pelargonowego) w reakcji rozszczępienia wiązań C=C prowadzonej w obecności Aliquat336 oraz NaIO₄ jako utleniacza w mieszaninie H₂O/MeCN [17]. W celu ograniczenia dużego zużycia NaIO₄, zaproponowano [18] elektrolityczną regenerację tego utleniacza na anodzie z PbO₂/Ti. Według tej metody alkeny ulegają rozszczępieniu w wyniku pośredniego anodowego utleniania za pomocą IO₄⁻/RuO₄ w układzie MeCN/H₂O. Ilości zużywanego NaIO₄ obniżono do mniej niż 5% ilości potrzebnej do stechiometrycznego utleniania [18]. Należy jednak wziąć pod uwagę koszty wynikające z zużycia energii elektrycznej.

Metodą utleniającego rozszczępienia wiązań C=C powszechnie stosowaną w laboratorium i w skali przemysłowej jest ozonoliza. Metoda ta jest ciągle rozwijana i poświęca się jej dużo uwagi w literaturze [19]. Przykładowo Firma Emery Oleochemicals wytwarza kwas azelainowy i pelargonowy w wyniku ozonolizy kwasu oleinowego. Ilości produkowanego kwasu azelainowego to około kilku tysięcy ton na rok [20]. Utlenianie kwasu oleinowego prowadzi się w temperaturze 25 ÷ 45°C za pomocą tlenu zawierającego 1 ÷ 5% ozonu. W drugim etapie (prowadzonym w 75 ÷ 120°C), pośrednio wytworzone ozonki rozkładają się w obecności tlenu (bez ozonu) do kwasów azelainowego i pelargonowego [21]. Ozon jest jednak gazem trującym, a jego wytwarzanie wymaga specjalnych generatorów, co podwyższa koszty produkcji. Poza tym podczas ozonolizy powstają wybuchowe ozonki.

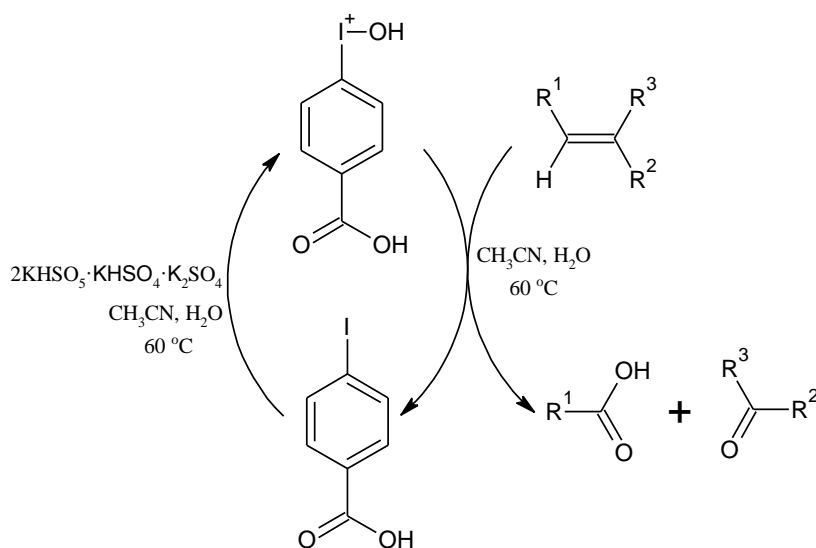
2.3 Rozszczepienie wiązań podwójnych za pomocą Oxone

Peroksymonosiarcezan potasu o wzorze KHSO_5 (znany także pod nazwami handlowymi jako CaroatTM i OxoneTM o składzie $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$) jest szeroko stosowany jako środek utleniający. Opisano zastosowanie RuCl_3 (3,5% mol) jako katalizatora w reakcjach utleniającego rozszczepienia olefin do aldehydów za pomocą Oxone [22]. Dobre rezultaty uzyskano w przypadku rozszczepienia olefin do aldehydów za pomocą Oxone [22]. Dobre rezultaty uzyskano w przypadku rozszczepienia stilbenu do benzaldehydu (wydajność 85%), gdy reakcję prowadzono w mieszaninie $\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}$ z NaHCO_3 jako buforem w celu zachowania neutralnego odczynu [22]. W przypadku substratów z terminalnym wiązaniem podwójnym, w tych samych warunkach otrzymano mieszaninę diolu, aldehydu i kwasu karboksylowego z małymi wydajnościami produktów rozszczepienia wiązań $\text{C}=\text{C}$ [22].

Utleniające rozszczepienie olefin za pomocą Oxone można przyspieszyć za pomocą jodoarenów jako organokatalizatorów. Przykładowo, kwas 4-jodobenzoesowy (IBA) zastosowano w reakcjach utleniającego rozszczepienia różnych związków zawierających wiązanie podwójne. IBA jest utleniany przez Oxone do aktywnej postaci, która reaguje z wiązaniem $\text{C}=\text{C}$ i jest regenerowana (Rysunek 2.3). Przykładowo w artykule [23] uzyskano dla substratów z terminalnym wiązaniem $\text{C}=\text{C}$ wysokie wydajności kwasów karboksylowych (90%) po 8 h w 60°C w mieszaninie $\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}$ jako rozpuszczalniku.

Reakcja utleniającego rozszczepienia zachodzi także bez IBA, ale w wyższych temperaturach. Utlenianie 1-tridekenu za pomocą Oxone w mieszaninie MeCN/woda , doprowadziło do otrzymania kwasu dodekanowego z wydajnością 61% po 24 h [24].

Ze stechiometrii reakcji wynika, że minimum 4 mole KHSO_5 są potrzebne na 1 mol wiązań $\text{C}=\text{C}$ aby otrzymywać kwasy karboksylowe, co oznacza 8 moli produktów ubocznych ($\text{KHSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$) jeśli używane są CaroatTM lub OxoneTM. Jest to istotna wada z przemysłowego punktu widzenia.



Rysunek 2.3. Utleniające rozszczepienie olefin za pomocą Oxone i IBA.

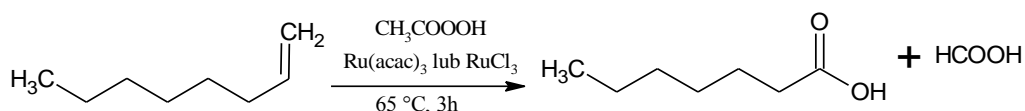
2.4 Rozszczepienie wiązań podwójnych za pomocą organicznych związków nadtlenowych

- Kwas *m*-chloronadtlenobenzoesowy (mCPBA)

Jednym z często stosowanych w reakcjach utleniania nadtlenokwasów jest mCPBA. W publikacji [25] przedstawiono zastosowanie mCPBA jako utleniacza również w reakcjach utleniającego rozszczepienia wiązań podwójnych a także potrójnych. Autorzy pracy [25] stwierdzili, że utlenianie 1-dekenu katalizowane jodomezytylenem (10% mol) zachodzi z wydajnością 84% kwasu nonanowego, gdy reakcję prowadzono w 48% roztworze HBF₄ (MeCN/woda) w 50°C. Jodomezytylen okazał się być najlepszym katalizatorem spośród wielu zbadanych jodoarenów. Jednak kwas *m*-chloronadtlenobenzoesowy nie jest odpowiedni do procesów na dużą skalę, ponieważ jest drogi a po reakcji pozostaje problematyczny kwas *m*-chlorobenzoesowy jako produkt uboczny.

- Kwas nadtlenooctowy (CH₃COOOH)

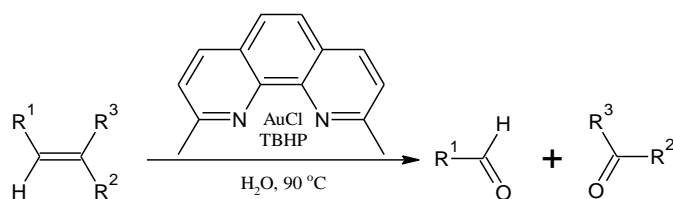
Kwas nadtlenooctowy (kwas nadoctowy) podobnie jak mCPBA jest również często stosowany w reakcjach utleniania. Może on być wytwarzany *in situ* z acetaldehydu oraz z O₂ podczas reakcji utleniania. Prowadzono również reakcje utleniającego rozszczepienia wiązań C=C. Przykładowo w artykule [26] użyto RuCl₃ lub Ru(acac)₃ jako katalizatora (0,1% mol) wraz z CH₃COOOH. Wówczas w reakcji 1-oktenu z kwasem nadtlenooctowym, w 65°C, po 3 h uzyskano kwas heptanowy z wydajnościami 66 ÷ 77%, w zależności od użytego rozpuszczalnika i katalizatora rutenowego (Rysunek 2.4) [26].



Rysunek 2.4. Utleniające rozszczepienie 1-oktenu za pomocą kwasu nadtlenooctowego.

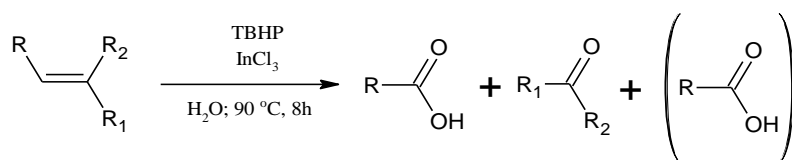
- Wodoronadtlenek *tert*-butylu (TBHP)

Wodoronadtlenek *tert*-butylu jest silnym utleniaczem i umożliwia także rozszczepienie wiązań podwójnych, co zostało wielokrotnie opisane w literaturze. Na przykład, 1,1-difenyloetylen utleniano za pomocą TBHP w obecności AuCl (5% mol) i neokuproiny (5% mol), w 90°C, i uzyskano benzofenon z wydajnością 93% po 3 h reakcji (Rysunek 2.5) [27]. Metoda ta jest efektywna jednak tylko z aromatycznymi alkenami i wymaga stosowania drogiego chlorku złota.



Rysunek 2.5. Utleniające rozszczepienie olefin za pomocą TBHP, neokuproiny i AuCl.

W publikacji [28] opisano możliwość zastosowania TBHP wraz z InCl_3 jako katalizatorem w reakcjach utleniającego rozszczepienia wiązań podwójnych a nawet potrójnych. Stwierdzono, iż InCl_3 (20% mol) katalizuje utleniające rozszczepienie 1-oktenu do kwasu heptanowego z wydajnością 81%, gdy substraty ogrzewano w 90°C , przez 8 h (Rysunek 2.6). Reakcja ta była nieco mniej efektywna gdy zastosowano alkiiny. Podano, iż katalizator można zawracać do kolejnych reakcji aż 6 razy bez znaczącego spadku efektywności.



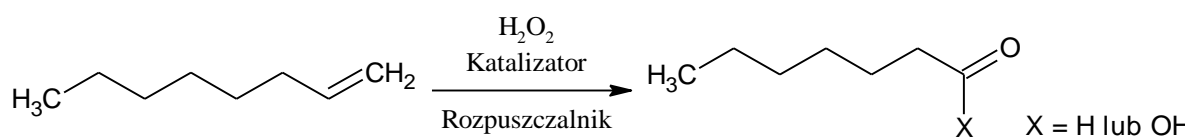
Rysunek 2.6. Utleniające rozszczepienie olefin za pomocą TBHP i InCl_3 .

Mimo ciągłego rozwoju metod z wykorzystaniem OsO_4 , RuO_4 , Oxone, TBHP, mCPBA itp. to jednak najbardziej przyjaznymi środowisku utleniaczami są tlen i nadtlenek wodoru, gdyż jedynym produktem ubocznym powstającym z nich jest woda. Uznaje się zatem za pożądane stosowanie ich w nowych technologiach.

2.5 Rozszczepienie wiązań podwójnych za pomocą nadtlenku wodoru

2.5.1 Utlenianie olefin alifatycznych

Zainteresowanie nadtlenkiem wodoru jako czynnikiem utleniającym stale rośnie ze względu na nowe metody wytwarzania oraz dużą skalę produkcji. Wiele publikacji opisuje zastosowanie H_2O_2 w reakcjach utleniającego rozszczepienia wiązań podwójnych. Bardzo często badane jest utlenianie 1-oktenu jako związku modelowego (rysunek 2.7, tabela 2.1) [29-42].



Rysunek 2.7. Utleniające rozszczepienie 1-oktenu do kwasu karboksylowego lub aldehydu.

W tabeli 2.1 porównano dane literaturowe dotyczące utleniającego rozszczepienia alifatycznych olefin terminalnych nadtlenkiem wodoru na przykładzie 1-oktenu. Produktami utleniającego rozszczepienia 1-oktenu są kwas heptanowy lub heptanal. Największą wydajność (100%) kwasu heptanowego uzyskano wobec kwasu 6-molibdeno-6-wolframofosforowego na nośniku w postaci MgO jako katalizatora (tabela 2.1, nr 1), jednak zastosowano go w dość dużych ilościach oraz wobec H_2O_2 o wysokich stężeniach. Wysokie wydajności kwasu heptanowego uzyskano także stosując jako katalizator MIL-101 tj. tereftalan chromu(III) o strukturze krystalicznej tzw. MOF (ang. Metal-Organic Framework). Stosowano czysty MIL-101 (tabela 2.1, nr 3) lub z dodatkiem magnetycznego nośnika (tabela 2.1, nr 7) w celu uproszczenia oddzielania go z mieszaniny reakcyjnej.

W obu przypadkach stosowano jednak duże ilości H₂O₂ (aż 10 moli na mol olefiny). W artykule [31] opisano oprócz utleniania 1-oktenu, wobec czystego MIL-101, reakcje w których uzyskano wysokie wydajności odpowiednich kwasów karboksylowych (85 ÷ 90%) z innych α-olefin np. 1-dodekenu.

Tabela 2.1. Utleniające rozszczepienie 1-oktenu za pomocą nadtlenu wodoru.

Nr	Utl. ^a	Katalizator	Rozp. ^b	czas [h]	T. [°C]	Wyd. ^c [%]	Produkt	Lit.
1	70% H ₂ O ₂ (4 ekw.)	H ₃ PMo ₆ W ₆ O ₄₀ /MgO (50 g/mol)	<i>t</i> -BuOH	4	60	100	kwas heptanowy	29
2	30% H ₂ O ₂ (5 ekw.)	[(<i>n</i> -C ₈ H ₁₇) ₃ NCH ₃] ₃ {PO ₄ [WO(O ₂) ₂] ₄ } (0,4% mol)	-	5	95	96	kwas heptanowy	30
3	30% H ₂ O ₂ (10 ekw.)	MIL-101 (10 g/mol)	CH ₃ CN	8	82	90	kwas heptanowy	31
4	35% H ₂ O ₂ (5 ekw.)	[(Me ₃ tacn)(CF ₃ CO ₂) ₂ Ru(OH ₂)]CF ₃ CO ₂	<i>t</i> -BuOH/ H ₂ O = 2:1	4	60	90	kwas heptanowy	32
5	30% H ₂ O ₂ (5 ekw.)	[C ₅ H ₅ NCetyl] ₃ {PO ₄ [WO(O ₂) ₂] ₄ } (0,4% mol)	-	5	80	85	kwas heptanowy	33
6	40% H ₂ O ₂ (5,5 ekw.)	[(<i>n</i> -C ₈ H ₁₇) ₃ NCH ₃] ₃ {PO ₄ [W(O)(O ₂) ₂] ₄ } (1% mol)	-	6	85	80	kwas heptanowy	34
7	30% H ₂ O ₂ (10 ekw.)	Fe ₃ O ₄ -SiO ₂ @MIL-101 (40 g/mol)	CH ₃ CN	8	82	80	kwas heptanowy	35
8	85% H ₂ O ₂ (5 ekw.)	Re ₂ O ₇ (1% mol)	dioksan/ AcOAc	16	90	53	kwas heptanowy	36
9	35% H ₂ O ₂ (4 ekw.)	[C ₅ H ₅ N(CH ₂) ₁₅ CH ₃] ₃ (PW ₁₂ O ₄₀) (2% mol)	<i>t</i> -BuOH	24	83	45	kwas heptanowy	37
10	30% H ₂ O ₂ (30 ekw.)	CH ₃ ReO ₃ (1% mol); HBF ₄ (10% mol)	MTBE	48	60	45	kwas heptanowy	38
11	30% H ₂ O ₂ (5 ekw.)	W/Zn-SnO ₂ (10% mol W)	CH ₃ CN	24	80	33	kwas heptanowy	39
12	30% H ₂ O ₂ (6 ekw.)	CH ₃ ReO ₃ (1% mol); HBF ₄ (10% mol)	MTBE	2	60	75	heptanal	40
13	30% H ₂ O ₂ (5 ekw.)	Cu ²⁺ kompleks (0,4% mol)	CH ₃ CN	1	30	57	heptanal	41
14	30% H ₂ O ₂ (5 ekw.)	Co ²⁺ kompleks na poliakryloamidzie (2% mol)	H ₂ O	12	75	25	heptanal	42

^a Utleniacz; ^b Rozpuszczalnik; ^c Wydajność produktu.

Jako katalizatory wykorzystano także różne związki renu(VII) aczkolwiek uzyskano średnie (ok. 50%) wydajności kwasu heptanowego mimo, że użyto H_2O_2 o wysokim stężeniu (tabela 2.1, nr 8) lub znacznego nadmiaru H_2O_2 (tabela 2.1, nr 10). W przypadku, gdy katalizatorem był $\text{CH}_3\text{ReO}_3 + \text{HBF}_4$ wówczas wobec mniejszej ilości H_2O_2 jako główny produkt reakcji otrzymano heptanal (tabela 2.1, nr 12). Katalizator w postaci kompleksu rutenu(III) również wykazuje dużą aktywność w procesie utleniania 1-oktenu (tabela 2.1, nr 4). Jednak związki renu i rutenu są bardzo drogie. Znacznie tańsze są związki wolframu, z których można otrzymać katalizatory reakcji utleniającego rozszczepienia wiązań $\text{C}=\text{C}$. Najczęściej stosowane są w postaci peroksofosforowolframianów z kationami o charakterze czwartorzędowych soli alkiloamoniowych. Procesy te prowadzone były w obecności rozpuszczalników (tabela 2.1, nr 9 i 11) lub bez rozpuszczalnika (tabela 2.1, nr 2, 5 i 6). Venturello wraz ze współpracownikami [34], zsyntezowali tetrakis(oksodiperoksowolframo)fosforan metylotrioktyloamoniowy, który wykorzystali jako katalizator utleniania wiązań $\text{C}=\text{C}$ za pomocą 40% H_2O_2 bez rozpuszczalników (tabela 2.1, nr 6). Uzyskali odpowiednie kwasy karboksylowe z wydajnościami około 80% zarówno z n-olefin terminalnych (1-okten, 1-heksadeken), olefin cyklicznych (cykloheksen), a także z olefin aromatycznych (styren). W literaturze opisano również wykorzystanie kompleksów miedzi (tabela 2.1, nr 13) lub kobaltu (tabela 2.1, nr 14) o charakterze zasad Schiffa. Jednak mimo, że użyto 5 moli H_2O_2 na mol 1-oktenu uzyskano średnie wydajności aldehydu (heptanal). Jak wynika z tabeli 2.1 większość procesów prowadzono w obecności rozpuszczalników (najczęściej w acetonitrylu).

Autorzy z Japonii [37], odkryli w latach 80. iż utlenianie olefin internalnych (wewnętrznych) zachodzi łatwiej niż w przypadku olefin terminalnych (α -olefin). Utleniające rozszczepienie 1-oktenu do odpowiedniego kwasu karboksylowego (heptanowego) zachodziło z umiarkowaną wydajnością (45%), gdy użyto 35% H_2O_2 wraz z cetylopirydyniową solą kwasu fosforowolframowego (CWP) (tabela 2.1, nr 9) [37]. Gdy przeprowadzili reakcję utleniania izomerycznego 2-oktenu w tych samych warunkach uzyskali większą wydajność kwasu karboksylowego (aż 72% kwasu heksanowego).

W 2017 roku opublikowano artykuł [39], w którym opisano zastosowanie związków wolframu osadzonych na dwutlenku cyny modyfikowanej cynkiem ($\text{WO}_3/\text{Zn-SnO}_2$) w utleniającym rozszczepieniu wiązań $\text{C}=\text{C}$ z 30% H_2O_2 (tabela 2.1, nr 10). Katalizator ten tworzy układ heterogeniczny z reagentami i może być łatwo oddzielony od mieszaniny poreakcyjnej. W trakcie reakcji WO_3 utlenia się i uwalnia się z powierzchni Zn-SnO_2 (aktywuje się) przechodząc do fazy ciekłej, w której katalizuje utlenianie olefiny. Po wyczerpaniu się H_2O_2 , ulega on redukcji do WO_3 i osadza się na Zn-SnO_2 (katalizator typu ang. *release and catch*). Katalizator ten wykazał dużą aktywność w reakcji utleniającego rozszczepienia olefin cyklicznych i aromatycznych, ale niewielką w przypadku olefin alifatycznych, takich jak 1-okten (i innych α -olefin) mimo, że autorzy zastosowali dość duże ilości wolframu (10% mol) [39].

W badaniach opisanych w pracy [30] przedstawiono utlenianie 1-oktenu, 1-dekenu i 1-dodekenu do odpowiednich kwasów karboksylowych za pomocą 30% H₂O₂ w obecności związków peroksowolframowych o ogólnym wzorze Q₃{PO₄[WO(O₂)₂]₄}. Gdy autorzy pracy zastosowali katalizator, w którym kationem Q był [CH₃(CH₃(CH₂)₇)₃N]⁺ uzyskali wysokie wydajności kwasów: heptanowego (96%), nonanowego (92%) oraz undekanowego (88%) po 5 godzinach reakcji w 95°C. Z badań tych wynika, że wydajność kwasów zmniejsza się wraz ze wzrostem masy molowej olefiny.

Kadyrov i Hackenberger [43] przetestowali różne czwartorzędowe sole amoniowe i fosfoniowe w roli PTC w reakcjach utleniania (z H₂O₂) związków z wiązaniem C=C, w tym również alifatycznych olefin terminalnych (C10, C12, C18). Reakcje prowadzili w obecności Na₂WO₄ i H₃PO₄ w 90°C otrzymując odpowiednie kwasy karboksylowe. Największe wydajności odpowiedniego kwasu karboksylowego (do 51%) uzyskali w reakcjach z [n-C₁₄H₂₉P(n-C₆H₁₃)₃]Cl oraz [(C₈-C₁₀)₃NCH₃]Cl (Adogen® 412) w roli PTC (tabela 2.2). Sole amoniowe pozwalają uzyskać większe wydajności dla wyższych (dłuższych) olefin niż sole fosfoniowe. Autorzy tej pracy stwierdzili również, że sole bromkowe katalizują rozkład nadtlenu wodoru.

W literaturze nie przedstawiono badań utleniania olefin o dłuższych łańcuchach węglowodorowych niż C18 (1-oktadeken).

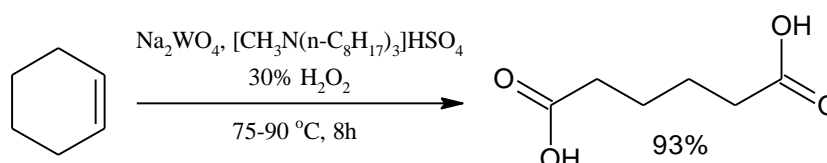
Tabela 2.2. Utleniające rozszczepienie 1-dekenu, 1-dodekenu, 1-oktadekenu wobec różnych PTC.

Nr	PTC	Kwas nonanowy z 1-dekenu	Kwas undekanowy z 1-dodekenu	Kwas heptadekanowy z 1-oktadekenu
1	[n-C ₁₄ H ₂₉ P(n-C ₆ H ₁₃) ₃][O ₂ P(C ₈ H ₁₇) ₂]	44	10	2
2	[n-C ₁₄ H ₂₉ P(n-C ₆ H ₁₃) ₃]Cl	51	50	32
3	[n-C ₁₂ H ₂₅ N(CH ₃) ₃]Cl	7	0	0
4	[PhCH ₂ (C ₁₂ -C ₁₆)N(CH ₃) ₂]Cl	21	13	2
5	[PhCH ₂ (n-C ₁₈ H ₃₇)N(CH ₃) ₂]Cl	5	30	0
6	[(C ₈ -C ₁₀) ₃ NCH ₃]Cl	37	49	51
7	[(n-C ₁₀ H ₂₁) ₃ NCH ₃]Cl	-	-	35
8	[(C ₁₄ -C ₁₈) ₂ N(CH ₃) ₂]Cl	15	32	16
9	[n-C ₁₆ H ₃₃ N(C ₂ H ₄ OH)(CH ₃) ₂]H ₂ PO ₄	35	23	0
10	[(C ₁₃ -C ₁₇ -CONHC ₂ H ₄)N(C ₂ H ₄ OH)CH ₃][SO ₃ (OCH ₃)]	38	10	2

Warunki: olefina (5 mmol); PTC (0,1 mmol); roztwór 0,2M Na₂WO₄ (0,05 mmol); roztwór 2M H₃PO₄ (0,05 mmol); 30% H₂O₂ (5 ml); 90°C; 24h.

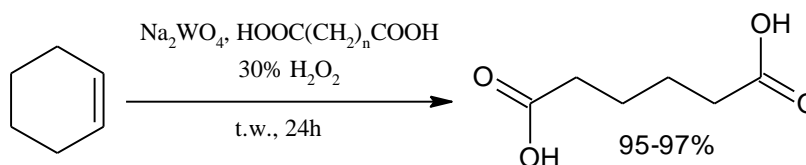
2.5.2 Utlenianie olefin cyklicznych

Dużo uwagi poświęcono w literaturze utlenianiu olefin cyklicznych w szczególności utlenianiu cykloheksenu. Poszukiwane są bowiem nowe metody otrzymywania kwasu adypinowego i innych kwasów dikarboksylowych. Bardzo dobre rezultaty uzyskano w reakcji utleniania cykloheksenu za pomocą 30% H_2O_2 i katalitycznych ilości Na_2WO_4 (1% mol) wraz z wodorosiarczanem metylo-tri-n-oktyloamoniowym (1% mol) jako katalizatorem przeniesienia międzyfazowego (PTC). Otrzymano kwas adypinowy z wydajnością 93% po 8 h reakcji w $75 \div 90^\circ\text{C}$ (Rysunek 2.8) [44]. Istotne jest, że proces przebiegał bez rozpuszczalnika.



Rysunek 2.8. Utlenianie cykloheksenu do kwasu adypinowego za pomocą 30% H_2O_2 i PTC.

W publikacji [45] zastąpiono PTC różnymi kwasami dikarboksyłowymi jako ligandami dla katalizatora (Na_2WO_4) w reakcji utleniania cykloheksenu. Najlepsze rezultaty otrzymano gdy zastosowano kwasy szczawiowy (1% mol) lub kwas pentanodiowy (1% mol) wraz z 1% mol Na_2WO_4 . Wydajności kwasu adypinowego osiągnęły wartości odpowiednio 96,6% i 95,1% (Rysunek 2.9).



Rysunek 2.9. Utlenianie cykloheksenu do kwasu adypinowego za pomocą 30% H_2O_2 z $(\text{CH}_2)_n(\text{COOH})_2$.

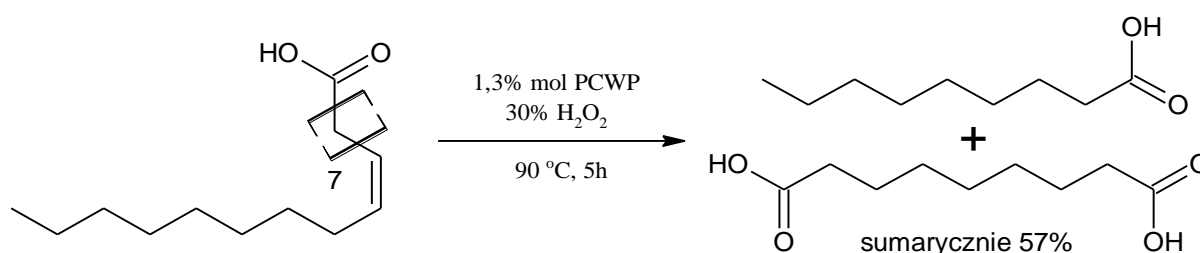
Inni badacze [46] wykorzystali związki kompleksowe perokswolframianów z organicznymi ligandami (np. pirydyniowymi) w reakcjach rozszczepienia wiązań $\text{C}=\text{C}$ w sfunkcjonalizowanych olefinach cyklicznych za pomocą 35% H_2O_2 w celu otrzymania kwasów dikarboksylowych z wysokimi wydajnościami. Stwierdzono, że kwas fosforowolframowy ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) bez dodatków typu PTC pozwala otrzymywać kwas adypinowy (95% wydajności) i inne kwasy polikarboksyłowe z niektórych cyklicznych związków nienasyconych (np. bezwodnik 1,2,3,6-tetrahydroftalowy) w reakcji z H_2O_2 [47].

Autorzy pracy [48] zastąpili Na_2WO_4 kwasem wolframowym z dodatkiem kwasów mineralnych: H_2SO_4 oraz H_3PO_4 , które zwiększają aktywność katalizatora i stabilność H_2O_2 . Pozwoliło to na wyeliminowanie PTC (mieszanina reakcyjna zawierała H_2WO_4 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , cykloheksen, 30% H_2O_2 w stosunku molowym 1 : 1,04 : 0,56 : 50 : 220). Opisano instalację pilotową z ciągłym przepływem reagentów przez kaskadę reaktorów ze stali nierdzewnej (4 x 5000 L). Osiągnięto bardzo wysoką wydajność kwasu adypinowego (94,7%) oraz jego czystość (99,0%). Podano iż katalizator może być zawracany i ponownie użyty nawet 20 razy bez znacznego spadku aktywności [48].

Na bazie powyższych informacji można wywnioskować, że cykliczne olefiny ulegają rozszczepieniu znacznie łatwiej niż łańcuchowe (acykliczne) w podobnych warunkach (H_2O_2 + katalizator wolframowy). Jest to związane prawdopodobnie z lepszą rozpuszczalnością produktów pośrednich w fazie wodnej.

2.5.3 Utlenianie nienasyconych kwasów tłuszczowych i ich estrów

Dużo uwagi poświęca się utleniającemu rozszczepieniu nienasyconych kwasów tłuszczowych i ich pochodnych. Utlenianie wiązań $\text{C}=\text{C}$ w tych związkach może być nową metodą otrzymywania kwasów dikarboksylowych z źródeł odnawialnych. Kwasy takie są wykorzystywane do produkcji poliestrów i poliamidów. W literaturze opisano m.in. wiele prób znalezienia nowych ścieżek wytwarzania użytecznego kwasu azelainowego. Perokso-tris(cetylopirydyno)-12-wolframofosforan (PCWP) został zastosowany przez autorów z Nowej Zelandii [49] jako katalizator reakcji utleniania kwasu oleinowego do kwasu azelainowego i pelargonowego. Prowadząc utleniające rozszczepienie kwasu oleinowego w obecności 1,3% mol PCWP, w 90°C , uzyskano kwas azelainowy i pelargonowy z sumaryczną wydajnością 57% po 5 h reakcji (Rysunek 2.10). Większą aktywność katalityczną wykazał inny kompleks tj. hydrat oksoperokso(pirydyno-2,6-dikarboksylano) molibdenu(VI), $\text{MoO}(\text{O}_2)[\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{CO}_2)_2](\text{H}_2\text{O})$, w tej reakcji. Całkowita wydajność pożądaných kwasów po 5 h osiągnęła wówczas wartość 82%.



Rysunek 2.10. Utleniające rozszczepienie kwasu oleinowego za pomocą PCWP jako katalizatora.

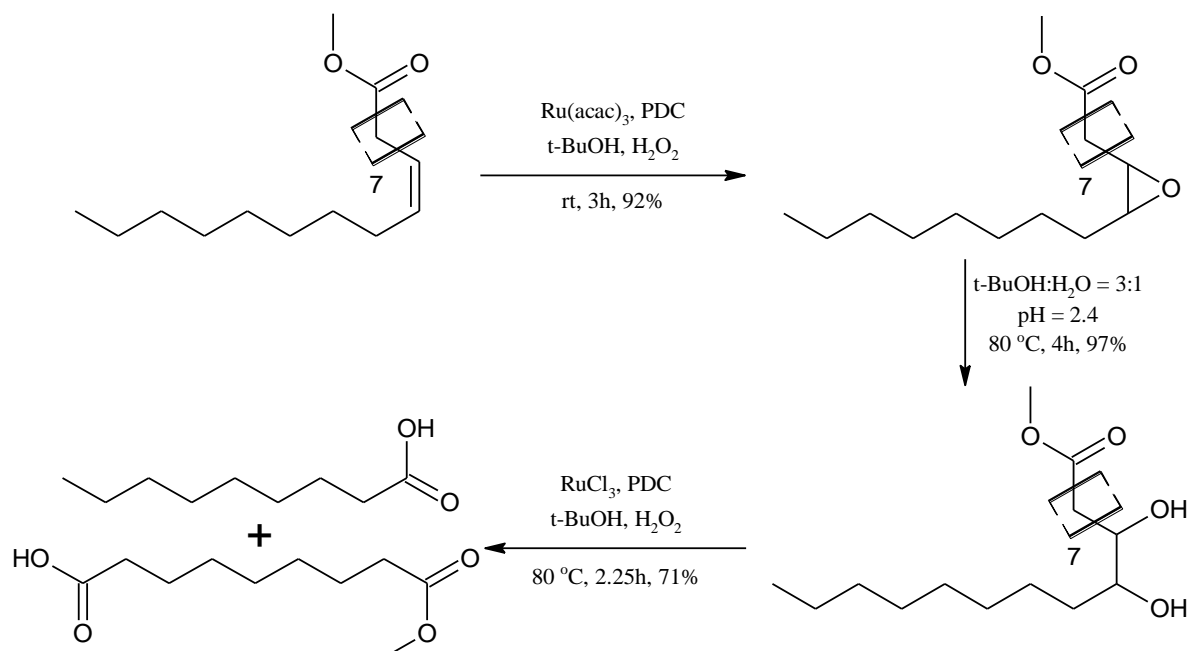
Rozszczepienie wiązania podwójnego w kwasie oleinowym zostało zbadane także z wykorzystaniem katalitycznych kompleksów perokswolframowych, które zostały wytworzone *in-situ* z odpowiednich czwartorzędowych soli amoniowych i $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ w 30% H_2O_2 [50]. W tabeli 2.3 przedstawiono wydajności kwasu azelainowego i pelargonowego otrzymanych w reakcji z 30% H_2O_2 , w 85°C , wobec 2% mol katalizatora. Uzyskano największe wydajności kwasów karboksylowych wobec katalizatora posiadającego kationy cetylopirydyniowe.

Tabela 2.3. Utleniające rozszczepienie kwasu oleinowego katalizowane perokso-wolframianami powstającymi *in-situ*.

Nr	Katalizator	Kwas azelainowy wydajność [%]	Kwas pelargonowy wydajność [%]
1	[n-Bu ₄ N] ₃ {PO ₄ [WO(O ₂) ₂] ₄ }	77,6	80,9
2	[C ₅ H ₅ N(n-C ₁₆ H ₃₃) ₃]{PO ₄ [WO(O ₂) ₂] ₄ }	81,5	86,1
3	[MeN(n-C ₈ H ₁₇) ₃]{PO ₄ [WO(O ₂) ₂] ₄ }	75,7	80,7
4	[(n-C ₈ H ₁₇) ₄ N] ₃ {PO ₄ [WO(O ₂) ₂] ₄ }	73,2	76,5

Warunki: 5 ekwiwaleńców 30% H₂O₂; 85°C; 5 h; 2% mol katalizatora.

W publikacji [51] oleinian metylu poddano utleniającemu rozszczepieniu za pomocą 35% H₂O₂ w trój etapowej reakcji. W pierwszym etapie, w reakcji epoksydowania w temperaturze pokojowej, zastosowano katalityczny system składający się z acetyloacetonianu rutenu(III) i kwasu dipikolinowego (pirydyno-2,6-dikarboksylowego, PDC), następnie w drugim etapie przeprowadzono hydrolizę epoksydu w środowisku kwaśnym (kwas siarkowy). Ostatni etap został zrealizowany w obecności RuCl₃ i PDC. Każdy etap przeprowadzono w *tert*-butanolu jako rozpuszczalniku. Uzyskano wysokie wydajności produktu głównego w poszczególnych etapach (rysunek 2.11).

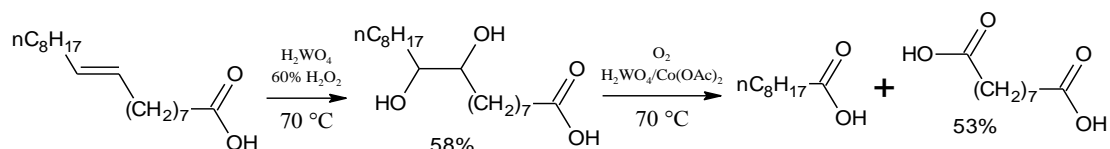


Rysunek 2.11. Utleniające rozszczepienie oleinianu metylu wobec katalizatora Ru/PDC.

Łatwo dostępny H₂WO₄ również został przetestowany w reakcjach utleniającego rozszczepienia nienasyconych kwasów tłuszczowych. Na przykład, przeprowadzono utleniające rozszczepienie

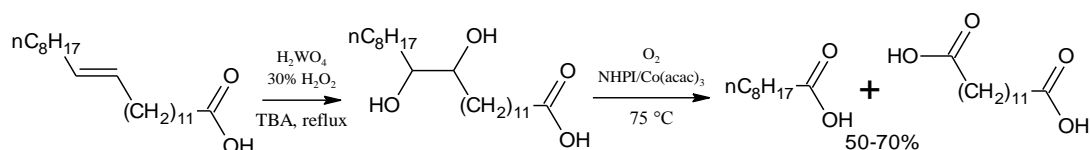
kwasu oleinowego do kwasu azelainowego (z wydajnością do 91%) stosując 60% H₂O₂ (ilość do nawet 8 ekwiwalentów) oraz 1% mol H₂WO₄ w roli katalizatora [52].

W celu ograniczenia ilości nadtlenu wodoru zużywanego w reakcjach utleniającego rozszczepienia wiązań podwójnych zaproponowano dwuetapowy proces utleniania. W reakcjach utleniającego rozszczepienia nienasyconych kwasów tłuszczowych, takich jak kwas oleinowy, w pierwszym etapie zastosowano H₂WO₄ (~0,01%) jako katalizator aby przeprowadzić dihydroksylowanie w 70°C. Gdy użyto 60% H₂O₂ uzyskano maksymalną konwersję około 72%, natomiast wydajność diolu osiągnęła 58% [53]. Produkt utleniania z pierwszego etapu zawierający katalizator wolframowy, został poddany dalszemu utlenianiu w 70°C, w autoklawie z O₂ (1,5 MPa), N₂ (3,0 MPa) oraz 1,6·10⁻⁵ M wodnym roztworem octanu kobaltu(II) (Rysunek 2.12). Maksymalnie uzyskano 52,5% wydajności kwasu azelainowego po 4,5 h [53]. Autorzy sugerują, że aktywną formą katalizatora w reakcji utleniania tlenem jest struktura Keggina (CoW₁₂O₄₀⁶⁻) a mechanizm nie jest rodnikowy.



Rysunek 2.12. Utleniające rozszczepienie kwasu oleinowego w reakcji z H₂O₂ i następnie z O₂.

W badaniach [54] przedstawiono dwuetapowe utlenianie kwasu erukowego. W pierwszym etapie także zastosowano kwas wolframowy jako katalizator reakcji dihydroksylowania wiązań C=C, ale z H₂O₂ o niższym stężeniu. Następnie przeprowadzono utlenianie otrzymanej mieszaniny tlenem w obecności *N*-hydroksyftalimidu (NHPI) i Co(acac)₃ jako katalizatorów (Rysunek 2.13). Otrzymano kwas brassyłowy i pelargonowy z wydajnościami około 50 ÷ 70% [54]. Generalna procedura otrzymywania kwasów dikarboksyłowych z nienasyconych kwasów tłuszczowych jest też opatentowana [55].

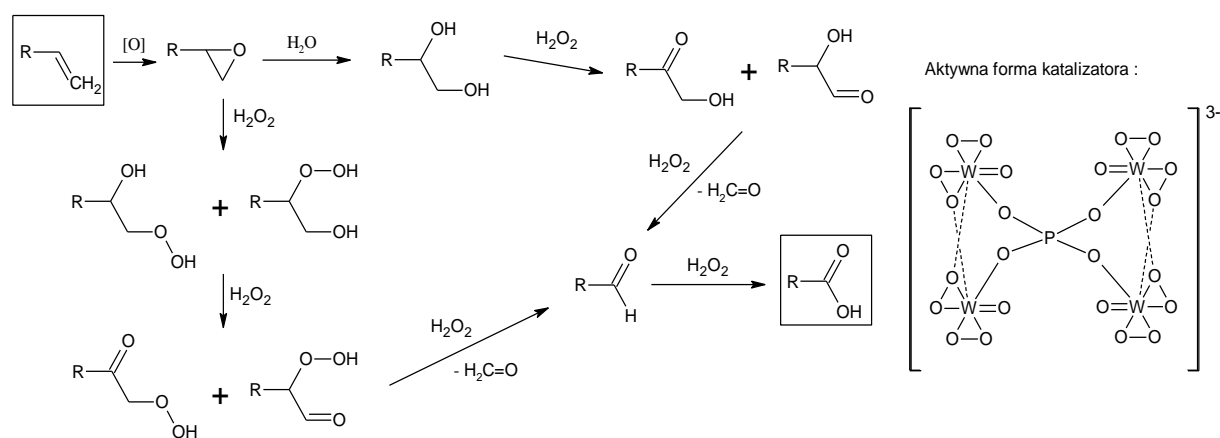


Rysunek 2.13. Utleniające rozszczepienie kwasu erukowego w reakcji z H₂O₂ i następnie z O₂.

2.6 Utlenianie olefin wobec katalizatorów wolframowych

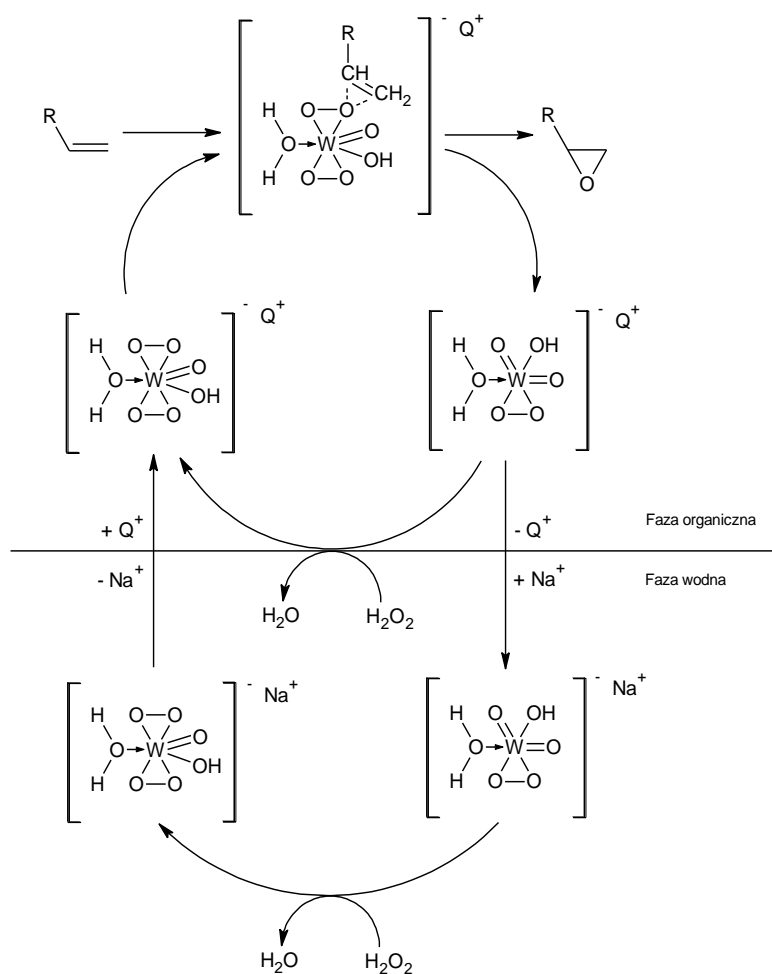
Utleniające rozszczepienie wiązań podwójnych C=C w reakcji z H₂O₂ jest wieloetapową reakcją. Przyjmuje się, że rozpoczyna się od epoksydacji katalizowanej przez związki wolframu. Epoksyd następnie ulega hydrolizie i/lub perhydrolizie prowadzących do powstania dioli wicynalnych i/lub hydroperoksyalkoholi. Produkty pośrednie ulegają dalszemu utlenianiu, które prowadzi do rozerwania wiązania C-C i wytworzenia ketonów i/lub aldehydów. Aldehydy ulegają dalszemu

utlenianiu do kwasów karboksylowych (Rysunek 2.14). Oprócz tych związków możliwe jest powstawanie również innych produktów pośrednich (hydroksyketonów, hydroksyaldehydów, laktonów) [34].



Rysunek 2.14. Etapy utleniającego rozszczepienia wiązań C=C w reakcji z H₂O₂.

Poczyniono próby zbadania mechanizmu utleniającego rozszczepienia wiązań C=C z udziałem związków wolframu(VI). Generalnie uważa się, że proces rozpoczyna się od aktywacji katalizatora wolframowego w reakcji z H₂O₂, co prowadzi do powstania mostków tlenowych O-O w strukturze katalizatora [56]. W procesie prowadzonym bez rozpuszczalnika, ale w obecności PTC aniony utlenionej (aktywnej) postaci katalizatora wolframowego są przenoszone z fazy wodnej do organicznej z pomocą jonów Q⁺ (np. alkiloamoniumowych) pochodzących z PTC. W fazie organicznej aktywna forma katalizatora reaguje z olefiną (rysunek 2.15). Katalizator wolframowy bierze również udział w kolejnych etapach utleniania tj. utlenianiu grup hydroksylowych (utlenianiu diolu) (rysunek 2.16) i prawdopodobnie również aldehydu do kwasu karboksylowego [57].

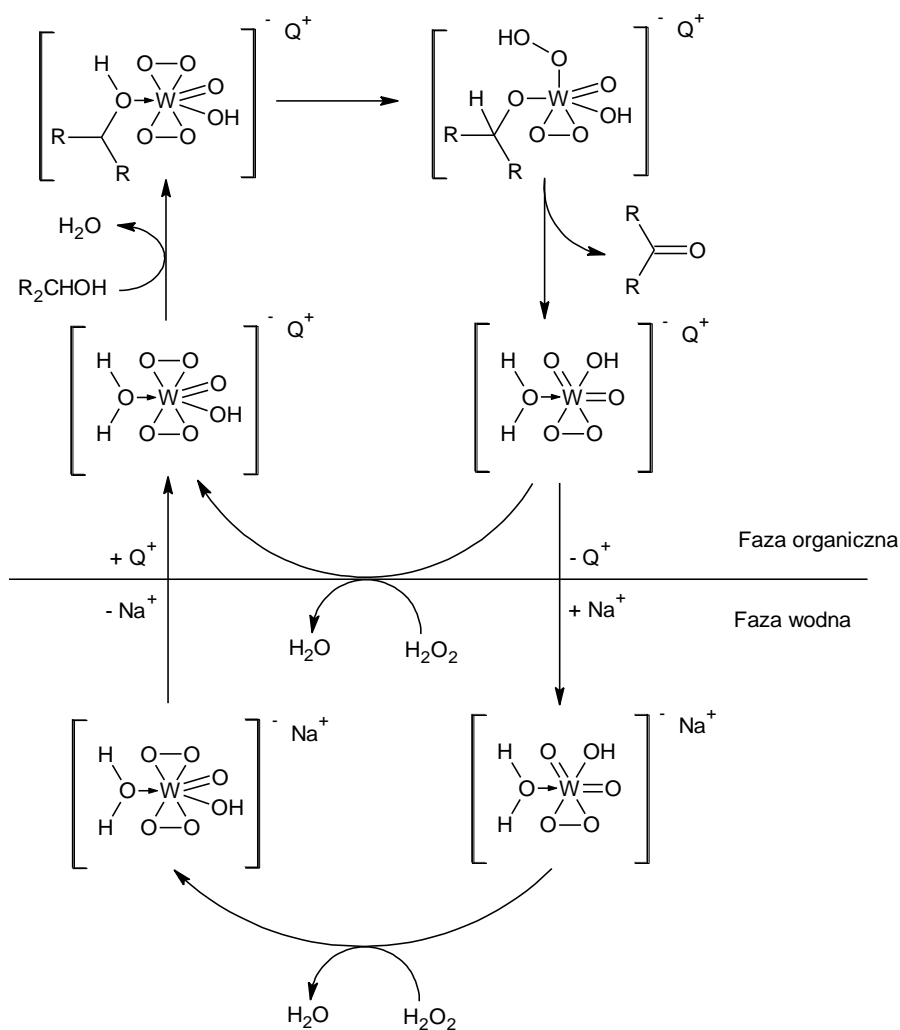


Rysunek 2.15. Mechanizm utleniania wiązań podwójnych C=C nadtlaniem wodoru wobec katalizatora wolframowego.

Kwas wolframowy (H₂WO₄) oraz wolframiany np. Na₂WO₄ reagują z kwasem fosforowym tworząc heteropolikwasy. Skład i struktura tych heteropolikwasów fosforowolframowych zależy od warunków reakcji tj. w szczególności od stosunku molowego kwasu fosforowego do wolframianu oraz pH roztworu [58, 59]. W środowisku silnie kwaśnym (pH < 1) powstaje głównie H₃PW₁₂O₄₀ o strukturze Keggina, ale przy wyższych pH powstaje kilka różnych heteropolikwasów: H₆P₂W₂₁O₇₁, H₇PW₁₁O₃₉ (pH > 2,2), H₆P₂W₁₈O₆₂, H₁₀P₂W₁₉O₆₇ (pH > 3,5), H₉PW₉O₃₄ (pH > 7,3). Związki te przechodzą jedne w drugie przy zmianie pH. W środowisku zasadowym (pH > 8,3) następuje rozkład heteropolikwasu.

Nierozpuszczalny w wodzie kwas wolframowy reaguje również z nadtlaniem wodoru. Reakcja ta prowadzi do powstawania rozpuszczalnych peroksowolframianów (z mostkami tlenowymi tj. O-O), których skład zależy od stosunku W:H₂O₂ a także pH roztworu [60]. Wraz ze wzrostem pH powstają WO_x²⁻ (gdzie x = 5, 6, 7 lub 8).

W przypadku gdy w mieszaninie reakcyjnej obecne są H₂WO₄, H₃PO₄ i H₂O₂ zachodzą reakcje prowadzące do powstania wielu różnych struktur peroksoheteropolikwasów. W środowisku kwaśnym dominuje H₃[PO₄(WO(O₂)₂)₄] (rysunek 2.14).

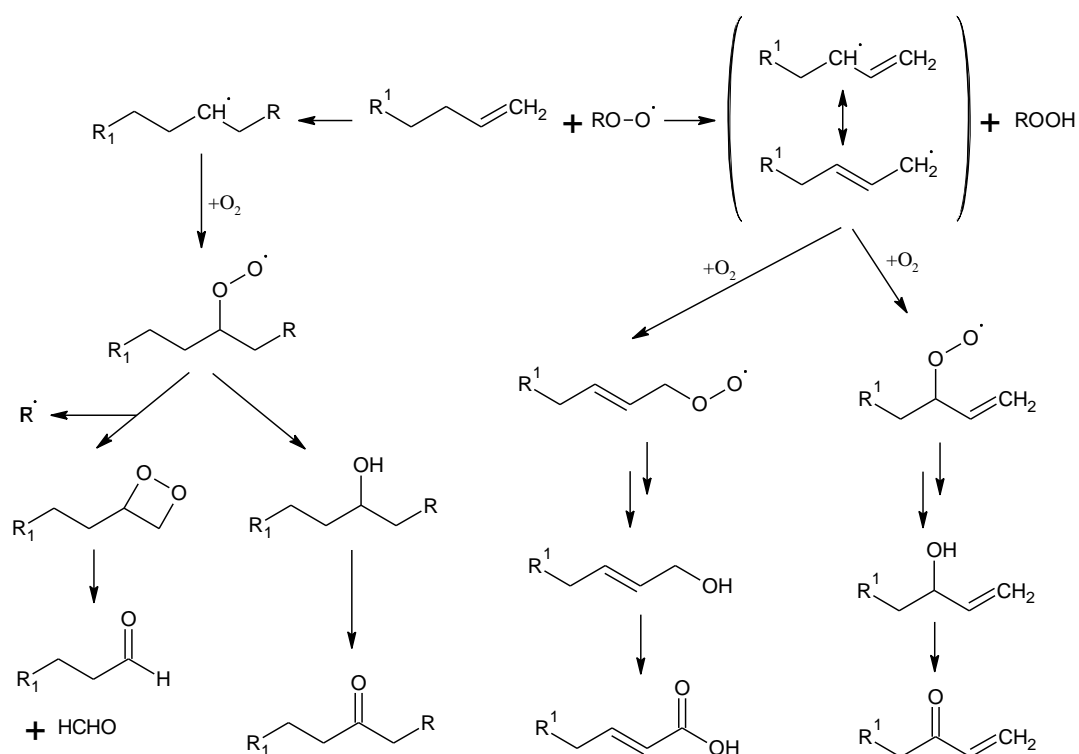


Rysunek 2.16. Mechanizm utleniania grup hydroksylowych nadtlenkiem wodoru wobec katalizatora wolfrامowego.

2.7 Rozszczępienie wiązań podwójnych za pomocą tlenu cząsteczkowego

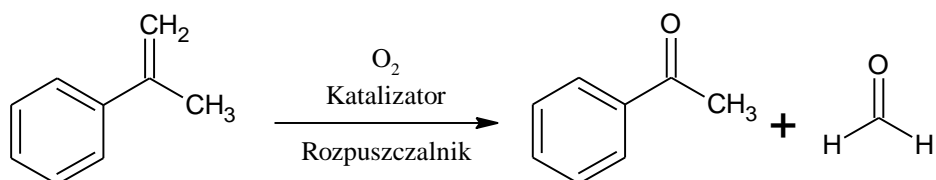
2.7.1 Utlenianie tlenem trypletowym

Tlen cząsteczkowy występuje naturalnie w formie trypletowej (3O_2) jako dirodnik i z tego powodu reaguje z materią organiczną według mechanizmu rodnikowego łańcuchowego. W przypadku utleniania olefin zachodzą dwie konkurencyjne reakcje (rysunek 2.17) [61]: addycja powstających w układzie rodników peroksylowych do wiązań podwójnych oraz odrywanie atomów H (głównie z pozycji allilowej). Dla większości olefin w procesie utleniania bezkatalitycznego dominuje ta druga reakcja. Powoduje to, że w procesie utleniania np. propylenu tlenem powstaje alkohol allilowy a nie tlenek propylenu.



Rysunek 2.17. Konkurencyjne reakcje zachodzące podczas utleniania olefin tlenem.

W literaturze dotyczącej utleniającego rozszczepienia tlenem wiązań C=C najczęściej badane są jako surowce styren i jego pochodne, a w szczególności α -metylostyren (AMS) (rysunek 2.18) [62-76]. Reakcje prowadzone były zarówno bezkatalitycznie, jak i wobec związków metali przejściowych lub organokatalizatorów. Większość procesów prowadzono wobec organicznych rozpuszczalników.



Rysunek 2.18. Utleniające rozszczepienie α -metylostyrenu (AMS) do acetofenonu (AcPh).

W tabeli 2.4 porównano dane literaturowe dotyczące utleniającego rozszczepienia α -metylostyrenu do acetofenonu za pomocą tlenu. Największą wydajność uzyskano wobec kompleksu chlorku miedzi(II) z fenantroliną (Tabela 2.4, nr 1). W reakcji tej istotną rolę odgrywał rozpuszczalnik (THF), ponieważ z niego w reakcji z O_2 powstawał wodoronadtlenek, który reagował z α -metylostyrenem. Podobną wydajność AcPh (87%) uzyskano wobec kompleksu triflanu żelaza(III) z ligandami pirydynowo-bisolidynowymi (Tabela 2.4, nr 2).

Stosowano również katalizatory palladowe i kobaltowe. Octan palladu(II) katalizuje reakcję utleniania AMS do AcPh ale wymaga dużych ilości kwasu *p*-toluenosulfonowego (PTSA) (Tabela 2.4, nr 4). Wówczas AcPh otrzymano z wydajnością 85%. Obecność PTSA jest niezbędna gdyż w środowisku zasadowym (Na_2CO_3) otrzymano diole i nie stwierdzono rozszczepienia wiązań C=C. Opisano również utlenianie AMS wobec kompleksu kobaltu z tetrafenylporfiryną (Tabela 2.4, nr 10).

W reakcji tej użyto bardzo małe ilości katalizatora kobaltowego oraz aż 3 mole izobutyroaldehydu na 1 mol AMS. Aldehyd utlenia się w warunkach reakcji do nadtlenokwasu, który następnie reaguje z AMS utleniając go do AcPh.

Tabela 2.4. Utleniające rozszczepienie α -metylostyrenu do acetofenonu.

Nr	O ₂ (MPa)	Katalizator	Inne	Rozp.	T. [°C]	Czas [h]	AcPh [%] ^a	Lit.
1	O ₂ (0,4)	[Cu(μ -Cl)Cl(fen)] ₂ (5% mol)	-	THF + H ₂ O (9:1)	60	15	91	62
2	O ₂ (0,1)	Fe(OTf) ₃ -L (1,15% mol)	-	ClCH ₂ CH ₂ Cl	75	8	87	63
3	O ₂ (0,1)	TEMPO (15% mol)	TMSN ₃ (1,5 ekw.)	MeCN	80	36	85	64
4	O ₂ (0,8)	Pd(OAc) ₂ (2% mol)	PTSA (20% mol)	H ₂ O + ClCH ₂ CH ₂ Cl (2:1 v/v)	100	24	85	65
5	O ₂ (0,1)	bis(4-metoksyfenylo) disulfid (5% mol)	Białe światło (LED)	MeCN	25	16	83	66
6	O ₂ (1)	t-BuONO (2% mol)	CO ₂ (12 MPa)	-	80	24	81	67
7	O ₂ (0,1)	NHPI (10% mol)	-	DMA	80	24	80	68
8	O ₂ (b.)	CoCl ₂ bezw. (10% mol)	-	tert-BuOH	75	20	74	69
9	O ₂ (0,013)	-	AIBN (0,01 M)	-	50	7	70	70
10	O ₂ (b.)	CoTPP (0,001% mol)	izobutyroaldehyd (3 ekw.)	PhCF ₃	80	4	68	71
11	O ₂ (0,1)	AIBN (25% mol)	-	CH ₃ NO ₂	60	12	61	72
12	O ₂ (0,1)	-	-	-	90	15	41	73
13	O ₂ (0,1)	CBr ₄ (30% mol)	hv (400W lampa Hg)	EtOAc	t.p.	10	38	74
14	O ₂ (0,2)	Trametes hirsuta G FCC 047	bufor (pH 6)	-	25	24	27	75
15	O ₂ (0,1)	Cupin TM1459	TBHP (3 ekw.)	-	30	20	21	76

a – wydajność acetofenonu; b. – przepływ tlenu (barbotaż); t.p. – temperatura pokojowa; L = ligand pirydyno-bisulidynowy.

W reakcji utleniania AMS badano także różne związki w roli organokatalizatorów, w tym: TEMPO (rodnik 2,2,6,6-tetrametylopiperydynowo-1-oksylowy) (Tabela 2.4, nr 3), azotan(III) *tert*-butylu (Tabela 2.4, nr 6), *N*-hydroksyfitalimid (Tabela 2.4, nr 7), azobis(izobutyronitryl) (Tabela 2.4, nr 11). Spośród tych katalizatorów największą wydajność AcPh uzyskano wobec TEMPO, jednak konieczne jest równoczesne stosowanie dużych ilości azydku trimetylosilanu (Tabela 2.4, nr 3). Autorzy pracy [72] użyli aż 25% mol AIBN w reakcji utleniającego rozszczepienia AMS i twierdzą, iż działa on jako katalizator. Ze względu na znaną niską stabilność termiczną tego związku azowego można przypuszczać, że AIBN częściowo zużywa się w procesie. Przedstawiono także badania, w których zastosowano światło do inicjowania utleniania AMS. Reakcje fotochemiczne prowadzono wobec aromatycznych disulfidów (Tabela 2.4, nr 5) lub tetrabromometanu (Tabela 2.4, nr 13), z których pod wpływem światła powstają rodniki reagujące z AMS. Badano również reakcje enzymatycznego utleniania AMS (Tabela 2.4, nr 14 i 15), jednakże uzyskano niewielkie wydajności AcPh.

Reakcje utleniającego rozszczepienia AMS tlenem zachodzą również bez dodatku katalizatora i bez rozpuszczalnika (Tabela 2.4, nr 9 i 12). Wymaga to jednak wyższej temperatury lub inicjatora.

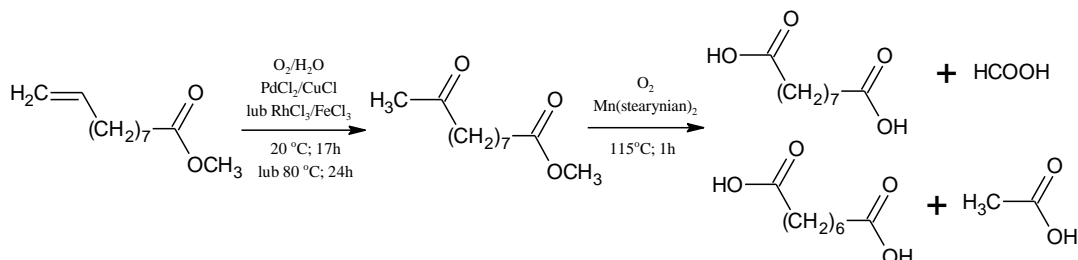
Specyficznym przykładem jest utleniające rozszczepienie 1,1-difenyloetyleny do benzofenonu. Cząsteczki 1,1-difenyloetyleny nie posiadają allilowych atomów wodoru więc możliwa jest tylko addycja tlenu do wiązania C=C. Przykładowo stwierdzono, że utlenianie 1,1-difenyloetyleny tlenem pod ciśnieniem atmosferycznym w 90°C bez katalizatora zachodzi z wydajnością benzofenonu 66% w ciągu 19 h [73]. W innej publikacji [77] opisano utlenianie 1,1-difenyloetyleny wobec zeolitu NaY oraz światła UV (313 nm) tlenem do benzofenonu z wydajnością 37% po 5 h reakcji w temperaturze pokojowej.

Z literatury wynika, że dobre selektywności utleniającego rozszczepienia wiązań podwójnych za pomocą tlenu osiągnąć można tylko dla alkenów aromatycznych (α -arylowych alkenów). Nawet w przypadku utleniania liniowych alifatycznych α -olefin tlenem wobec CBr₄ pod UV [74] nie uzyskano produktów rozszczepienia wiązania C=C.

Wyjątek stanowi utlenianie olefin wobec Pd(OAc)₂ (2% mol) wraz z PTSA (20% mol). W tych warunkach liniowe alifatyczne olefiny ulegają reakcji utleniającego rozszczepienia z nieco mniejszymi wydajnościami niż olefiny aromatyczne (74% heptanal z 1-oktenu) [65]. Mimo obecności O₂ aldehydy ulegają jednak bardzo powolnemu utlenianiu do kwasów karboksylowych.

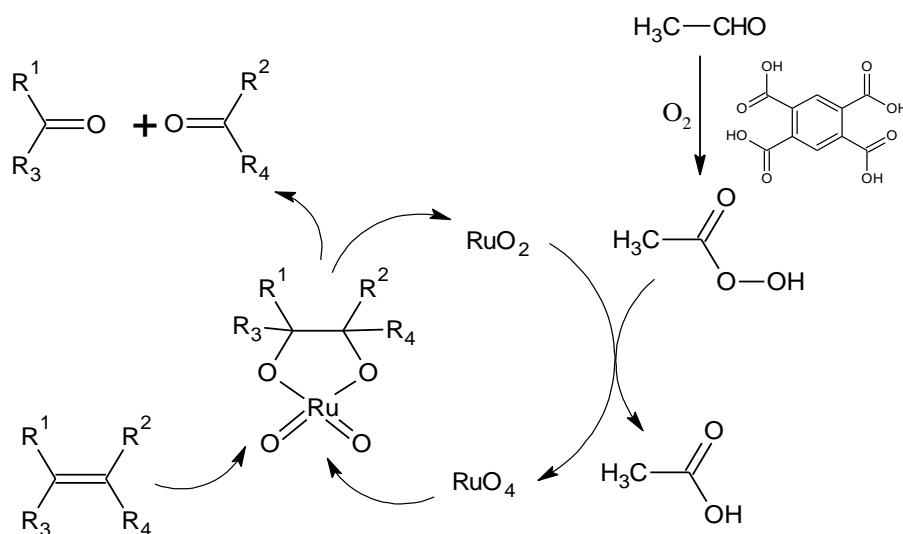
Zaproponowano wykorzystanie procesu Wackera do otrzymywania kwasów karboksylowych w dwuetapowym utleniającym rozszczepieniu wiązań C=C [78]. Proces Wackera stosowany jest w skali przemysłowej do produkcji acetaldehydu z etyleny w obecności PdCl₂ i CuCl. W przypadku innych olefin (niż etylen) powstają głównie ketony wraz z małymi ilościami aldehydów. Opisano dwuetapową reakcję, w której przekształcono terminalne nienasycone kwasy lub ich estry do cennych kwasów dikarboksylowych. W pierwszym etapie przeprowadzono utlenianie według koncepcji

Wackera do ketonu. Następnie w drugim etapie nowo uformowaną grupę karbonylową utleniało tlenem cząsteczkowym w obecności stearynianu manganu jako katalizatora do grupy karboksylowej (Rysunek 2.19). Uzyskano wysoką konwersję (etap pierwszy: 85%, drugi: 90%) i dobrą wydajność produktów dikarbonylowych (etap pierwszy: 65%, drugi: 72%) [78].



Rysunek 2.19. Dwuetapowe rozszczepienie wiązania podwójnego z wykorzystaniem reakcji Wackera.

Zastosowanie RuO_2 (0,7% mol) jako katalizatora w reakcji utleniania olefin tlenem pozwoliło na otrzymanie wysokich wydajności kwasów karboksylowych z liniowych α -olefin ($\sim 70 \div 90\%$), gdy reakcja była prowadzona w obecności kwasu pyromellitowego, w reaktorze barbotażowym z przepływem O_2 w 40°C [79]. Wymagany jest jednak duży nadmiar acetaldehydu (więcej niż 2000% mol!), który w reakcji z O_2 tworzy kwas nadtlenoctowy, utleniający RuO_2 do aktywnego w reakcji utleniającego rozszczepienia RuO_4 (Rysunek 2.20). Jako produkt uboczny otrzymywany jest kwas octowy.

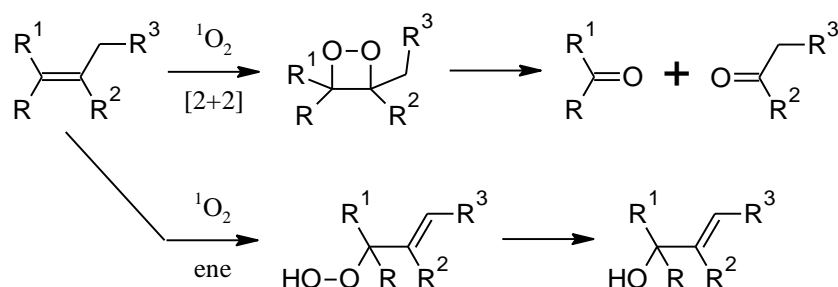


Rysunek 2.20. Utleniające rozszczepienie olefin za pomocą tlenu, RuO_2 i acetaldehydu.

2.7.2 Utlenianie tlenem singletowym

Utleniające rozszczepienie wiązań $\text{C}=\text{C}$ zachodzi również w reakcji z tlenem singletowym ($^1\text{O}_2$). Jest on wytwarzany zwykle *in situ* z tlenu trypletowego ($^3\text{O}_2$) za pomocą światła wobec odpowiedniego fotouczulacza np. tetrafenylporfiryny. Tlen singletowy reaguje z wiązaniem $\text{C}=\text{C}$ według mechanizmu cykloaddycji [2+2]. W reakcji powstaje dioksetan, który rozkłada się do ketonów i/lub aldehydów (Rysunek 2.21). Jednak zachodzi również reakcja konkurencyjna (reakcja Ene), która

proceeds to the formation of allylic hydroperoxide and then allylic alcohol. For this reason, oxidative cleavage of C=C bonds usually occurs with low selectivities. High yields (> 80%) are obtained for unsaturated compounds with O or S atoms in allylic positions [80]. For aliphatic alkenes, it practically does not occur, whereas for aromatic ones it occurs with low yields.



Rysunek 2.21. Utlenianie olefin tlenem singletowym.

2.8 Utlenianie olefin tlenem wobec NHPI

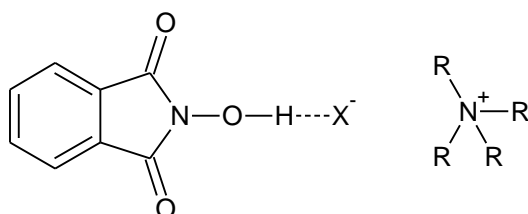
N-hydroksyftalimid (NHPI) jest związkiem nietoksycznym, łatwo dostępnym, otrzymywanym w reakcji bezwodnika ftalowego z hydroksyloaminą. Jest to organokatalizator przyspieszający reakcje rodnikowe (m.in. utleniania, polimeryzacji, nitrowania i inne). Najwięcej uwagi poświęcono działaniu NHPI w reakcjach utleniania węglowodorów, alkoholi i innych związków tlenem trypletowym zachodzących według mechanizmu wolnorodnikowego łańcuchowego. Z cząsteczek NHPI pod wpływem: tlenu i innych utleniaczy, inicjatorów, jonów metali przejściowych lub w procesie elektrodowym powstają rodniki ftalimido-*N*-oksyłowe (PINO). Rodniki PINO mają zdolność odrywania atomów wodoru z węglowodorów co prowadzi do wytworzenia z nich rodników alkilowych, które dalej łatwo reagują z O_2 . Dzięki temu PINO przyspiesza etap propagacji. W odróżnieniu od wielu innych związków *N*-hydroksyloowych NHPI charakteryzuje się energią wiązania O-H (88,1 kcal/mol) [81] bardzo zbliżoną do energii wiązania O-H w wodoronadtlenkach. Dzięki temu NHPI odtwarza się z PINO co zamyka cykl katalityczny.

Podstawową zaletą NHPI jest możliwość prowadzenia reakcji utleniania w łagodniejszych warunkach z dobrymi selektywnościami. Główną wadą NHPI jest jego rozkład, który przyspiesza w temperaturze powyżej 80°C [82]. Kolejną wadą NHPI jest jego słaba rozpuszczalność w węglowodorach co wynika z jego dużego momentu dipolowego (>4 Debye) [83]. Z tego względu w reakcjach utleniania węglowodorów stosuje się zwykle rozpuszczalniki polarne takie jak: acetonitryl, benzonitryl, kwas octowy. Rozpuszczalniki te solwują NHPI i z tego powodu w większości badań stosuje się duże ilości NHPI względem utlenianego substratu (10 ÷ 20% mol).

W literaturze przedstawiono liczne badania utleniania węglowodorów alifatycznych (lub grup alifatycznych w różnych związkach) z udziałem O_2 i NHPI. Badano m.in. utlenianie cykloheksanu,

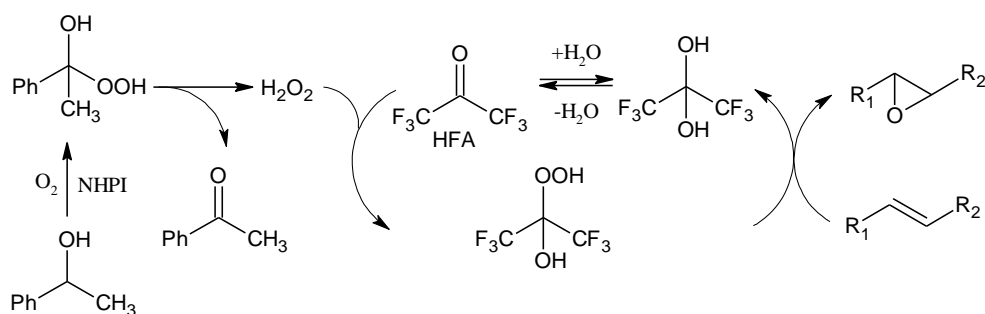
p-ksylenu, adamantanu, fenylocykloheksanu, kumenu i innych związków izopropyloaromatycznych [84]. Jednak niewiele publikacji opisuje utlenianie wiązań C=C wobec NHPI.

W niektórych badaniach reakcji utleniania wobec NHPI stosowane są sole tetraalkiloamoniowe. Przedstawiono pozytywny wpływ tych soli na konwersję surowca (wzrost szybkości utleniania) i/lub selektywność jednego z produktów. W badaniach tych stosowano NHPI oraz bromek tetrabutylamoniowy (utlenianie adamantanu w PhCF₃/H₂O) [85], chlorek cetylotrimetyloamoniowy (utlenianie etylobenzenu do AcPh w CH₃CN) [86], chlorek tetrametyloamoniowy wraz z ksantonem (utlenianie etylobenzenu do AcPh w CH₃CN) [87], bromek cetylotrimetyloamoniowy wraz z porfirynewym kompleksem manganu (utlenianie toluenu do kwasu benzoowego w CH₃COOH) [88], bromek didecyldimetyloamoniowy wraz z CoCl₂ (utlenianie *p*-*tert*-butylotoluenu do kwasu *p*-*tert*-butylobenzoowego bez rozpuszczalnika) [89]. W tej ostatniej publikacji Taha i Sasson na podstawie badań spektroskopii UV-Vis zasugerowali tworzenie się kompleksu NHPI z solą alkiloamoniową utrzymywanego przez wiązanie wodorowe (Rysunek 2.22).



Rysunek 2.22. Oddziaływanie pomiędzy cząsteczką NHPI a solą alkiloamoniową.

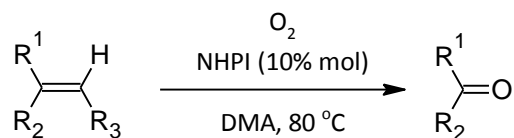
Autorzy publikacji [90] przedstawili możliwość epoksydacji olefin (z dobrymi selektywnościami 80÷93%) tlenem wobec NHPI. Metoda ta wykorzystuje heksafluoroaceton (HFA) jako katalizator oraz drugorzędowy alkohol np. 1-fenyletanol, jako dodatkowy reagent. Alkohol ten utlenia się do ketonu z jednoczesnym wytworzeniem nadtlenu wodoru, który utlenia heksafluoroaceton. Powstaje wodoronadtlenek, który utlenia olefinę do epoksydu (rysunek 2.23).



Rysunek 2.23. Epoksydacja olefin tlenem wobec NHPI, HFA oraz 1-fenyletanolu.

Przed rozpoczęciem badań opisanych w niniejszej pracy (do roku 2013) istniała tylko jedna publikacja [68] dotycząca utleniającego rozszczepienia wiązań C=C tlenem wobec NHPI z wytworzeniem ketonów lub aldehydów. W publikacji tej autorzy przedstawili wyniki utleniania α -metylostyrenu (i innych alkenów z grupą aromatyczną w pozycji winylowej) tlenem (0,1 MPa)

katalizowane przez NHPI w różnych rozpuszczalnikach (acetonitryl, benzonitryl, toluen, kwas octowy, eter dimetylowy, etanol, *N,N*-dimetyloacetamid). Reakcje prowadzili w 80°C a więc powyżej temperatury wrzenia niektórych rozpuszczalników. Autorzy otrzymali acetofenon z najwyższymi wydajnościami w *N,N*-dimetyloacetamidzie (DMA). Następnie w tych warunkach utleniali inne alkeny z grupą aromatyczną i uzyskali odpowiednie ketony/aldehydy (rysunek 2.24, tabela 2.5).



Rysunek 2.24. Utleniające rozszczepienie olefin tlenem wobec NHPI w DMA.

Tabela 2.5. Utleniające rozszczepienie olefin tlenem wobec NHPI w DMA.

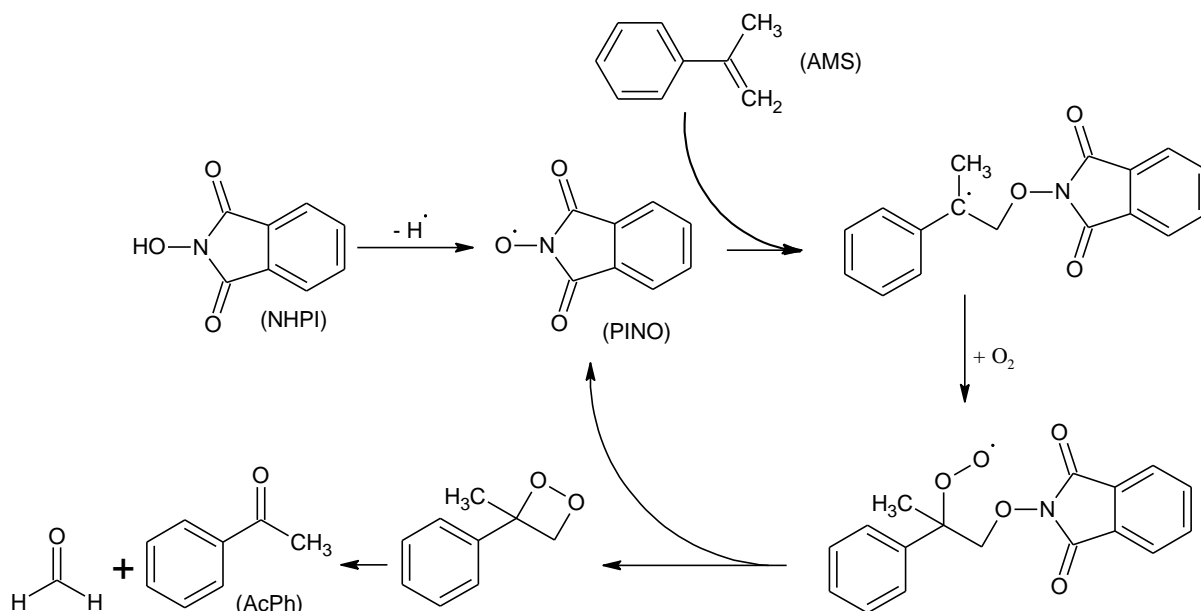
Nr	R ₁	R ₂	R ₃	Wydajność (%)
1	C ₆ H ₅	CH ₃	H	80
2	4-FC ₆ H ₅	CH ₃	H	85
3	4-CH ₃ C ₆ H ₅	CH ₃	H	52
4	1-naftyl	CH ₃	H	75
5	C ₆ H ₅	CH ₃ CH ₂	H	57
6 ^a	C ₆ H ₅	CH ₃ (CH ₂) ₃	H	60
7 ^c	C ₆ H ₅	CH ₃ (CH ₂) ₈	H	48
8	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	74
9	C ₆ H ₅	4-CH ₃ C ₆ H ₅	H	67
10	C ₆ H ₅	2-CH ₃ C ₆ H ₅	H	36
11 ^d	C ₆ H ₅	4-CH ₃ OC ₆ H ₅	H	74
12	C ₆ H ₅	4-FC ₆ H ₅	H	78
13 ^c	4-CH ₃ OC ₆ H ₅	H	H	26
14 ^d	4-CH ₃ OC ₆ H ₆	H	CH ₃	40

Warunki reakcji: alken (0,2 mmol); NHPI (10% mol); DMA (1 mL); 80°C; O₂ (0,1 MPa); ^a NHPI (20% mol); ^c alken (0,5 mmol); NHPI (10% mol); oksym acetonu (10% mol); DMA (0,5 mL); ^d alken (0,5 mmol); NHPI (20% mol); oksym acetonu (10% mol); DMA (0,5 mL).

Gdy użyli α-alkiloaryloetylenów jako substratów uzyskali odpowiednie produkty utleniającego rozszczepienia wiązań C=C z dobrymi wydajnościami. Zarówno substraty z podstawnikami

elektronodonorowymi jak i elektronoakceptorowymi w pozycji para grupy R_1 lub R_2 uległy utlenieniu do odpowiednich ketonów z dobrymi wydajnościami (tabela 2.5, nr 2,9,11,12). Związki bez podstawnika R_2 uległy reakcji rozszczepienia ze znacznie mniejszymi wydajnościami aldehydów (tabela 2.5, nr 13, 14). W publikacji jednak nie podano konwersji lub selektywności opisanych reakcji.

W literaturze [68] wykazano, że utleniające rozszczepienie AMS oraz innych olefin aromatycznych prowadzone wobec NHPI oraz tlenu cząsteczkowego przebiega według mechanizmu rodnikowego łańcuchowego (rysunek 2.25). W wyniku oderwania atomu wodoru z cząsteczek NHPI powstają rodniki PINO. Proces zachodzi szybciej w obecności jonów metali przejściowych lub inicjatorów azowych. Następnie rodnik PINO reaguje z olefiną. W przypadku olefin izopropenyloaromatycznych zachodzi głównie addycja PINO do wiązania C=C zamiast odrywania atomów wodoru typowego dla reakcji utleniania innych węglowodorów. Utworzony addukt reaguje z tlenem tworząc rodnik peroksyłowy, który następnie rozpada się do dioksetanu z odtworzeniem PINO. Dioksetan jest nietrwały i rozkłada się do ketonu i formaldehydu.



Rysunek 2.25. Mechanizm utleniającego rozszczepienia wiązania podwójnego w AMS wobec NHPI.

3 Omówienie wyników

3.1 Zakres pracy

W ramach niniejszej pracy podjęto badania nad reakcją utleniającego rozszczepienia wiązań podwójnych C=C w celu określenia możliwości wykorzystania tej metody do otrzymywania polarnych wosków z długołańcuchowych α -olefin C30+. Produkt utleniania olefin C30+, zawierający głównie długołańcuchowe (C30+) kwasy karboksylowe oraz estry tych kwasów, może znaleźć zastosowanie w produkcji stabilnych emulsji wodnych, smarów, środków powierzchniowo-czynnych i innych. W literaturze nie opisano uprzednio utleniającego rozszczepienia α -olefin o więcej niż 20 atomach węgla.

W celu doboru korzystnych warunków reakcji utleniającego rozszczepienia olefin przeprowadzono wstępne próby z wykorzystaniem 1-dodekenu jako związku modelowego. W odróżnieniu od wyższych α -olefin C30+ możliwe było wykorzystanie chromatografii gazowej do oznaczania składu produktów. Określono wpływ rodzaju utleniacza i katalizatora oraz warunków procesu na jego przebieg. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że korzystne jest zastosowanie nadtlenu wodoru jako utleniacza oraz jako katalizatora kwasu wolframowego w kombinacji z katalizatorami przeniesienia międzyfazowego (PTC).

W dalszych badaniach reakcji utleniającego rozszczepienia wiązań podwójnych C=C nadtlakiem wodoru wobec kwasu wolframowego jako surowiec wykorzystano mieszaninę α -olefin C30+ firmy Chevron-Philips. Określono wpływ rodzaju katalizatora PTC, dodatku kwasu mineralnego oraz parametrów procesu na zawartość grup karboksylowych i estrowych w produkcie utleniania. Wyznaczono również efekty cieplne procesu. Na tej podstawie wybrano najkorzystniejsze warunki i zaproponowano wstępne założenia technologiczne procesu utleniania α -olefin C30+. W wybranych warunkach podjęto również próby wykorzystania opracowanej metody do zagospodarowania mikrowosku polietylenowego (MWPE) pochodzącego z termicznego przetwarzania odpadowego polietylenu.

W ramach pracy podjęto również badania nad wykorzystaniem tlenu w reakcji utleniającego rozszczepienia olefin. Jako katalizator zastosowano *N*-hydroksyftalimid (NHPI), który wykazuje dużą aktywność w reakcjach przebiegających według mechanizmu rodnikowego. Jako modelowy surowiec wykorzystano α -metylostyren (AMS). Określono wpływ katalizatora, rodzaju dodatków (związki azowe, związki metali przejściowych, sole alkiloamoniove), rozpuszczalnika oraz warunków procesu na jego przebieg. W ustalonych warunkach zamiast AMS zastosowano również inne związki nienasycone (z wiązaniem C=C), w tym 1-dodeken.

3.2 Utlenianie 1-dodekenu za pomocą H_2O_2

3.2.1 Wprowadzenie

Do wstępnych badań jako modelową α -olefinę wybrano 1-dodeken, ze względu na obecność względnie długiego łańcucha węglowodorowego i jednocześnie możliwości analizy ilościowej wybranych produktów utleniania za pomocą chromatografii gazowej (GC). W oparciu o dane literaturowe przetestowano kilka często stosowanych i efektywnych utleniaczy wraz z sugerowanymi katalizatorami. Na podstawie otrzymanych wyników wybrano najkorzystniejszy czynnik utleniający, dla którego przeprowadzono bardziej szczegółowe badania celem doboru układu katalitycznego. Określono wpływ środowiska reakcyjnego (reakcje wobec kwasów organicznych i nieorganicznych), stężenia i ilości nadtlenu wodoru, rodzaju katalizatora przeniesienia międzyfazowego oraz temperatury. Podczas reakcji badano stężenia 1-dodekenu i produktów utleniania (GC) mierzono ilość wydzielającego się gazu, określono także jego skład. Po zakończeniu reakcji badano stężenie nadtlenu wodoru pozostającego w fazie wodnej.

3.2.2 Dobór utleniacza i katalizatora

Na podstawie literatury [24,28], jako utleniacze i katalizatory reakcji utleniania wiązań $C=C$ w 1-dodekenu wybrano wodoronadtlenek *t*-butylu (TBHP) z chlorkiem indu(III), peroksymonosiarczan potasu (Oxone) z kwasem 4-jodobenzoesowym (IBA). Prowadząc reakcję utleniania 1-dodekenu za pomocą 4 ekwiwalentów TBHP katalizowaną 20% mol $InCl_3$ uzyskano 44% konwersję olefiny, ale zaledwie 3% wydajności kwasu undekanowego po 8 h reakcji w temperaturze $90^\circ C$.

W przypadku utleniania 1-dodekenu za pomocą Oxone wraz z IBA jako katalizatorem uzyskano 77% konwersję olefiny, ale zaledwie 6% wydajności kwasu undekanowego po 8 h reakcji w temperaturze $70^\circ C$. Stwierdzono, że układy utleniacz-katalizator takie jak TBHP- $InCl_3$ oraz Oxone-IBA nie sprawdzają się w przypadku utleniającego rozszczepienia wyższych olefin terminalnych (α -olefin), mimo, że literatura podaje dobre wydajności kwasu heptanowego z 1-oktenu. Dodatkowo wadą tych utleniaczy jest także uboczne powstawanie dużych ilości *tert*-butanolu (z TBHP) i K_2SO_4 (z Oxone).

Często stosowanym utleniaczem w reakcjach utleniania związków nienasyconych jest nadtlenek wodoru. Na podstawie literatury [29, 36, 37] wybrano do reakcji utleniającego rozszczepienia 1-dodekenu (za pomocą H_2O_2) katalizatory oparte na pierwiastkach bloku d (wolframowe, molibdenowe lub renowe). Dodatkowo zastosowano chlorek cetylopirydyniowy (CPC) w roli katalizatora przeniesienia międzyfazowego, ponieważ procesy prowadzono bez rozpuszczalników w układzie dwufazowym. Zgodnie z literaturą [36] w reakcji z NH_4ReO_4 zastosowano dodatek bezwodnika octowego, który w reakcji z wodą tworzy kwas octowy zapewniając środowisko kwaśne. Wyniki zebrano w tabeli 3.1.

Tabela 3.1. Utleniające rozszczepienie 1-dodekenu wobec H₂O₂ oraz różnych katalizatorów.

Nr	Katalizator	Konwersja olefiny [%]	Wydajność epoksydu [%]	Wydajność aldehydu [%]	Wydajność kwasu [%]	Wydzielony gaz [mmol]	C(H ₂ O ₂) ^d [%]
1	H ₂ WO ₄	100	0	14	49	16,0	3,2
2	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ ^a	98	0	28	35	19,7	0,1
3	NH ₄ ReO ₄ ^b	15	15	0	0	16,8	32,6
4	H ₂ MoO ₄ ^c	48	35	4	1	9,0	30,1

Warunki: 30 mmol 1-dodekenu; 3% mol metalu przejściowego; 3% mol CPC; 0,25 mmol H₃PO₄; 4 ekw. 50% H₂O₂; 800 min; 70°C; 1400 rpm; ^a bez H₃PO₄; ^b Zamiast H₃PO₄ zastosowano bezwodnik octowy (0,825 mmol); ^c Otrzymany *in situ* z Na₂MoO₄ oraz H₂SO₄; ^d Stężenie H₂O₂ w fazie wodnej po zakończeniu reakcji.

Największą wydajność pożądanego kwasu undekanowego (49%) i równocześnie pełną konwersję surowca uzyskano stosując jako katalizator H₂WO₄. Wówczas głównym produktem ubocznym był undekanal (14%). Wobec katalizatorów opartych na związkach molibdenu (H₂MoO₄) i renu (NH₄ReO₄) uzyskano znikome ilości produktów rozszczepienia wiązania C=C (kwasu undekanowego i undekanal), a głównym produktem był 1,2-epoksydodekan. W zastosowanych warunkach nie zachodziła hydroliza epoksydu, mimo obecności w mieszaninie reakcyjnej dużych ilości wody. W reakcjach z udziałem Mo i Re, znaczna część H₂O₂ pozostała nieprzereagowana (ok. 30% H₂O₂ w fazie wodnej) mimo długiego czasu reakcji (800 min). Wynika to zarówno z małej szybkości utleniania oraz powolnego rozkładu H₂O₂.

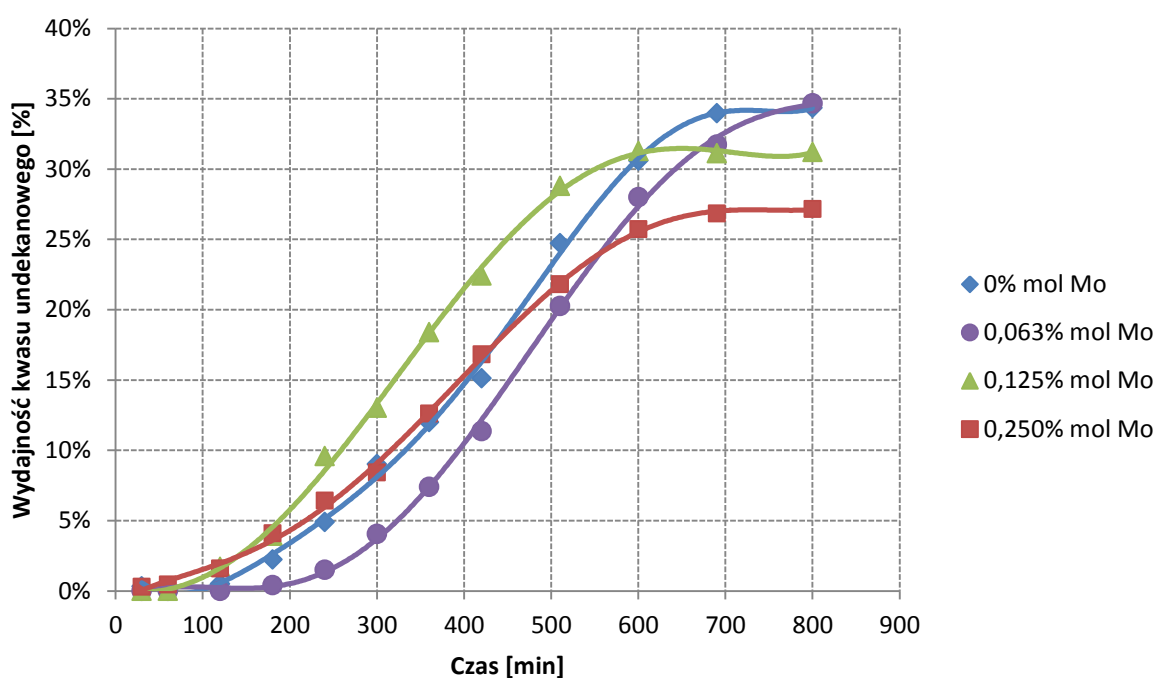
Analizy chromatograficzne (GC-TCD) wydzielonego gazu (tabela 3.1, nr 1) wykazały, że głównymi składnikami są O₂ oraz CO₂. Gaz zawiera również śladowe ilości CO i H₂. Tlen pochodzi z rozkładu H₂O₂ natomiast CO₂ jest prawdopodobnie produktem utleniania grupy metylenowej z α -olefiny. Z uzyskanych rezultatów wynika, że w przypadku reakcji z katalizatorami opartymi na Mo i Re tym gazem jest prawie wyłącznie O₂ wobec znikomych ilości produktów rozszczepienia wiązania C=C (aldehydu i kwasu karboksylowego), zaś w przypadku H₂WO₄ zawiera on również CO₂ co wiąże się z obecnością produktów rozszczepienia wiązania podwójnego w mieszaninie poreakcyjnej.

Na podstawie powyższych rezultatów zrezygnowano z katalizatora renowego (NH₄ReO₄) oraz molibdenowego (H₂MoO₄) w dalszych badaniach.

Związki molibdenu i wolframu (znacznie tańsze niż renu) są wykorzystywane jako katalizatory utleniania nadtlenkiem wodoru często w postaci tzw. heteropolikwasów. Na podstawie artykułu [29] (w którym uzyskano 100% wydajność kwasu heptanowego z 1-oktenu wobec heteropolikwasów Mo-W) do badań utleniającego rozszczepienia 1-dodekenu za pomocą H₂O₂ wybrano kwas fosfomolibdenowy (H₃PMo₁₂O₄₀) oraz kwas fosforowolframowy (H₃PW₁₂O₄₀) jako katalizatory wraz z dodatkiem CPC w roli PTC. Obecność CPC wynika z prowadzenia reakcji w

układzie dwufazowym. Zbadano układy katalityczne złożone z tych kwasów w różnym stosunku Mo:W (tj. 0,25% mol $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 21\text{H}_2\text{O}$ oraz 0%÷0,25% mol $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\cdot 27\text{H}_2\text{O}$). Na wykresie 3.1 przedstawiono wydajność kwasu undekanowego w zależności od czasu prowadzenia reakcji i stosunku Mo:W.

Z przeprowadzonych reakcji wynika, że zastosowanie kokatalizatora molibdenowego wpływa niekorzystnie na proces utleniającego rozszczepienia 1-dodekenu do kwasu undekanowego. Wraz ze wzrostem ilości zastosowanego katalizatora molibdenowego wydajność kwasu karboksylowego ulega zmniejszeniu. Największą wydajność kwasu undekanowego równą 35% otrzymano bez stosowania katalizatora Mo.



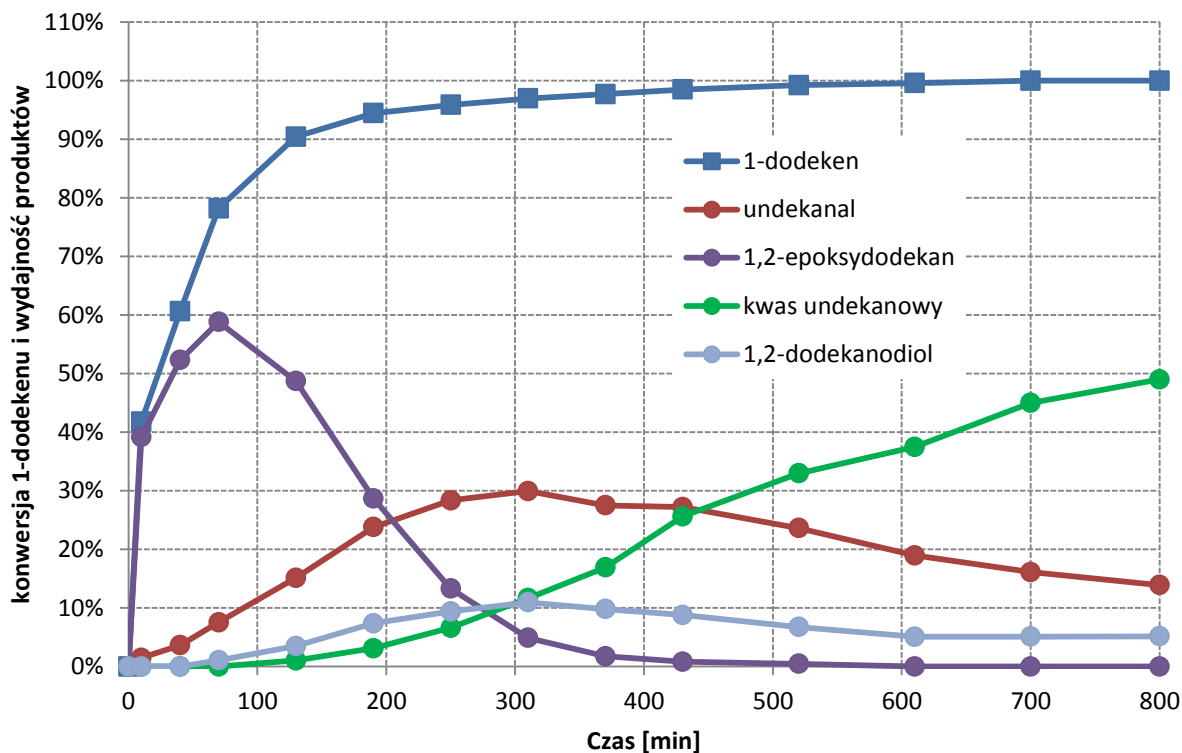
Wykres 3.1. Wpływ dodatku $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ na wydajność kwasu undekanowego w reakcji utleniającego rozszczepienia 1-dodekenu z H_2O_2 wobec kwasu fosforowolframowego (30 mmoli 1-dodekenu, 120 mmol 50% H_2O_2 , 0,25% mol $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 21\text{H}_2\text{O}$, 0%÷0,25% mol $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\cdot 27\text{H}_2\text{O}$, 3% mol CPC, 70°C, 1400 rpm).

Stwierdzono, że dodatek kwasu fosfomolibdenowego w ilości około 0,125% mol (W:Mo = 2:1 mol/mol) korzystnie wpływa na szybkość powstawania kwasu undekanowego w początkowej fazie procesu. Jak przedstawiono na wykresie 3.1 w przypadku 0,125% mol oraz 0,250% mol $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\cdot 27\text{H}_2\text{O}$ po około 10 h reakcji wydajność kwasu undekanowego utrzymuje się na stałym poziomie. Analiza jodometryczna wskazuje na zużycie całego H_2O_2 . Jednocześnie w tym samym czasie zaobserwowano zmianę zabarwienia mieszaniny reakcyjnej z zielonej na granatową. Kolor ten przypisuje się związkom molibdenu na niższych stopniach utlenienia. Gdy stężenie utleniacza (H_2O_2) spada do prawie zera wówczas środowisko mieszaniny reakcyjnej zmienia się na redukcyjne (pochodzące od aldehydu) a to powoduje redukcję Mo(VI) i obserwowane zmiany koloru. Uzyskane

wyniki wskazują więc, że katalizator molibdenowy przyspiesza niekorzystny rozkład nadtlenu wodoru do wody oraz tlenu.

Przeprowadzono również doświadczenie, w którym zastąpiono kwas fosforowolframowy i chlorek cetylopirydyniowy (CPC) solą: fosforowolframianem cetylopirydyniowym (CWP), jednakże uzyskano bardzo niskie wydajności kwasu karboksylowego (<1%) a zatem nie kontynuowano badań z CWP.

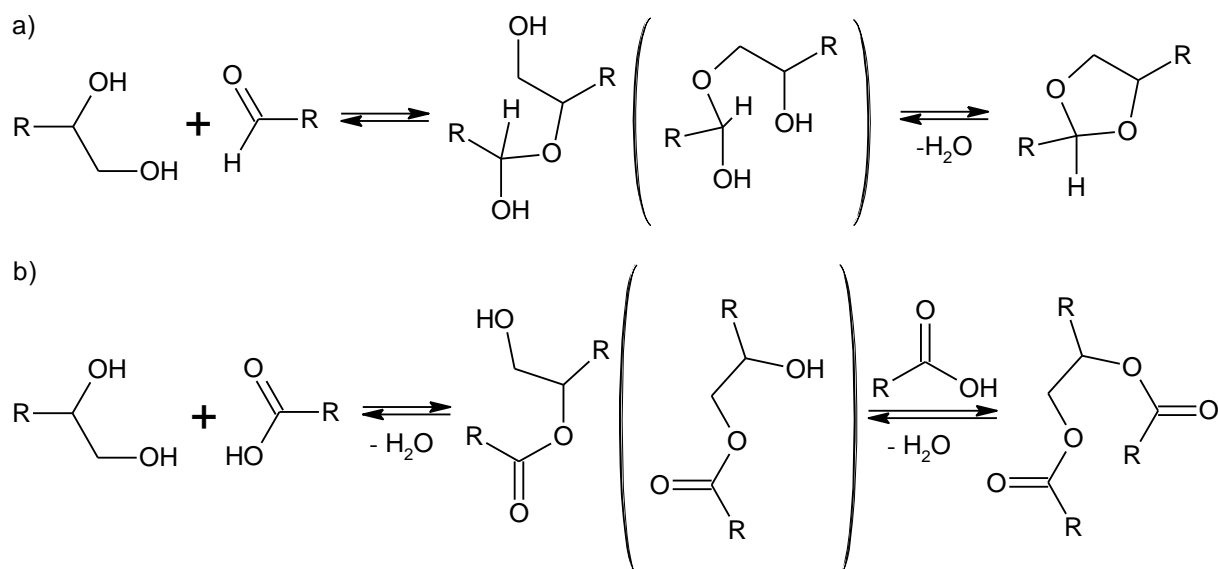
Z przeprowadzonych badań wynika, że spośród zastosowanych katalizatorów reakcja utleniającego rozszczepienia 1-dodekenu przebiega najwydajniej wobec katalizatorów wolframowych a w szczególności wobec H_2WO_4 z H_3PO_4 . Z tego względu w dalszych badaniach stosowano mieszaniny kwasu wolframowego i ortofosforowego, z których (oraz H_2O_2) *in situ* tworzą się heteropolikwasy o wysokiej aktywności katalitycznej. Dla reakcji wobec tego układu określono przebieg utleniającego rozszczepienia 1-dodekenu z H_2O_2 . Rezultat przedstawiono na wykresie 3.2.



Wykres 3.2. Konwersja substratu i wydajność produktów w reakcji utleniającego rozszczepienia 1-dodekenu z H_2O_2 wobec H_2WO_4 oraz H_3PO_4 (30 mmol 1-dodekenu, 3% mol H_2WO_4 , 3% mol CPC, 0,25 mmol H_3PO_4 , 120 mmol 50% H_2O_2 , 70°C, 1400 rpm).

Stwierdzono, że kształt krzywych zmian stężeń epoksydu i aldehydu jest typowy dla reakcji konsekwentnej. Maksimum uzyskano odpowiednio po 90 i 300 minutach reakcji. Po około 400 minutach konwersja 1-dodekenu jest bliska 100%, a stężenie epoksydu spada prawie do zera. Po 800 minutach reakcji w mieszaninie reakcyjnej oprócz kwasu undekanowego (produkt główny) znajduje

się wciąż undekanal (14%), 1,2-dodekanodiol (6%) a wydajność produktu głównego wciąż wzrasta. Produkty pośrednie mogą również reagować ze sobą lub kwasem undekanowym (rysunek 3.1). W mieszaninie poreakcyjnej zidentyfikowano estry (kwasu undekanowego z 1,2-dodekanodiolem), acetal i hemiacetal (z undekanalą i 1,2-dodekanodiolem), których obecność potwierdzono metodą GC poprzez porównanie z pikami odpowiednich wzorców. Na chromatogramach (załącznik 1) obserwowano również niezidentyfikowane piki (prawdopodobnie są to hydroksyaldehyd i hydroksyketon).



Rysunek 3.1. Uboczne reakcje acetalizacji i estryfikacji.

3.2.3 Wpływ kwasów

W reakcjach utleniania za pomocą nadtlenku wodoru korzystne jest kwaśne środowisko reakcji ($\text{pH} < 7$), gdyż wówczas zwiększa się moc utleniacza. Środowisko alkaliczne może natomiast przyspieszać rozkład H_2O_2 . Dodatkowo w reakcjach utleniającego rozszczepienia olefin kwasy pełnią rolę katalizatora hydrolizy pośrednio powstających epoksydów do dioli (rysunek 2.23). Z tego względu zbadano wpływ wybranych kwasów (organicznych i nieorganicznych) w reakcjach utleniającego rozszczepienia 1-dodekenu za pomocą H_2O_2 . Uzyskane rezultaty przedstawiono w tabeli 3.2.

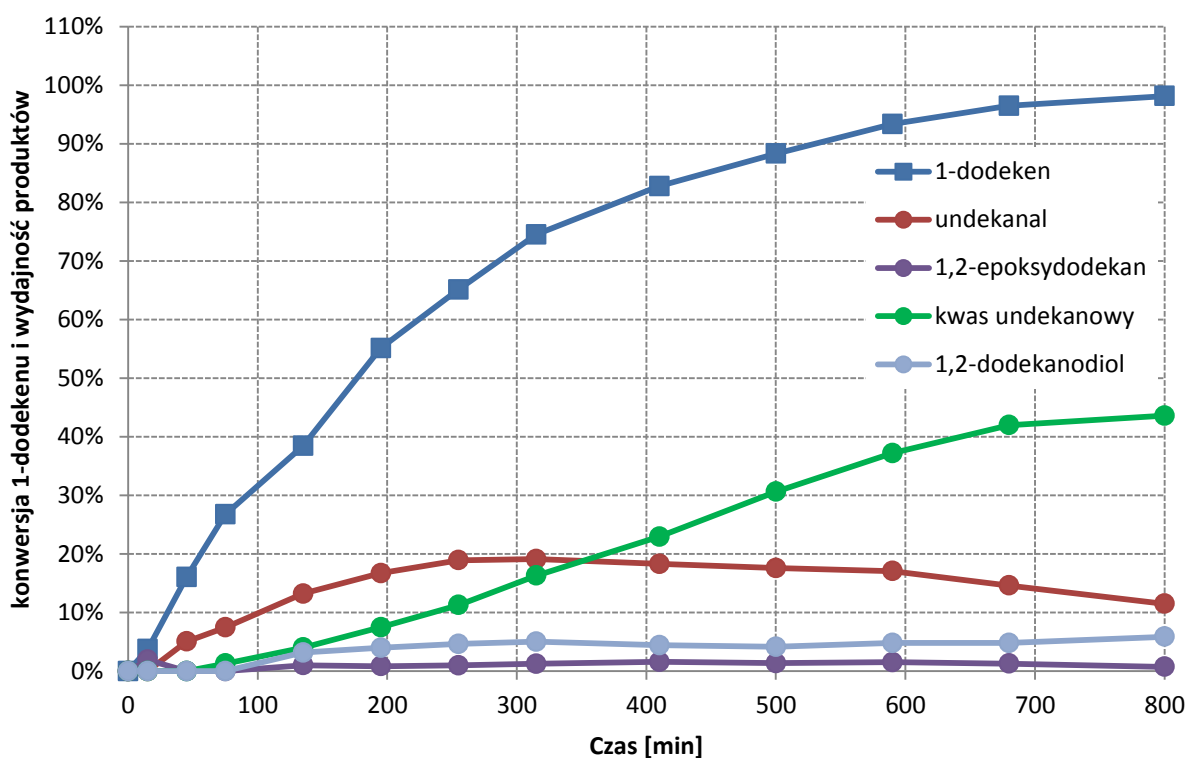
Stwierdzono, że największą wydajność produktów rozszczepienia wiązania $\text{C}=\text{C}$ tj. aldehydu (14%) i kwasu undekanowego (47%), a także pełną konwersję 1-dodekenu uzyskuje się wobec dodatku kwasu ortofosforowego (H_3PO_4). Jest to związane najprawdopodobniej z powstawaniem *in situ* heteropolikwasów wolframowo-fosforowych o większej aktywności katalitycznej. Gdy zastosowano kwas *p*-toluenosulfonowy (PTSA) odnotowano bardzo szybką hydrolizę 1,2-epoksydodekanu (stężenie epoksydu było bliskie zeru przez cały czas trwania reakcji) (wykres 3.3), aczkolwiek nie przełożyło się to na wzrost szybkości powstawania kwasu undekanowego i jego

maksymalne stężenie było niższe niż w reakcji z H_3PO_4 , w której hydroliza epoksydu przebiegała wolniej (wykres 3.2). Stwierdzono również, że przebieg reakcji utleniania 1-dodekenu wobec H_2SO_4 jest analogiczny do reakcji wobec PTSA.

Tabela 3.2. Utleniające rozszczepienie 1-dodekenu wobec H_2O_2 i H_2WO_4 oraz różnych kwasów.

Nr	Kwas	Konwersja olefiny [%]	Wydajność aldehydu [%]	Wydajność kwasu [%]	Wydzielony gaz [mmol]	$C(H_2O_2)^a$ [%]
1	-	82	12	25	bd	0,7
2	H_3PO_4	100	14	47	16,1	3,2
3	HCOOH	90	12	32	22,6	2,0
4	PTSA	98	11	41	21,5	1,1
5	H_2SO_4	98	14	40	15,4	6,5

Warunki: 30 mmol 1-dodekenu; 3% mol H_2WO_4 ; 3% mol CPC; 0,75 mmol kwasu; 120 mmol 50% H_2O_2 ; 800 min; 70°C; 1400 rpm; PTSA = kwas *p*-toluenosulfonowy; bd = brak danych; ^a Stężenie H_2O_2 w fazie wodnej po reakcji.

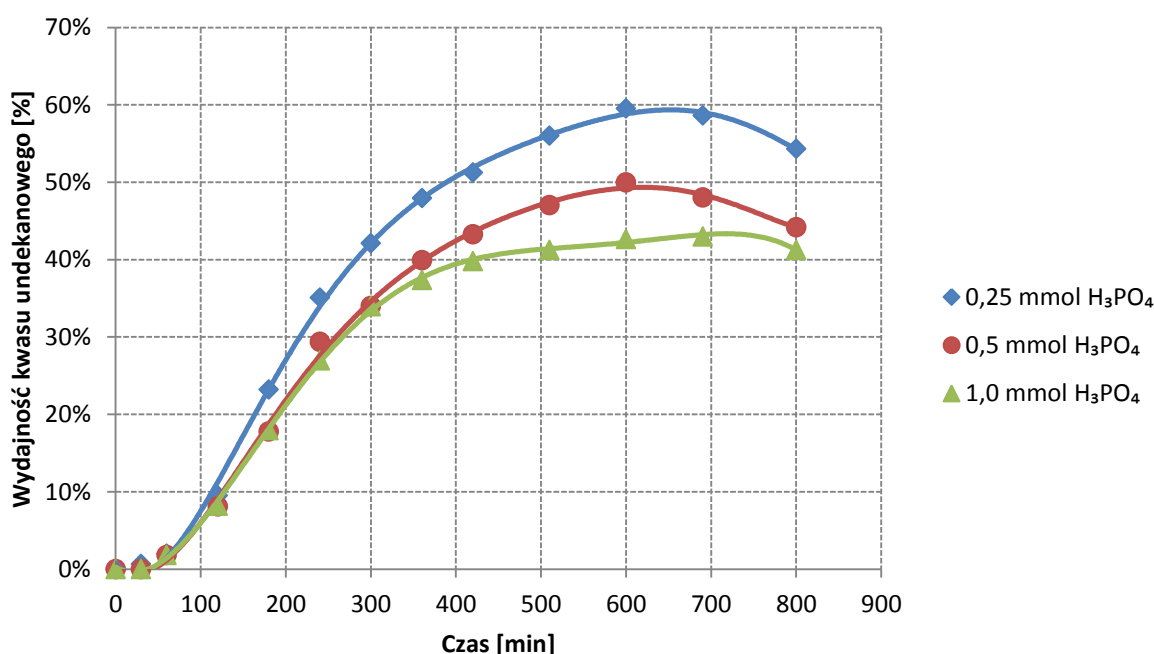


Wykres 3.3. Konwersja substratu i wydajność produktów w reakcji utleniającego rozszczepienia 1-dodekenu z H_2O_2 w obecności H_2WO_4 oraz PTSA (30 mmol 1-dodekenu, 3% mol H_2WO_4 , 3% mol CPC, 0,25 mmol PTSA, 120 mmol 50% H_2O_2 , 70°C, 1400 rpm).

Kwas mrówkowy jest czasami [91] wykorzystywany w reakcjach utleniania z nadtlenkiem wodoru ponieważ w reakcji z H_2O_2 powstaje kwas nadnlenomrówkowy, który może utleniać wiązania $C=C$. Gdy zastosowano dodatek $HCOOH$ w badanej reakcji wówczas wydajność kwasu undekanowego była wyższa niż w reakcji bez dodatku silnego kwasu (tabela 3.2, nr 3), ale najniższa w obecności dodatkowego kwasu. Ilość wydzielonego gazu była największa co sugeruje utlenianie $HCOOH$ do CO_2 przez nadtlenek wodoru. Warto zwrócić uwagę, że kwas mrówkowy jest jednym z produktów utleniającego rozszczepienia α -olefiny a więc jest zawsze obecny (w małych ilościach) w badanej reakcji.

Nie stosowano kwasów utleniających (jak np. HNO_3) ponieważ są one silniejszymi utleniaczami niż H_2O_2 a więc prowadziłyby to do rozkładu H_2O_2 .

Następnie zbadano wpływ ilości kwasu ortofosforowego ($0,25 \div 1$ mmol H_3PO_4 względem 30 mmol wiązań $C=C$) na wydajność kwasu undekanowego w reakcji utleniającego rozszczepienia 1-dodekenu za pomocą H_2O_2 wobec katalizatora wolframowego (H_2WO_4). Uzyskane rezultaty przedstawiono na wykresie 3.4.



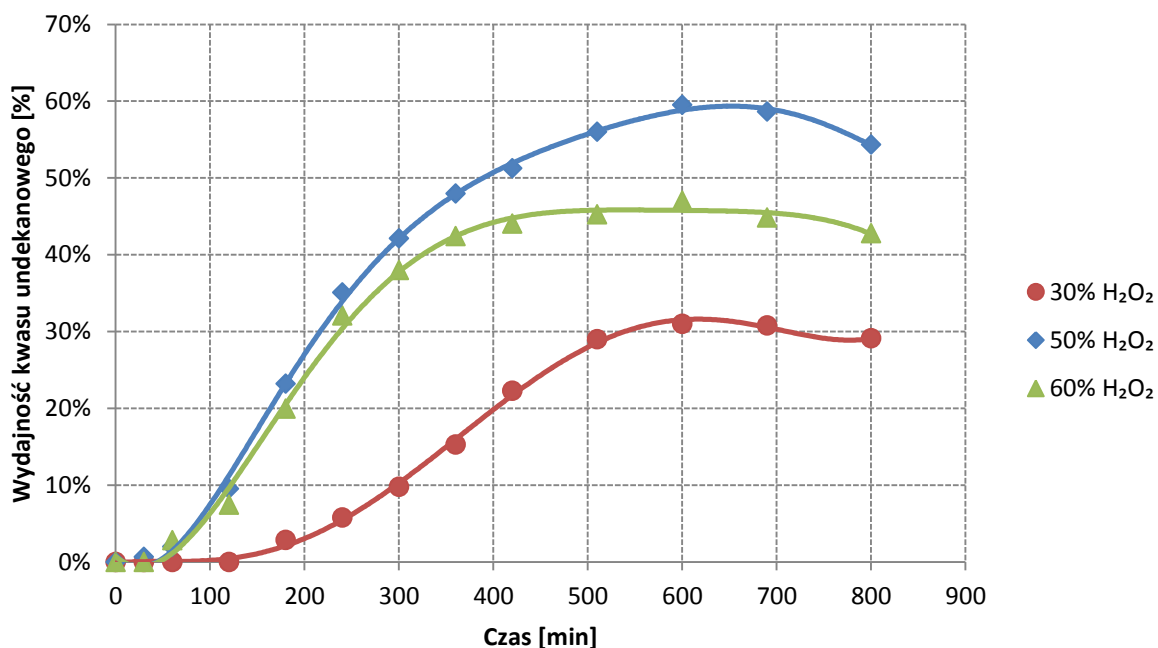
Wykres 3.4. Wpływ ilości kwasu fosforowego(V) na wydajność kwasu undekanowego w reakcji utleniającego rozszczepienia 1-dodekenu wobec H_2O_2 oraz H_2WO_4 (30 mmoli 1-dodekenu, 120 mmol 50% H_2O_2 , 3% mol CPC, 3% mol H_2WO_4 , 80°C, 1400 rpm).

Oczekiwano, że większe ilości kwasu ortofosforowego(V) będą miały korzystny wpływ na reakcję utleniającego rozszczepienia α -olefiny. Kwasy katalizują nie tylko reakcje hydrolizy epoksydów ale także acetalu, hemiacetalu oraz estrów obecnych w mieszaninie reakcyjnej (rysunek 3.1) i w ten sposób mogą przyczynić się do wzrostu wydajności kwasu karboksylowego. Odnotowano

szybszą hydrolizę epoksydu i większe stężenie maksymalne diolu przy większym stężeniu H_3PO_4 , ale największą wydajność oraz szybkość reakcji tworzenia kwasu undekanowego otrzymano w przypadku zastosowania tylko 0,25 mmoli kwasu fosforowego. Gromadzenie się diolu w mieszaninie reakcyjnej może być niekorzystne ponieważ rośnie prawdopodobieństwo reakcji powstającego kwasu undekanowego z 1,2-dodekanodiolem i wytworzenia estrów.

3.2.4 Wpływ stężenia i ilości nadtlenu wodoru

Nadtlenek wodoru jest dostępny handlowo w postaci wodnych roztworów o stężeniach od 3% do 60%. W kolejnym etapie badań określono wpływ stężenia użytego nadtlenu wodoru na reakcję utleniającego rozszczepienia 1-dodekenu wobec H_2WO_4 . Zastosowano 30% H_2O_2 , 50% H_2O_2 oraz 60% H_2O_2 , każdorazowo 4 ekwiwalenty (120 mmol H_2O_2). Zależność wydajności kwasu undekanowego od czasu reakcji przedstawiono na wykresie 3.5.



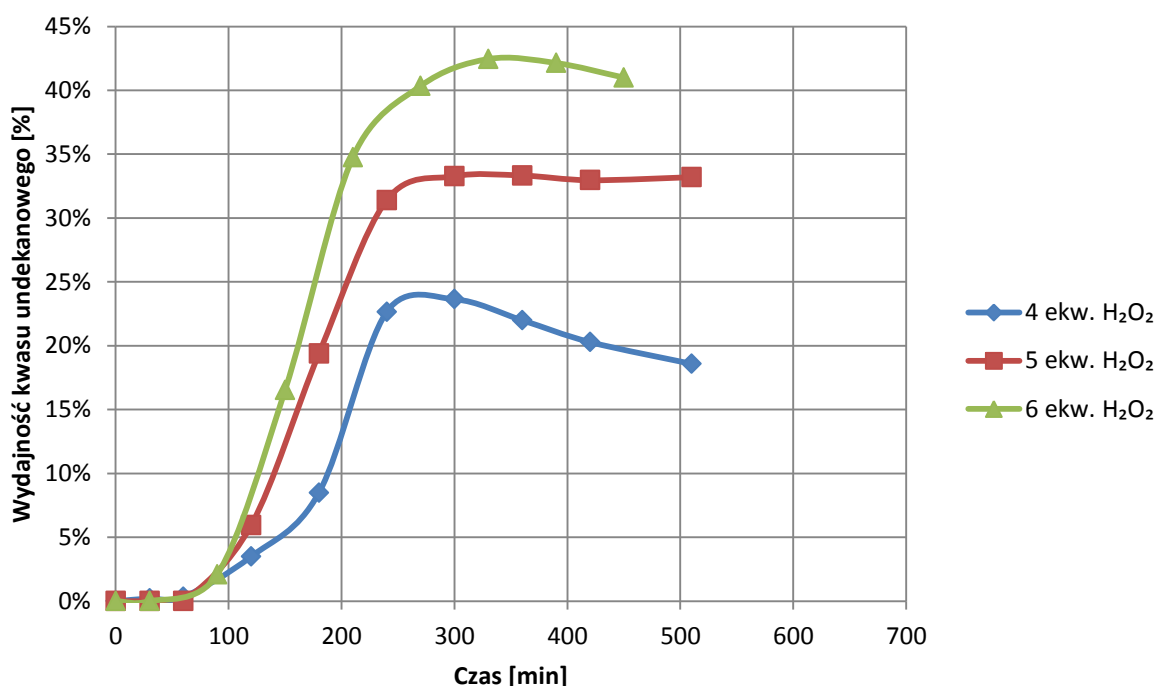
Wykres 3.5. Wpływ stężenia H_2O_2 na wydajność kwasu undekanowego w reakcji utleniającego rozszczepienia 1-dodekenu wobec H_2WO_4 (30 mmoli 1-dodekenu, 120 mmol H_2O_2 , 3% mol H_2WO_4 , 3% mol CPC, 0,8% mol H_3PO_4 , 80°C, 1400 rpm).

We wszystkich reakcjach uzyskano 100% konwersję 1-dodekenu. Oczekiwano, że im większe stężenie nadtlenu wodoru tym większa będzie szybkość reakcji i wydajności kwasu undekanowego. Jednakże największą wydajność pożądanego kwasu karboksylowego uzyskano w reakcji z 50% H_2O_2 . Przyczyną tego może być wpływ stabilizatorów dodawanych do H_2O_2 , które różnią się w zależności

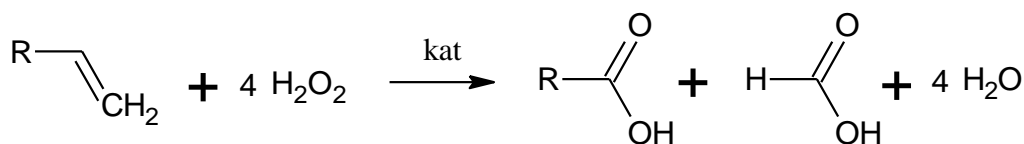
od producenta i produktu a ich dokładny skład nie jest ujawniany (wiadomo jedynie, że są to m.in. fosforany w obu przypadkach). W dalszych badaniach stosowano 50% nadtlenek wodoru.

Z przebiegu krzywych na wykresie 3.5 wynika, że stężenie kwasu undekanowego osiąga maksimum po czym maleje, co oznacza, że ulega on reakcjom następczym. Najprawdopodobniej jest to reakcja estryfikacji. W produktach potwierdzono obecność estrów kwasu undekanowego z 1,2-dodekanodiolem (rysunek 3.1, załącznik 1). Zmniejszenie stężenia kwasu undekanowego zachodzi równocześnie ze zmianą zabarwienia mieszaniny reakcyjnej z białej na żółtą. Oznacza to redukcję i rozkład katalizatora wolfrامowego (do żółtego WO_3) jako rezultat wyczerpania się H_2O_2 w mieszaninie reakcyjnej.

Ze stechiometrii reakcji utleniającego rozszczepienia α -olefin (rysunek 3.2) wynika, iż 1 mol wiązań $\text{C}=\text{C}$ reaguje z 4 molami nadtlenu wodoru. W rzeczywistości część nadtlenu wodoru ulega również niepożądanemu rozkładowi do O_2 i H_2O , jak i utlenia powstający kwas mrówkowy do CO_2 . Dlatego w kolejnym etapie badań zastosowano różne ilości 50% nadtlenu wodoru ($4 \div 6$ moli H_2O_2 /mol olefiny) w reakcjach utleniającego rozszczepienia 1-dodekenu wobec H_2WO_4 . Uzyskane wydajności kwasu undekanowego przedstawiono na wykresie 3.6.



Wykres 3.6. Wpływ ilości 50% H_2O_2 na wydajność kwasu undekanowego w reakcji utleniającego rozszczepienia 1-dodekenu wobec H_2WO_4 (30 mmoli 1-dodekenu, 3% mol katalizatora wolfrامowego, 3% mol CPC, 90°C , 1400 rpm).

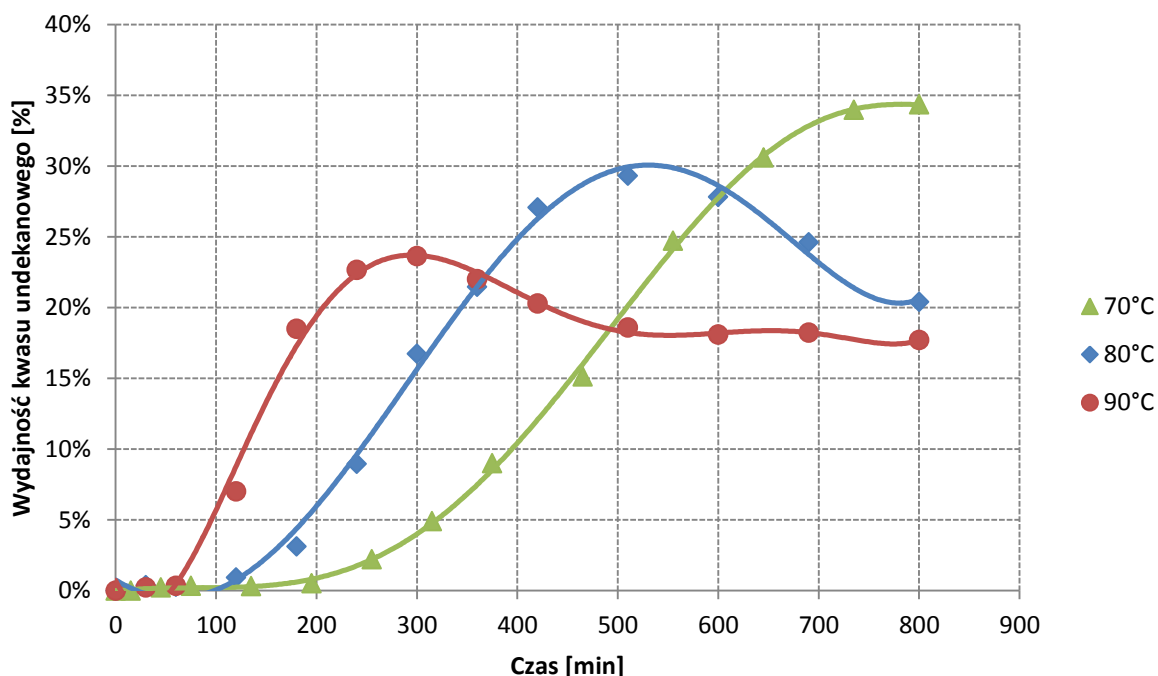


Rysunek 3.2. Sumaryczne równanie reakcji utleniającego rozszczepienia α -olefin do kwasów karboksylowych.

Stwierdzono, iż wydajność kwasu undekanowego osiągnęła tym większe maksimum im więcej nadtlenu wodoru wprowadzono do reakcji. Nawet jeśli założyć, że cały kwas mrówkowy utleniany jest przez H_2O_2 do CO_2 to do uzyskania 100% wydajności kwasu undekanowego powinno wystarczyć 5 moli H_2O_2 /mol 1-dodekenu. Aczkolwiek nawet wobec 6 moli H_2O_2 /mol olefiny nie uzyskano maksymalnej wydajności (tylko 43%) kwasu undekanowego (przy konwersji 1-dodekenu >99%). Oznacza to znaczny udział niepożądanego rozkładu nadtlenu wodoru do tlenu i wody.

3.2.5 Wpływ temperatury

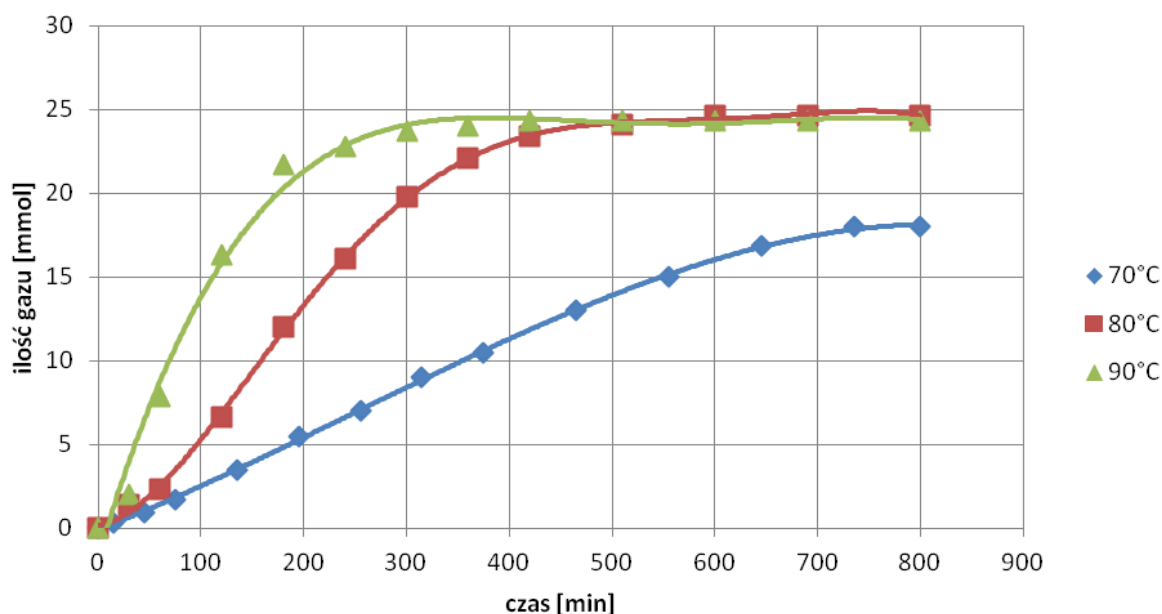
Zbadano przebieg reakcji utleniającego rozszczepienia 1-dodekenu za pomocą nadtlenu wodoru w temperaturach 70°C, 80°C i 90°C. Prowadząc reakcje bez rozpuszczalnika konieczne jest aby temperatura reakcji była wyższa od temperatury topnienia α -olefiny, kwasu karboksylowego, a także produktów pośrednich. W przypadku utleniającego rozszczepienia 1-dodekenu dolna granica wynosi około 60°C. Górną granicę wyznacza temperatura wrzenia wody. Uzyskane wydajności kwasu undekanowego przedstawiono na wykresie 3.7.



Wykres 3.7. Wpływ temperatury na przebieg reakcji utleniającego rozszczepienia 1-dodekenu wobec H_2O_2 i H_2WO_4 (30 mmol 1-dodekenu, 120 mmol 50% H_2O_2 , 3% mol katalizatora wolfrامowego, 3% mol CPC, 1400 rpm).

W badanych reakcjach w temperaturze od 70°C do 90°C uzyskano wysokie konwersje α -olefiny (94÷98%). Stwierdzono, że podwyższanie temperatury znacząco przyspiesza reakcje tworzenia kwasu undekanowego, natomiast obniżenie temperatury reakcji jest korzystniejsze, pod względem osiągniętej maksymalnej wydajności kwasu karboksylowego. Prowadzenie reakcji w jeszcze niższych temperaturach jest ograniczone ze względu na zbyt ni wzrost lepkości mieszaniny i znaczące pogorszenie mieszania.

W reakcjach prowadzonych w 80°C i 90°C stwierdzono całkowite przereagowanie H_2O_2 i zaobserwowano zmiany zabarwienia mieszaniny reakcyjnej z koloru białego na żółty (charakterystyczne dla rozkładu katalizatora). Porównując szybkość wydzielania się gazu oraz jego ilości (wykres 3.8) w powyższych reakcjach można stwierdzić, że wyższa temperatura powoduje szybszy rozkład H_2O_2 , a co za tym idzie szybsze wyczerpanie się H_2O_2 w mieszaninie reakcyjnej. W wyższej temperaturze (90°C) można by osiągnąć wyższe wydajności kwasu undekanowego stosując duży nadmiar H_2O_2 jednak wiązałyby się to z większymi stratami nadtlenu wodoru.



Wykres 3.8. Ilość wydzielonego gazu podczas utleniającego rozszczepienia 1-dodekenu w różnych temperaturach reakcji (30 mmol 1-dodekenu, 120 mmol 50% H_2O_2 , 3% mol katalizatora wolframowego, 3% mol CPC, 1400 rpm).

3.2.6 Wpływ katalizatora przeniesienia międzyfazowego (PTC)

W reakcjach utleniającego rozszczepienia α -olefin za pomocą H_2O_2 bez rozpuszczalnika występują dwie niemieszające się fazy (wodna i organiczna). W celu zapewnienia efektywnego przebiegu reakcji zastosowano katalizatory przeniesienia międzyfazowego (PTC). Zbadano działanie wybranych czwartorzędowych soli amoniowych w roli PTC, różniących się kationami oraz anionami.

W tabeli 3.3 przedstawiono wyniki uzyskane w reakcji utleniającego rozszczepienia 1-dodekenu 50% nadtleniem wodoru wobec H_2WO_4 oraz różnych PTC.

Tabela 3.3. Utleniające rozszczepienie 1-dodekenu z H_2O_2 wobec H_2WO_4 oraz różnych PTC.

Nr	PTC	Konwersja olefiny [%]	Wydajność aldehydu [%]	Wydajność kwasu [%]	Wydzielony gaz [mmol]	$C(H_2O_2)^a$ [%]
1	-	6	0	0	9,6	24,6
2	CPC	100	14	47	16,1	3,2
3	DMDOAB	100	8	44	17,2	0,8
4	Aliquat336	100	5	33	25,2	0,7
5	[hmim]Cl	9	0	0	30,8	11,0
6	TBAB	11	0	0	38,8	17,0
7	TBAHS	4	0	0	5,9	37,7
8	CTMAPTS	100	16	52	12,3	8,7
9	Luviquat	100	12	38	11,5	8,1

Warunki: 30 mmol 1-dodekenu; 3% mol H_2WO_4 ; 3% mol PTC; 0,25 mmol H_3PO_4 ; 120 mmol 50% H_2O_2 ; 800 min; 70°C; 1400 rpm; ^a Stężenie H_2O_2 w fazie wodnej po reakcji.

Z otrzymanych rezultatów wynika, że dobór odpowiedniego PTC ma istotne znaczenie dla przebiegu reakcji utleniającego rozszczepienia olefin. Stwierdzono wpływ budowy zarówno anionu jak i kationu na konwersję surowca i wydajność produktów rozszczepienia 1-dodekenu. Pełną konwersję 1-dodekenu uzyskano gdy zastosowano CTMAPTS (*p*-toluenosulfonian cetylotrimetyloamoniowy), Luviquat (diwodorofosforan cetylodimetylo(2-hydroksyetylo)amoniowy), CPC, DMDOAB (bromek dimetylodioktadecyloamoniowy) lub Aliquat336 (chlorek metylotrioktyloamoniowy) jako PTC. Najwyższą wydajność produktów rozszczepienia wiązania C=C tj. undekanal (16%) i kwasu undekanowego (52%) uzyskano gdy zastosowano CTMAPTS. Uzyskane wyniki wskazują, że korzystne jest stosowanie PTC, w których kationy posiadają podstawniki o długich łańcuchach węglowodorowych, o większym powinowactwie do olefiny. Porównując PTC z takim samym anionem (Br^-) można stwierdzić, że DMDOAB posiadający długie łańcuchy oktadecylowe wykazuje większe powinowactwo do lipofilowych olefin (takich jak 1-dodeken) niż TBAB (bromek tetrabutylamoniowy), który posiada krótkie łańcuchy butylowe. Stwierdzono, że związki takie jak TBAB i [hmim]Cl (chlorek heksylometyloimidazoliowy) nie sprawdzają się jako PTC w reakcjach utleniającego rozszczepienia olefin. Katalizują one niepożądany rozkład H_2O_2 do tlenu i wody, wskazuje na to ilość pozostającego po reakcji H_2O_2 w fazie wodnej oraz

duże ilości wydzielonego gazu przy równoczesnym braku produktów rozszczepienia wiązania C=C (jedynymi produktami reakcji były niewielkie ilości epoksydu oraz diolu).

Podjęto również próby zastosowania tanich niejonowych surfaktantów zamiast soli alkiloamoniowych. Zastosowano Rokanol L10 oraz Pluronic PE 6800 w reakcjach utleniania 1-dodekenu nadtlaniem wodoru (50%) wobec H_2WO_4 , jednak uzyskano śladowe ilości kwasu undekanowego. Wynika z tego, iż proces wymaga zastosowania związków o charakterze kationowych środków powierzchniowo czynnych takich jak CPC, CTMAPTS, Luviquat i innych, które mają zdolność wiązania i przenoszenia anionów (perokso-)wolframianowych/fosforowolframianowych z fazy wodnej do fazy organicznej.

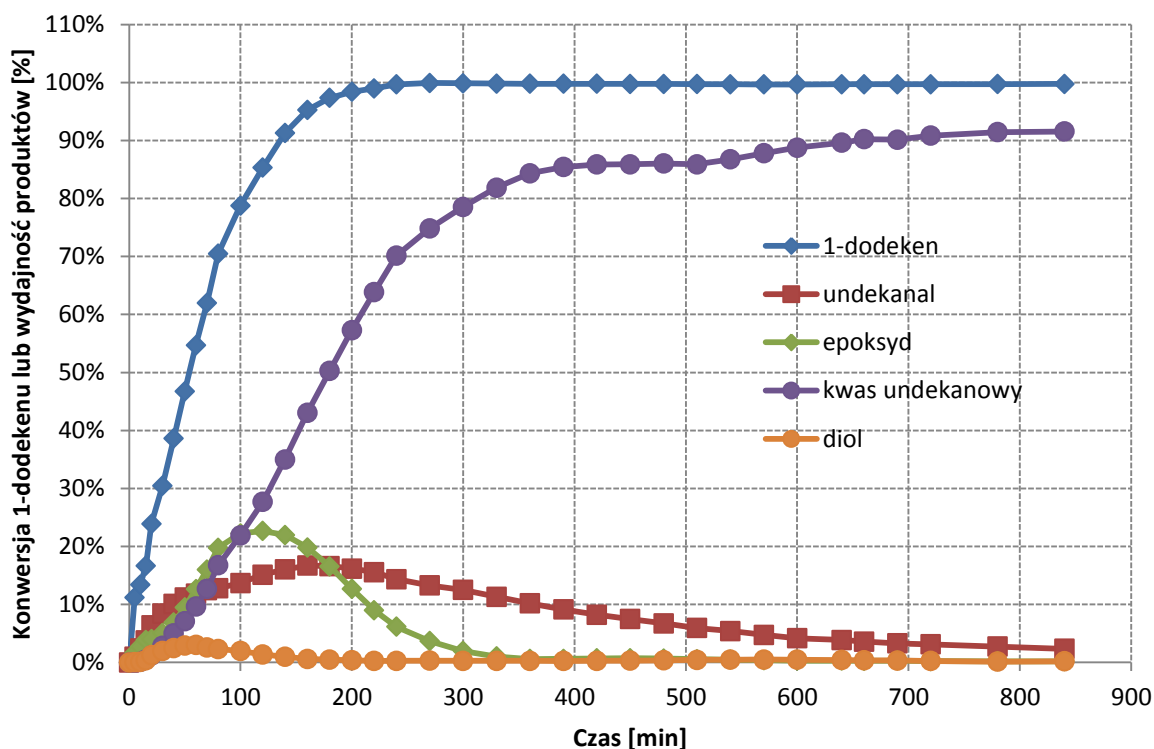
W większości badań opisanych powyżej stosowano chlorek cetylopirydyniowy (CPC) jako PTC wybrany na podstawie literatury [37]. Jednak badania wpływu PTC ujawniły, że stosowanie soli bromkowych i chlorkowych w roli PTC jest mniej korzystne niż soli fosforanowych (np. Luviquat) i sulfonowych (np. CTMAPTS) o podobnej budowie kationu.

3.2.7 Podsumowanie badań utleniającego rozszczepienia 1-dodekenu

Na podstawie powyższych badań stwierdzono, że korzystnie jest prowadzić utleniające rozszczepienie 1-dodekenu nadtlaniem wodoru o stężeniu 50% w ilości co najmniej 5 moli na 1 mol olefiny, wobec 3% mol CTMAPTS, 3% mol H_2WO_4 oraz H_3PO_4 jako katalizatorów w temperaturze 80°C. W tych warunkach przeprowadzono reakcję utleniającego rozszczepienia 1-dodekenu nadtlaniem wodoru w większej skali (240 mmol olefiny) i określono zmiany stężeń reagentów w trakcie reakcji. Ze względu na dużą ilość roztworu 50% H_2O_2 dozowano go pompą ze stałą szybkością aby uniknąć niebezpieczeństwa gwałtownej reakcji lub przegrzania mieszaniny reakcyjnej. Rezultat przedstawiono na wykresie 3.9.

Z otrzymanych rezultatów wynika, że konwersja 1-dodekenu jest bliska 100% po około 200 minutach reakcji a wydajność kwasu undekanowego osiąga 90% po 800 minutach reakcji. Tak wysoka wydajność kwasu undekanowego wynika prawdopodobnie z zastosowania dużego mieszadła mechanicznego (na wale) znacząco poprawiającego kontakt fazy wodnej z fazą organiczną.

Otrzymane wyniki badań utleniającego rozszczepienia α -olefiny modelowej (1-dodekenu) wykorzystano podczas doboru warunków utleniania mieszanin wyższych α -olefin (α -olefin C30+).



Wykres 3.9. Konwersja surowca i wydajność produktów w reakcji utleniającego rozszczepienia 1-dodekenu z H_2O_2 wobec CTMAPTS, H_2WO_4 , H_3PO_4 (240 mmol 1-dodekenu, 1440 mmol 50% H_2O_2 dozowanego przez 270 min, 7,2 mmol CTMAPTS, 7,2 mmol H_2WO_4 , 7,2 mmol H_3PO_4 , 80°C, 500 rpm).

3.3 Utlenianie α -olefin C30+ za pomocą H_2O_2

3.3.1 Wprowadzenie

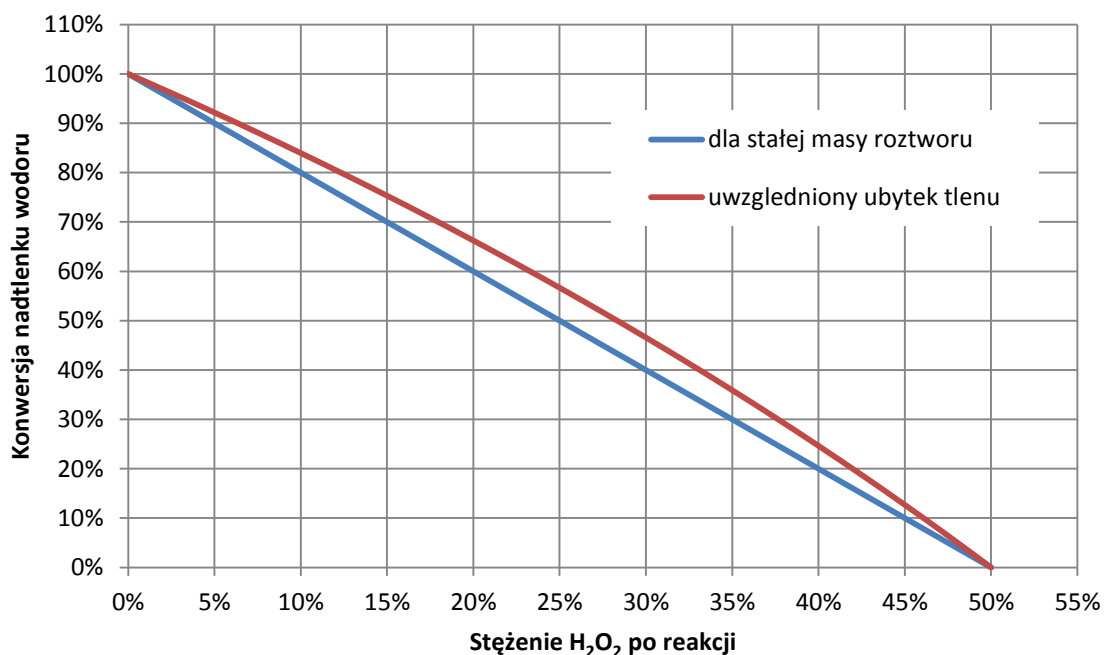
W niniejszych badaniach wykorzystano jako surowiec mieszaninę długołańcuchowych olefin terminalnych, posiadających ponad 30 atomów węgla (α -olefiny C30+ Chevron-Philips; zawierające 71,4% n- α -olefin oraz 24,7% rozgałęzionych α -olefin; teoretyczna liczba bromowa: 32,52 g $Br_2/100g$ tzn. 2,035 mmol $C=C/g$). Reakcje utleniania tego typu olefin C30+ sprawiają trudności, nieobecne w przypadku utleniania krótkołańcuchowych olefin. Po pierwsze, olefiny C30+ są stałe w temperaturze pokojowej i charakteryzują się temperaturą topnienia około 70°C. Po stopieniu tworzą homogeniczne mieszaniny z rozpuszczalnikami organicznymi niepolarnymi, a nawet polarnymi jak np. z *t*-butanolem. Dodatek wody (lub wodnego roztworu H_2O_2) powoduje jednak natychmiastowy rozdział na dwie fazy (olefinowa i woda z np. *t*-BuOH). Zatem często stosowany jako rozpuszczalnik i czynnik homogenizujący w tego typu reakcjach utleniania *t*-BuOH nie jest odpowiedni w przypadku długołańcuchowych olefin C30+. Rozpuszczalnik nie spełnia swojej funkcji a tylko rozcieńcza nadtlenek wodoru (co jest niekorzystne). Po drugie, w przypadku utleniania olefin C30+ powstają produkty, które mają wyższe temperatury topnienia niż surowiec. Wymaga to stosowania temperatur

powyżej 85°C, w procesach bez rozpuszczalnika. Dodatkowo w warunkach bez rozpuszczalnika mieszanina reakcyjna osiąga stosunkowo duże lepkości (ze względu na obecność PTC), i aby uzyskać efektywne mieszanie konieczne jest zastosowanie silnego mieszadła mechanicznego (np. kotwiczowego).

Reakcje utleniania olefin C30+ nadtlaniem wodoru (o stężeniach 30÷50%) były prowadzone wobec H₂WO₄, PTC oraz kwasów mineralnych (H₂SO₄, H₃PO₄). Reakcje prowadzono bez rozpuszczalnika lub z niewielką ilością rozcieńczalników (heptan, metylocykloheksan lub *tert*-butylobenzen). Jako PTC wykorzystano handlowo dostępne bezhalogenowe czwartorzędowe sole alkiloamoniowe takie, jak: *p*-toluenosulfonian cetylotrimetyloamoniowy (CTMAPTS), diwodorofosforan cetylodimetylo(2-hydroksyetylo)amoniowy (Luviquat), wodorosiarczan metylotriocetyloamoniowy (MTOAHS), wodorosiarczan tetrabutylamoniowy (TBAHS). Dla porównania użyto także chlorku cetylopirydyniowego (CPC). Przebieg reakcji badano poprzez określenie zawartości kwasów karboksylowych i estrów tj. oznaczając liczbę kwasową (LK) oraz liczbę zmydlania (LZ) (ilość estrów określa liczba estrowa LE = LZ – LK). Oznaczenia LK wykonywano podczas reakcji dla produktu surowego (LKs), a po zakończeniu utleniania i przemyciu produktu oznaczano LK a także LZ. Zbadano wpływ szybkości mieszania, ilości i rodzaju PTC, H₂WO₄, H₂O₂, H₂SO₄, H₃PO₄, dodatku rozcieńczalnika oraz temperatury. Badania te miały na celu określenie możliwości otrzymywania produktów o charakterze polarnych wosków.

Konwersja nadtlenu wodoru w reakcjach utleniania olefin

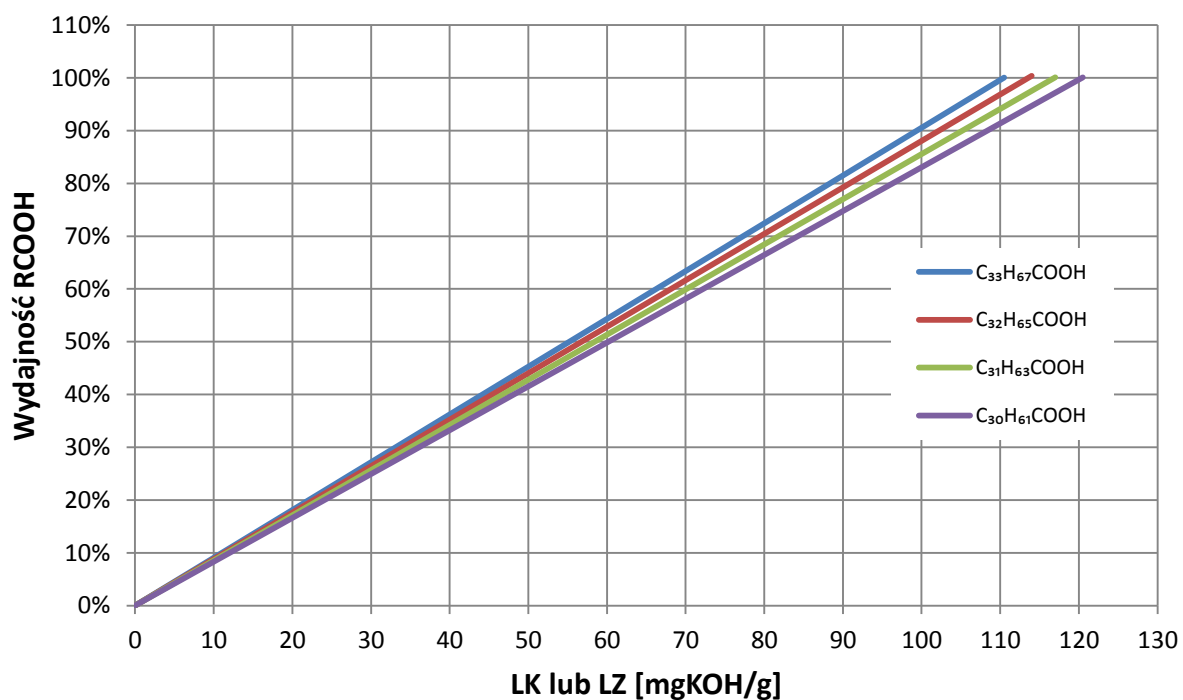
W mieszaninie poreakcyjnej określono stężenie nieprzereagowanego H₂O₂ w fazie wodnej. Na podstawie ilości (stężenia) pozostającego po reakcji H₂O₂ w fazie wodnej można oszacować konwersję nadtlenu wodoru (rozdział 5.7.2). Ponieważ tlen „aktywny” w nadtlenu wodoru stanowi 47% masy cząsteczki H₂O₂ zatem przechodząc do substratu organicznego powoduje spadek masy fazy wodnej. Efekt jest tym większy im większe stężenie H₂O₂ jest stosowane do utleniania. Obliczona konwersja jest jednak obciążona błędem ponieważ w reakcji utleniającego rozszczepienia α -olefin powstają produkty rozpuszczalne w wodzie (m.in. HCHO, HCOOH, CO₂), które zwiększają nieco masę fazy wodnej. Przypadek, który obrazuje wykorzystanie H₂O₂ o stężeniu 50% przedstawiono na wykresie 3.10. W niniejszych badaniach w większości reakcji stwierdzono niewielkie stężenia H₂O₂ w fazie wodnej po procesie (< 5%) co oznacza wysoką konwersję tego utleniacza (>90%).



Wykres 3.10. Zależność konwersji H₂O₂ od jego stężenia po reakcji (dla stężenia początkowego 50%).

Wydajność długołańcuchowych kwasów karboksylowych w zależności od LK

Liczbę kwasową (LK) można przeliczyć (rozdział 5.7.1) na wydajność długołańcuchowych kwasów karboksylowych (wykres 3.11) przy założeniu, że utlenianiu poddajemy α -olefiny (o budowie R-CH=CH₂) a grupa metylenowa zostaje utleniona do HCHO, HCOOH i CO₂, a te substancje zostają całkowicie usunięte z mieszaniny reakcyjnej (podczas przemywania produktu). Według badań GC-MS (załącznik 2) głównym składnikiem olefin C₃₀+ stosowanych w niniejszych badaniach jest olefina C₃₀H₆₀. Na podstawie badania NMR (załącznik 3) stwierdzono, że olefiny C₃₀+ zawierają taką ilość wiązań C=C jaką zawiera olefina C₃₅H₇₀. Jednoznaczne przeliczenie liczby kwasowej na wydajność jest jednak obarczone błędem ze względu na to, że olefiny C₃₀+ zawierają również olefiny typu R-CH=CH-R' oraz RR'C=CH₂. Biorąc pod uwagę, że w badaniach uzyskano LZ > LK oznacza to iż część kwasów związana jest w produkcie w postaci estrów. A zatem bliższa rzeczywistej wydajność kwasów karboksylowych może być oszacowana na podstawie LZ (korzystając również z wykresu 3.11).



Wykres 3.11. Wydajność długolącuchowych kwasów karboksylowych jako funkcja liczby kwasowej (LK) lub liczby zmydlania (LZ) w reakcji utleniającego rozszczepienia izomerów pentriakontenu o różnych pozycjach wiązania C=C (1-C₃₅H₇₀, 2-C₃₅H₇₀, 3-C₃₅H₇₀, 4-C₃₅H₇₀).

3.3.2 Wpływ mieszania

Zbadano wpływ mieszania w zakresie 300÷600 rpm na przebieg reakcji utleniania olefin C30+ w warunkach bez rozpuszczalnika lub z dodatkiem metylocykloheksanu (MCH). Wyniki przedstawiono w tabeli 3.4.

Tabela 3.4. Wpływ mieszania na utlenianie olefin C30+.

Nr	CTMAPTS [%] ^a	H ₃ PO ₄ [μ mol/g] _a	H ₂ O ₂ ekw. ^a	temp. [°C]	mieszanie [rpm]	LKs	LK [mgKOH/g]	LZ	LE	C(H ₂ O ₂) ^b [%]
1	2,5	0	5	90	600	49	48	63	15	bd
2	2,5	0	5	90	500	68	68	83	15	bd
3	2,5	0	5	90	400	63	64	80	16	bd
4 ^c	5,0	17	6	80	400	48	64	78	15	7,9
5 ^c	5,0	17	6	80	300	48	63	81	18	8,7

Warunki: 40÷60 g α -olefin C30+; H₂WO₄ 1,5% (wag.); PTC = CTMAPTS; Czas reakcji: 10 h; H₂O₂ (r-r 50%); a) Względem α -olefin C30+; b) Stężenie H₂O₂ w fazie wodnej po procesie; c) Zastosowano 32 g metylocykloheksanu jako rozcieńczalnik.

Stwierdzono, że szybkość mieszania 500 rpm jest wystarczająca w przypadku procesu bez rozpuszczalnika. Natomiast w przypadku procesu z węglowodorowym rozcieńczalnikiem wystarcza 300 rpm. Zastosowanie 600 rpm bez rozpuszczalnika spowodowało trudności techniczne przy prowadzeniu reakcji (rozprysk mieszaniny reakcyjnej po całej kolbie i zatykanie króćca połączonego z chłodnicą krzepnącym woskiem) w związku z czym uzyskano niższe LK i LZ.

3.3.3 Wpływ ilości i rodzaju PTC

Jako katalizatory przeniesienia międzyfazowego (PTC) w badanych reakcjach utleniania olefin, wykorzystano handlowo dostępne sole alkiloamoniowe. W oparciu o wyniki badań utleniania 1-dodekenu zastosowano sole bez anionów Cl^- i Br^- posiadające kationy z co najmniej jednym łańcuchem alkilowym ≥ 8 atomów węgla takie jak: CTMAPTS, MTOAHS, Luviquat (tabela 3.5, Nr 1, 4, 6). Dla porównania zastosowano także CPC (tabela 3.5, Nr 8). Wyniki przedstawiono w tabeli 3.5 oraz na wykresie 3.12.

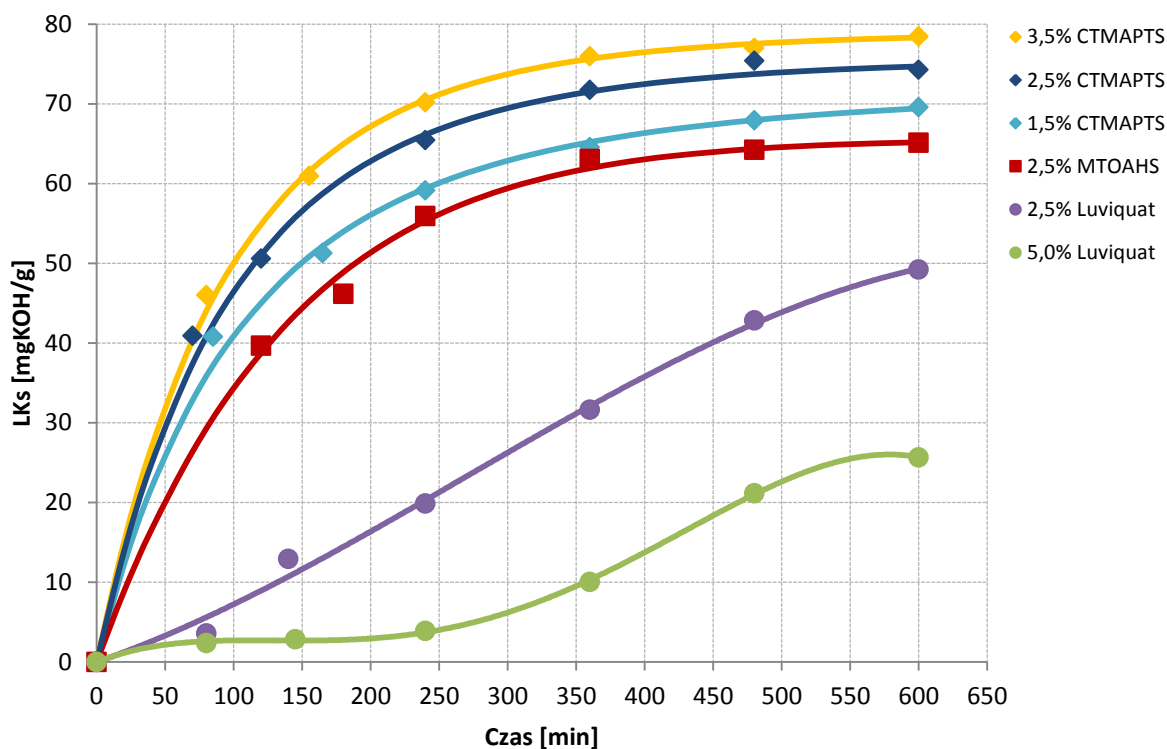
Tabela 3.5. Wpływ rodzaju i ilości PTC na utlenianie olefin C30+.

Nr	PTC	PTC [%] ^a	H_3PO_4 [$\mu\text{mol/g}$] ^a	LKs	LK [mgKOH/g]	LZ	LE	$\text{C}(\text{H}_2\text{O}_2)$ [%] ^b
1	Luviquat CP	2,5	17	49	39	63	24	5,4
2	Luviquat CP	5,0	17	26	13	22	9	12,8
3	CTMAPTS	1,5	17	70	67	86	19	2,2
4	CTMAPTS	2,5	17	74	76	88	12	1,2
5	CTMAPTS	3,5	17	78	76	87	10	1,2
6	MTOAHS	2,5	17	65	63	87	24	<0,1
7	TBAHS	2,5	17	3	5	13	8	32,0
8	CPC	2,5	17	13	13	31	19	<0,1

Warunki: 60 g α -olefin C30+; H_2WO_4 1,5% (wag.); H_2O_2 (r-r 50%) 5 ekwiwaleńców wzgl. olefin C30+; 10 h; 500 rpm; 90°C; a) Względem α -olefin C30+; b) Stężenie H_2O_2 w fazie wodnej po procesie.

Zgodnie z oczekiwaniami lipofilowe PTC są bardziej efektywne w reakcji utleniania olefin C30+ podobnie jak w reakcji utleniania 1-dodekenu. Potwierdzono to porównując rezultaty utleniania wobec wodorosiarczynu tetrabutylamoniowego TBAHS (tabela 3.5, Nr 7) oraz wodorosiarczynu metylotrioktylamoniowego MTOAHS (tabela 3.5, Nr 6). Gdy stosowano TBAHS stwierdzono znikome utlenianie surowca a mieszanina poreakcyjna łatwo rozdzieliła się na 2 fazy.

Gdy zastosowano CPC zawierający jony Cl^- (tabela 3.5, Nr 8) wówczas uzyskano nie tylko bardzo niskie wartości LK i LZ, ale również stężenie H_2O_2 po reakcji było bliskie zeru, co wskazuje na rozkład H_2O_2 .



Wykres 3.12. Zależność LKs od czasu reakcji utleniania olefin C30+ wobec różnych PTC (60 g α -olefin C30+; H_2WO_4 1,5% (wag.); H_2O_2 (r-r. 50%) 5 ekwiwalentów wzgl. olefin C30+; 10 h; 500 rpm; 90°C).

Najwyższą LK uzyskano prowadząc reakcje w obecności CTMAPTS (tabela 3.5, Nr 4). Badania wpływu ilości CTMAPTS w zakresie 1,5÷3,5% (tabela 3.5, Nr 3, 4, 5) wykazały, że korzystne jest stosowanie 2,5% CTMAPTS. Zastosowanie mniejszych ilości tego PTC (1,5%) doprowadziło do uzyskania niższej LK i LZ (tabela 3.5, Nr 3). Gdy zastosowano relatywnie dużą ilość CTMAPTS (3,5%) wówczas LK i LZ nie zmieniły się znacząco. Dalsze zwiększanie ilości PTC jest niekorzystne ze względu na niepożądany wzrost lepkości mieszaniny reakcyjnej i trudności z efektywnym mieszaniem.

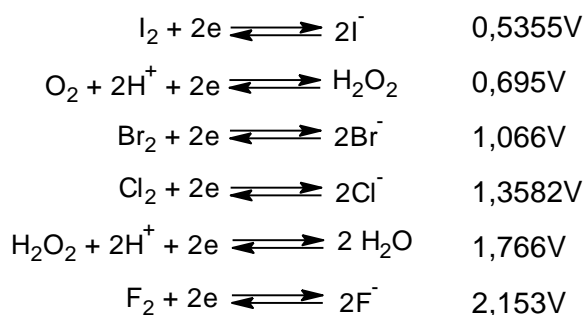
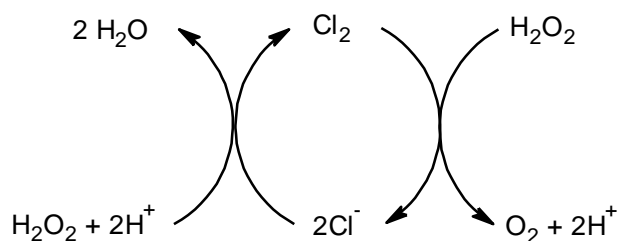
Generalnie reakcja rozkładu H_2O_2 do wody i tlenu jest nieunikniona podczas reakcji utleniania olefin. Rozkład ten może być jednak ograniczony, gdy jony halogenkowe zostaną wyeliminowane z układu reakcyjnego. W niniejszych badaniach udowodniono to eksperymentalnie poprzez ogrzewanie mieszanin H_2O_2 (r-r. 50%), *tert*-butylobenzenu (*t*-BuPh) lub metylocykloheksanu (MCH), H_2WO_4 i różnych PTC bez substratu olefinowego. W rezultacie obserwowano szybkie wydzielanie się gazu (O_2) oraz całkowity rozkład H_2O_2 w obecności CPC. W przypadku pozostałych PTC rozkład nadtlenu wodoru był bardzo wolny (Tabela 3.6). Analiza GC wykazała, że zarówno *t*-BuPh jak i MCH są odporne na utlenianie w tych warunkach.

Tabela 3.6. Rozkład H₂O₂ do O₂ i H₂O w obecności wybranych PTC i H₂WO₄.

Nr	węglowodór	PTC	czas [h]	O ₂ [mmol]	rozł. H ₂ O ₂ ^b [%]
1 ^a	<i>t</i> -BuPh	CPC	4	30,9	99,7
2	<i>t</i> -BuPh	MTOAHS	14	11,0	35,5
3	<i>t</i> -BuPh	Luviquat	14	4,1	13,2
4	<i>t</i> -BuPh	CTMAPTS	14	5,2	16,8
5	MCH	CTMAPTS	14	7,4	23,9

Warunki: 62 mmol H₂O₂ (r-r. 50%), 0,15 g PTC, 0,09 g H₂WO₄, 6,0 g *tert*-butylobenzen (*t*-BuPh) lub metylocykloheksan (MCH), 0,1 mmol H₃PO₄, 80°C, 1000 rpm. ^a 70°C. ^b ilość rozłożonego H₂O₂.

Rozkład H₂O₂ można wyjaśnić za pomocą potencjałów półogniów redoks dla układów X⁻/X₂ w porównaniu do H₂O₂, który może reagować jako utleniacz lub reduktor (rysunek 3.3). Dane potencjałów redoks ukazują, że aniony Cl⁻ i Br⁻ mogą katalizować rozkład nadtlenu wodoru (w środowisku kwaśnym) ponieważ potencjały redoks chloru i bromu są większe niż 0,695V i niższe niż 1,766V (tj. wartości utleniania i redukcji H₂O₂). W małej skali wpływ jonów Cl⁻ może być słaby ponieważ Cl₂ może łatwo ulotnić się z mieszaniny reakcyjnej (co przerywa cykl katalityczny) ze względu na zwykle duży stosunek powierzchni cieczy do objętości. Co więcej Cl₂ jest bardziej lotny niż Br₂. Prawdopodobnie z tego względu nie obserwowano intensywnego rozkładu H₂O₂ wobec jonów Cl⁻ w badaniach utleniania 1-dodekenu.



Rysunek 3.3. Rozkład nadtlenu wodoru katalizowany przez jony halogenkowe (w odniesieniu do standardowych potencjałów półogniów redoks).

Z badań wynika, że zastosowanie jakiegokolwiek PTC zawierającego jony halogenkowe nie jest korzystne. W dalszych badaniach przeprowadzano więc syntezy katalizatora *in situ* w reakcji utleniania olefin z H_2WO_4 , H_3PO_4 , H_2O_2 i bezhalogenowego PTC. Alternatywnie można by syntezować katalizator do procesu utleniania olefin z kwasu wolframowego lub fosforowolframowego oraz soli alkiloamoniowej (także halogenkowej) w postaci $[R_1R_2R_3R_4N]_3[P_xW_yO_z]$ przed utlenianiem olefin jak pokazano w literaturze [33]. Jednakże tego typu rozwiązanie wymaga dodatkowego etapu (aparatu).

3.3.4 Wpływ ilości i rodzaju kwasu mineralnego

Ze względu na korzystny wpływ H_3PO_4 i H_2SO_4 na utlenianie 1-dodekenu, zbadano wpływ dodatku katalitycznych ilości tych kwasów oraz ich kombinacji na utlenianie olefin C30+ katalizowane przez H_2WO_4 . Jako PTC użyto CTMAPTS lub Luviquat. Zastosowano również żywicę anionowymienną DOWEX 1X8 posiadającą jony fosforanowe zamiast H_3PO_4 . Wyniki przedstawiono w tabeli 3.7 oraz na wykresie 3.13.

Tabela 3.7. Wpływ kwasów mineralnych na utlenianie olefin C30+.

Nr	PTC	PTC [%] ^a	H_2SO_4 [$\mu\text{mol/g}$] ^a	H_3PO_4 [$\mu\text{mol/g}$] ^a	H_2O_2 ekw. ^a	temp. [°C]	LKs	LK [mgKOH/g]	LZ	LE	$C(H_2O_2)$ ^b [%]
1	Luviquat CP	5,0	0	17	5	90	26	13	22	9	12,8
2	Luviquat CP	5,0	0	34	5	90	47	33	55	22	12,2
3	Luviquat CP	5,0	17	0	5	90	67	59	75	16	2,5
4	CTMAPTS	2,5	0	0	5	90	68	68	83	15	bd
5	CTMAPTS	2,5	0	17	5	90	74	76	88	12	1,2
6	CTMAPTS	2,5	34	0	5	90	62	62	82	19	0,8
7	CTMAPTS	2,5	34	17	5	90	68	66	87	21	1,5
8	CTMAPTS	2,5	68	17	5	90	62	59	85	26	1,3
9 ^c	CTMAPTS	2,5	34	17	8	90	70	63	95	32	11,3
10	CTMAPTS	2,5	34	17	7	100	67	64	94	31	1,2
11 ^d	CTMAPTS	2,5	0	0	5	90	22	32	46	14	6,2

Warunki: 60 g α -olefin C30+; H_2WO_4 1,5% (wag.); 10 h; 500 rpm; H_2O_2 (r-r 50%); a) względem α -olefin C30+; b) Stężenie H_2O_2 w fazie wodnej po procesie; c) Reakcję prowadzono 8 h z połową podanej ilości H_2O_2 , następnie druga połowa H_2O_2 została wprowadzona i reakcja była kontynuowana przez kolejne 8 h (razem 16 h); d) Zamiast H_3PO_4 zastosowano fosforanową żywicę DOWEX 1X8.

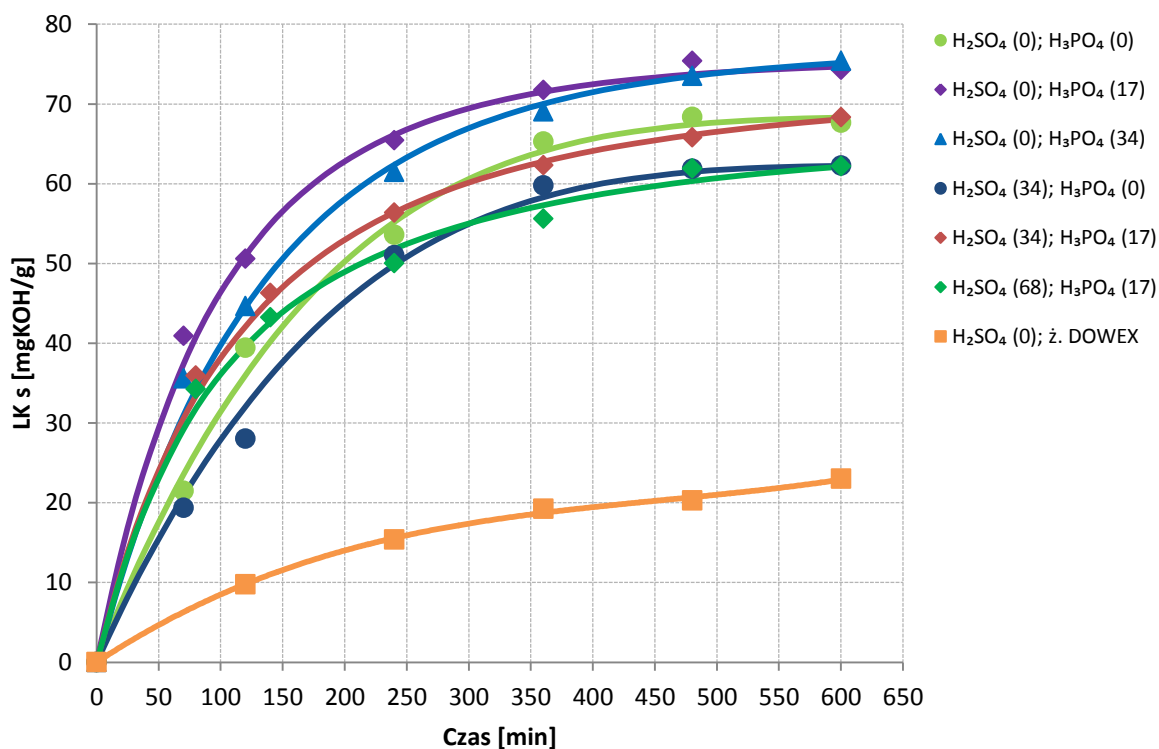
Stwierdzono, że w przypadku reakcji prowadzonych wobec CTMAPTS jako PTC korzystne jest stosowanie niewielkiego dodatku H_3PO_4 (17 $\mu\text{mol/g}$ olefin C30+). Uzyskano wówczas największe

wartości LKs i LK (tabela 3.7, Nr 5). Stwierdzono również, że kwas siarkowy ma niekorzystny wpływ na wydajność kwasów karboksylowych ponieważ uzyskano nieco niższe LK i LZ (tabela 3.7, Nr 6). Z rezultatów wynika, że gdy stosowano Luviquat uzyskano znacznie większe wartości LK i LZ w reakcjach w których użyto H_2SO_4 zamiast H_3PO_4 (tabela 3.7, Nr 1, 3).

Obserwowany efekt może wynikać z różnego odczynu (pH) mieszaniny reakcyjnej. Obliczenia teoretycznej wartości pH (rozdział 5.7.3) dla roztworów wodnych PTC (0,1 M) z kwasem fosforowym (0,03 M) lub siarkowym (0,03 M) ukazują, że pH maleje według następującego szeregu:

Luviquat + H_3PO_4 (pH = 2,54) > Luviquat + H_2SO_4 (pH = 2,13) > CTMAPTS + H_3PO_4 (pH = 1,87) > MTOAHS + H_3PO_4 (pH = 1,50) > CTMAPTS + H_2SO_4 (pH = 1,44) > MTOAHS + H_2SO_4 (pH = 1,29)

Z przeprowadzonych eksperymentów oraz obliczeń wynika, że anion (i sprzężony z nim kwas) pochodzący z PTC ma istotny wpływ na odczyn mieszaniny reakcyjnej i co za tym idzie przebieg reakcji utleniania olefin.



Wykres 3.13. Zależność LKs od czasu reakcji utleniania olefin C30+ wobec różnych ilości H_2SO_4 i H_3PO_4 (60 g α -olefin C30+; H_2WO_4 1,5% (wag.); 10 h; 500 rpm; H_2O_2 (r-r. 50%); Liczby w nawiasach oznaczają ilości w μ mol na 1g olefin C30+).

Podczas reakcji prowadzonych w obecności H_2SO_4 (z CTMAPTS lub Luviquatem) obserwowano, że proces przebiega niestabilnie w ciągu początkowych 1÷2 godzin (konieczne było zatrzymywanie dozowania H_2O_2 i wznowianie po ochłodzeniu mieszaniny reakcyjnej). Sugeruje to, że

co najmniej jeden z etapów reakcji katalizowany przez kwas jest w tych warunkach silnie egzotermiczny i/lub bardzo szybki. Prawdopodobnie jest nim hydroliza epoksydów jak wskazują wyniki badań utleniania 1-dodekenu oraz literatura [92].

Biorąc pod uwagę mechanizm oraz etapy utleniającego rozszczepienia wiązań C=C wiadomo, że w reakcji tej powstają pośrednio związki z grupami OH głównie diole wicynalne. A zatem mogą zachodzić reakcje estryfikacji pomiędzy powstającymi kwasami karboksylowymi a tymi diolami. Wprowadzając H_2SO_4 i obniżając pH spodziewano się efektywniejszej hydrolizy estrów (mniejszych LE), która jednakże mimo obecności dużych ilości wody zachodziła wolniej niż estryfikacja. Ilość estrów w produktach jest nawet większa w obecności kwasu siarkowego. Nawet jeśli zastosowano więcej H_2O_2 (a z nim także H_2O) i prowadzono reakcję dłużej (16 godzin zamiast 10 godzin) (tabela 3.7, Nr 9) lub w wyższej temperaturze ($100^\circ C$ zamiast $90^\circ C$) (tabela 3.7, Nr 10) nie uzyskano niższych LE. Jest to spowodowane prawdopodobnie wysoką stałą równowagi estryfikacji [93,94]. Generalnie im dłuższy łańcuch węglowodorowy w kwasie karboksylowym i/lub alkoholu tym trwalsze są estry. Uzyskane rezultaty można wyjaśnić tym, że obecność kwasów (fosforowego, siarkowego) katalizuje nie tylko hydrolizę ale także estryfikację (tylko równowaga jest osiągnana szybciej).

Gdy zastosowano żywicę jonowymienną DOWEX 1X8 PS z jonami fosforanowymi zamiast H_3PO_4 (tabela 3.7, Nr 11) uzyskano bardzo niskie wartości LK, LZ i LE aczkolwiek w fazie wodnej po reakcji stwierdzono obecność względnie dużych ilości H_2O_2 . Wskazuje to na dezaktywację katalizatora wolframowego, prawdopodobnie w wyniku adsorpcji na żywicy.

Z niniejszych badań nad utleniającym rozszczepieniem olefin C30+ (w obecności CTMAPTS) wynika, że dodatek H_2SO_4 zwiększa ilość długołańcuchowych estrów, natomiast obecność H_3PO_4 poprawia wydajność reakcji utleniania olefin C30+ do kwasów karboksylowych.

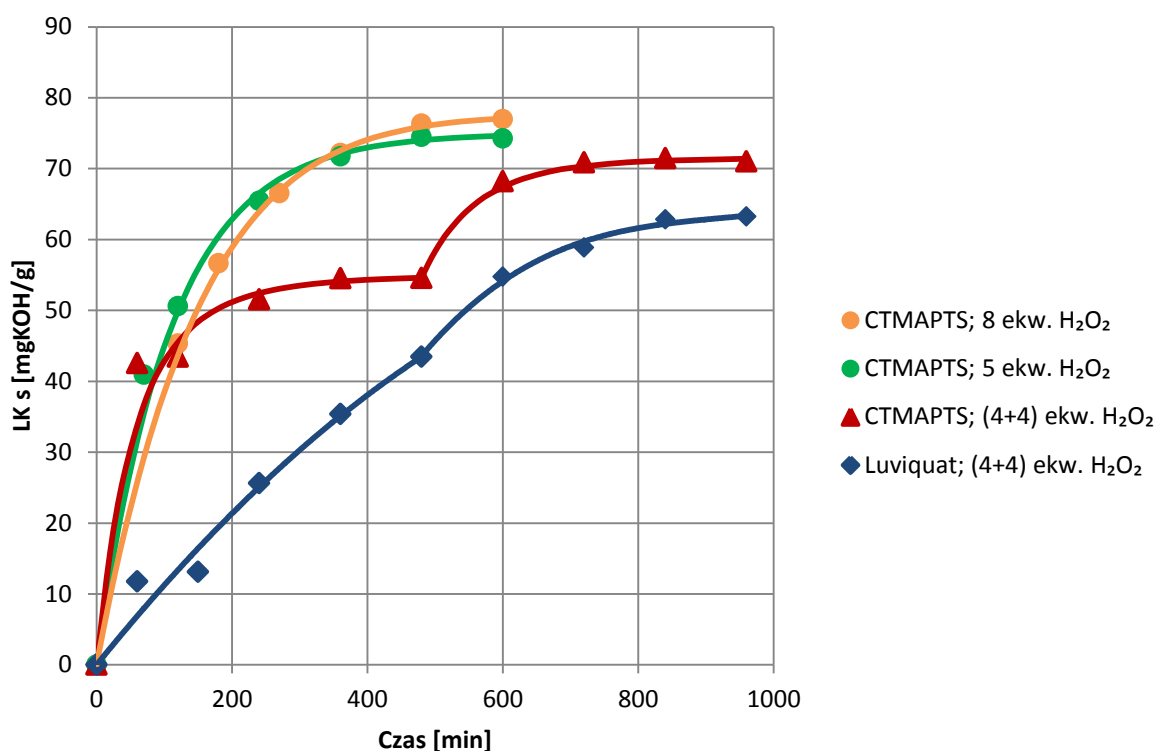
3.3.5 Wpływ ilości i stężenia H_2O_2

W niniejszych badaniach określono wpływ ilości H_2O_2 (4÷8 ekwiwaleńców tzn. moli na mol wiązań C=C) oraz stężenia H_2O_2 (30%÷50%) na utlenianie olefin C30+. Biorąc pod uwagę wyniki utleniania 1-dodekenu w większości dotychczas opisanych reakcji utleniania olefin C30+ stosowano niewielki nadmiar H_2O_2 , tzn. 5 ekwiwaleńców. W przypadku użycia 8 ekwiwaleńców nadtlenu wodoru najpierw wprowadzono 4 ekwiwalenty H_2O_2 i prowadzono reakcję 8 godzin, a następnie wprowadzono kolejne 4 ekwiwalenty H_2O_2 i kontynuowano reakcję dalsze 8 godzin (łącznie 16 godzin). Wyniki przedstawiono w tabeli 3.8 i na wykresie 3.14.

Tabela 3.8. Wpływ nadtlenu wodoru na utlenianie olefin C30+.

Nr	H ₂ WO ₄ [%] ^a	PTC	PTC [%] ^a	H ₂ SO ₄ [μmol/g] ^a	H ₃ PO ₄ [μmol/g] ^a	H ₂ O ₂ ekw. ^a	LKs	LK [mgKOH/g]	LZ	LE	C(H ₂ O ₂) ^b [%]
1 ^c	1,5	Luviquat CP	2,5	0	17	8	63	50	71	21	13,1
2	1,5	CTMAPTS	2,5	0	34	5	75	73	90	18	1,1
3	1,5	CTMAPTS	2,5	0	34	8	77	73	96	23	13,1
4 ^c	1,5	CTMAPTS	2,5	34	17	8	70	63	95	32	11,3
5	1,5	CTMAPTS	3,5	0	17	5	78	76	87	10	1,2
6 ^d	1,5	CTMAPTS	2,5	0	17	5	75	74	98	24	1,2
7 ^{ce}	3,0	CTMAPTS	2,5	0	17	8	76	62	79	17	0,8

Warunki: 40÷60 g α-olefin C30+; H₂O₂ (r-r 50%); 10 h; 500 rpm; 90°C; a) Względem α-olefin C30+; b) Stężenie H₂O₂ w fazie wodnej po procesie; c) Reakcję prowadzono 8 h z połową podanej ilości H₂O₂, następnie druga połowa H₂O₂ została wprowadzona i reakcja była kontynuowana przez kolejne 8 h (razem 16 h); d) Zastosowano 30% H₂O₂; e) Zastosowano 32 g MCH jako rozcieńczalnik. Mieszanie 300 rpm; Temp. 80°C.



Wykres 3.14. Zależność LKs od czasu reakcji utleniania olefin C30+ wobec CTMAPTS lub Luviquatu z różnymi ilościami nadtlenu wodoru (40÷60 g α-olefin C30+; H₂O₂ (r-r 50%); 10 h; 500 rpm; 90°C; Zapis (4+4) oznacza, że najpierw 4 ekwiwalenty H₂O₂ zostały wprowadzone do reaktora a następnie po 8 h zostały dodane kolejne 4 ekwiwalenty H₂O₂).

Stwierdzono, że największą LK uzyskano wobec 5 moli H₂O₂ na mol wiązań C=C (tabela 3.8, Nr 5). Natomiast LK i LZ uzyskane wobec 8 ekwiwalentów H₂O₂ są zbliżone lub nawet mniejsze niż w reakcji z 5 ekwiwalentami. Z wykresu 3.14 wynika, że LKs praktycznie przestała wzrastać po 6 godzinach reakcji utleniania olefin C30+ wobec CTMAPTS i 4 ekwiwalentów H₂O₂. Dlatego po 8 godzinach dodano drugą porcję H₂O₂. Rezultaty pokazują, że LK surowego produktu wzrasta po dodaniu kolejnej porcji nadtlenku wodoru (wykres 3.14), jednak LK praktycznie nie zmieniła się w ciągu ostatnich 2 godzin reakcji (wobec 8 ekwiwalentów). Mimo, że po reakcji stwierdzono duże ilości nieprzereagowanego H₂O₂ w fazie wodnej (13,1%) (tabela 3.8, Nr 6) nie obserwowano dalszego wzrostu LK.

Z przeprowadzonych badań wynika, że korzystnie jest stosować 5 moli H₂O₂ na 1 mol wiązań C=C. Większe ilości H₂O₂ nie są opłacalne. Stwierdzono, że 50% H₂O₂ może być zastąpiony tańszym i bezpieczniejszym 30% H₂O₂. Uzyskano podobne rezultaty w reakcjach utleniania olefin C30+ z 30%, jak i 50% roztworem nadtlenku wodoru (tabela 3.8, Nr 5 i 6). Jednakże konieczne jest używanie większych objętości roztworu 30% H₂O₂ i co za tym idzie wydajność z jednostki objętości reaktora jest mniejsza.

3.3.6 Wpływ kwasu wolframowego

W ramach pracy zbadano wpływ ilości H₂WO₄ w zakresie 0,5% ÷ 3% w reakcji utleniania olefin C30+ wobec CTMAPTS lub Luviquatu. Wyniki przedstawiono w tabeli 3.9.

Tabela 3.9. Wpływ ilości H₂WO₄ na utlenianie olefin C30+.

Nr	H ₂ WO ₄ [%] ^a	PTC	H ₃ PO ₄ [μmol/g] ^a	LKs	LK [mgKOH/g]	LZ	LE	C(H ₂ O ₂) ^b [%]
1	1,5	Luviquat CP	17	49	39	63	24	5,4
2	3,0	Luviquat CP	17	74	76	102	26	1,0
3	0,5	CTMAPTS	17	24	25	37	12	17,4
4	1,5	CTMAPTS	17	74	76	88	12	1,2
5	3,0	CTMAPTS	34	59	58	87	29	1,1
6 ^c	0	CTMAPTS	17	50	45	71	26	0,8

Warunki: 40÷60 g α-olefin C30+; PTC 2,5% (wag.); H₂O₂ (r-r 50%) 5 ekwiwalentów wzgl. olefin; Czas reakcji: 10 h; Mieszanie: 500 rpm; Temp. 90°C; a) Względem α-olefin C30+; b) Stężenie H₂O₂ w fazie wodnej po procesie; c) wykorzystano katalizator odzyskany z reakcji Nr 5.

Badania wykazały, że korzystnie jest prowadzić proces utleniania olefin C30+ wobec 1,5% tego katalizatora. Gdy zastosowano 3% H₂WO₄ w reakcji prowadzonej wobec Luviquatu uzyskano bardzo wysokie LK i LZ (tabela 3.9, Nr 2), jednakże mieszanina reakcyjna przekroczyła temperaturę 100°C na kilkanaście minut po zmianie zabarwienia z żółtej na białą (po przereagowaniu żółtego

H₂WO₄ do aktywnej postaci katalizatora). Wskazuje to na bardzo szybkie reakcje zachodzące po aktywacji katalizatora. Jest to niekorzystne z punktu widzenia bezpieczeństwa procesu. Zastosowanie mniejszych ilości H₂WO₄ (0,5%) doprowadziło do uzyskania dużo mniejszych LK i LZ (tabela 3.9, Nr 3).

Zbadano również możliwość wielokrotnego wykorzystania H₂WO₄. W tym celu z mieszaniny poreakcyjnej wydzielono katalizator wolframowy metodami sedymentacji i krystalizacji (rozdział 3.3.9), a następnie użyto go w kolejnej reakcji utleniania olefin C₃₀+. Stwierdzono, że katalizator wykazuje mniejszą aktywność w kolejnym procesie (tabela 3.9, Nr 6) ponieważ uzyskano znacznie mniejsze LK i LZ.

3.3.7 Wpływ temperatury

Przeprowadzono badania utleniania olefin C₃₀+ w 90°C oraz 100°C bez rozpuszczalnika. Wyniki przedstawiono w tabeli 3.7. Ze względu na krzepnięcie mieszaniny reakcyjnej poniżej 85°C przeprowadzono reakcje utleniania olefin C₃₀+ w 80°C z dodatkiem rozcieńczalnika (rozdział 3.3.8). Zwiększenie temperatury procesu z 90°C do 100°C spowodowało, że uzyskano większe LZ i LE ale względnie niską LK (tabela 3.7, Nr 10). W tym przypadku zaobserwowano wydzielanie się dużych ilości ciepła w początkowej fazie procesu, co może być zbyt niebezpieczne w większej skali. W temperaturze 105°C i wyższej mieszanina reakcyjna wrze i silnie się pieni co uniemożliwia prowadzenie procesu.

3.3.8 Wpływ dodatku rozcieńczalnika

Ze względu na krzepnięcie oraz duże lepkości mieszaniny reakcyjnej w procesach utleniania olefin C₃₀+ bez rozpuszczalnika, przeprowadzono badania nad możliwością zastosowania alifatycznych lub aromatycznych węglowodorów (metylocykloheksan, heptan oraz *tert*-butylobenzen) jako rozcieńczalników (stosunek mas rozcieńczalnik/olefina wynosił tylko 4/5). Metylocykloheksan (MCH) oraz heptan zostały wybrane ze względu na względnie niskie temperatury wrzenia (odpowiednio 101°C i 98°C), co umożliwia ich łatwe usunięcie z mieszaniny poreakcyjnej przez destylację. Wyniki przedstawiono w tabeli 3.10 oraz na wykresie 3.15.

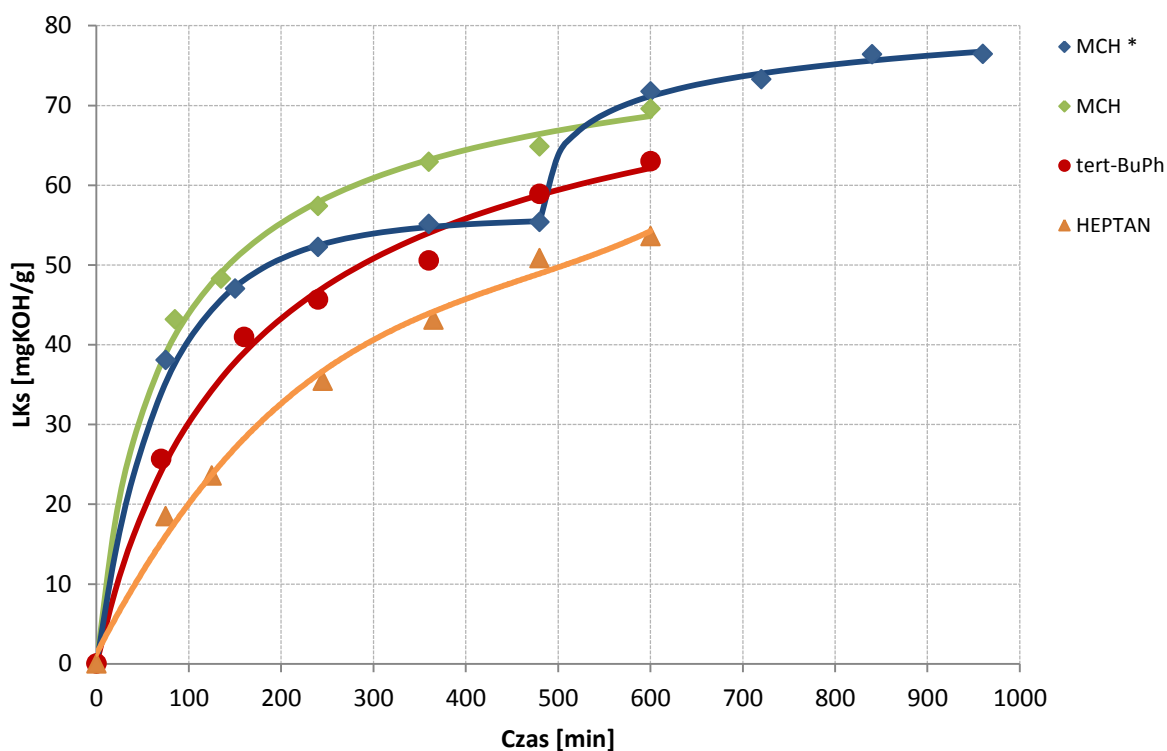
Stwierdzono, że zastosowanie już tak niedużych ilości rozcieńczalników pozwoliło na prowadzenie reakcji w 80°C bez krzepnięcia lub przegrzewania mieszaniny reakcyjnej nawet w obecności względnie dużych ilości CTMAPTS (5%, tabela 3.10, Nr 1 i 2) lub kwasu wolframowego (3%, tabela 3.10, Nr 3 i 4). Największe LK i LZ uzyskano stosując MCH jako rozcieńczalnik. W reakcjach prowadzonych z MCH uzyskano LK około 60 mgKOH/g i LZ około 80 mgKOH/g, a więc niewiele mniej niż w reakcjach prowadzonych w 90°C bez rozcieńczalnika. Przeprowadzono także reakcję utleniania olefin C₃₀+ z MCH stosując 4 ekwiwalenty H₂O₂ na początku procesu i po 8 godzinach dodano kolejne 4 ekwiwalenty H₂O₂. Stwierdzono, że w przypadku reakcji z

rozcieńczalnikiem 8 ekwiwalentów H₂O₂ i 16 godzin reakcji (tabela 3.10, Nr 4) dało podobny rezultat jak z 5 ekwiwalentami H₂O₂ w ciągu 10 godzin reakcji.

Tabela 3.10. Wpływ rozcieńczalnika na utlenianie olefin C30+.

Nr	rozcieńczalnik	H ₂ WO ₄ [%] ^a	PTC [%] ^a	H ₃ PO ₄ [μ mol/g] _a	H ₂ O ₂ ekw. ^a	mieszanie [rpm]	LKs	LK [mgKOH/g]	LZ	LE	C(H ₂ O ₂) ^b [%]
1	MCH	1,5	5,0	17	6	400	48	64	78	15	7,9
2	MCH	1,5	5,0	17	6	300	48	63	81	18	8,7
3	MCH	3,0	2,5	17	6	300	70	65	81	17	1,7
4 ^c	MCH	3,0	2,5	17	8	300	76	62	79	17	0,8
5	n-heptan	1,5	2,5	17	6	300	54	58	75	17	5,7
6	<i>tert</i> -BuPh	1,5	2,5	17	6	300	63	60	75	15	9,7

Warunki: 40 g α -olefin C30+; 32 g rozcieńczalnika; PTC = CTMAPTS; H₃PO₄ 17 μ mol/g; H₂O₂ (r-r 50%); 10 h; 80°C; a) Względem α -olefin C30+; b) Stężenie H₂O₂ w fazie wodnej po procesie; c) Reakcję prowadzono 8 h z połową podanej ilości H₂O₂, następnie druga połowa H₂O₂ została wprowadzona i reakcja była kontynuowana przez kolejne 8 h (razem 16 h).



Wykres 3.15. Zależność LKs od czasu reakcji utleniania olefin C30+ wobec różnych rozcieńczalników (40 g α -olefin C30+; 32 g rozcieńczalnika; CTMAPTS 2,5%; H₃PO₄ 17 μ mol/g; H₂O₂ (r-r 50%); 10 h; 80°C; *zastosowano 8 ekwiwalentów H₂O₂ tj. 4 ekwiwalenty w 0 min i następnie 4 ekwiwalenty po 480 min).

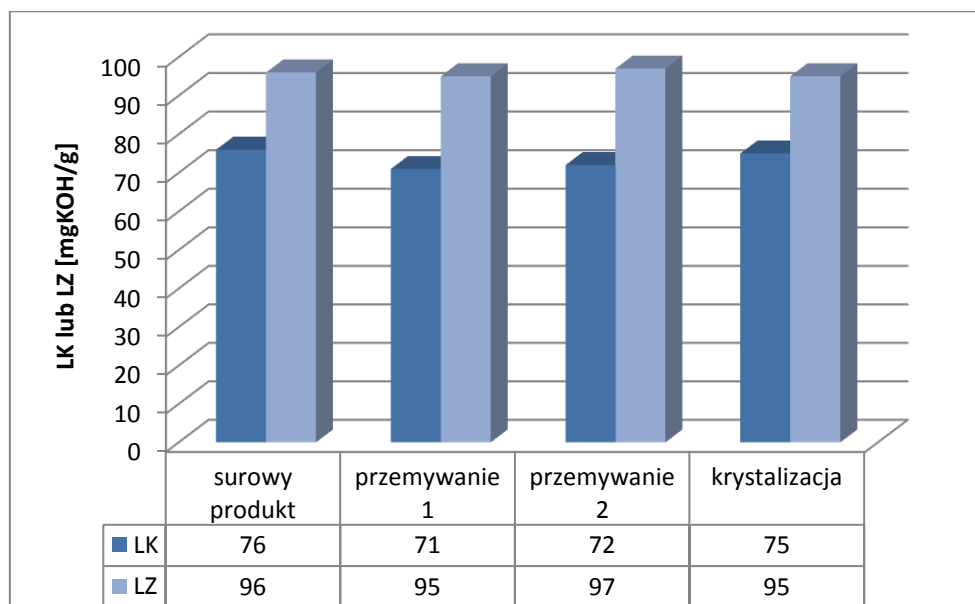
Badania wpływu rozcieńczalnika na temperaturę topnienia produktu utleniania olefin C30+ wykazały, że temperatura ta obniża się nawet o 10°C po dodaniu 0,8 g rozcieńczalnika do 1 g wosku (załącznik 4). Ukazuje to, iż badane węglowodory skutecznie obniżają temperaturę topnienia fazy woskowej mieszaniny reakcyjnej.

3.3.9 Oczyszczanie produktu utleniania α -olefin C30+

Usuwanie substancji rozpuszczalnych w wodzie.

Mieszanina poreakcyjna z procesu utleniania olefin C30+ za pomocą nadtlenu wodoru wobec H_2WO_4 , H_3PO_4 , H_2SO_4 oraz PTC składa się z fazy organicznej (woskowej) oraz fazy wodnej. Pożądany produkt woskowy jest jednak zanieczyszczony zastosowanymi katalizatorami oraz produktami ubocznymi. Analiza metodą GC-MS fazy wodnej pobranej po zakończeniu reakcji wykazuje obecność CO_2 , $HCOOH$ (najwięcej), CH_3COOH i innych rozpuszczalnych w wodzie kwasów karboksylowych (załącznik 5). Jednak znaczna część wody jest zaokludowana w zakrzepłym wosku, a ilość fazy wodnej niewielka (kilka mililitrów). W celu usunięcia tych powstających w procesie kwasów karboksylowych rozpuszczalnych w wodzie a także kwasu fosforowego lub siarkowego (użytych w roli katalizatorów) mieszanina poreakcyjna została przemyta wodą na gorąco po zakończeniu reakcji utleniania.

Przeprowadzono również badania wpływu kilkukrotnego przemywania gorącą wodą na LK i LZ produktu. Na wykresie 3.16 przedstawiono LK i LZ produktu utleniania olefin C30+ po reakcji oraz po dwóch etapach przemywania. Na wykresie 3.16 przedstawiono również LK i LZ produktu po krystalizacji z heptanu (usuwanie wolframu – opisane poniżej).



Wykres 3.16. Wpływ przemywania produktu utleniania olefin C30+ wodą oraz krystalizacji z heptanu na LK i LZ.

Stwierdzono, że kolejne przemywania nie mają większego wpływu na LK i LZ. Podczas przemywania badano odczyn wody po myciu i stwierdzono, że woda jest kwaśna po przemywaniu nr 1 oraz obojętna po przemywaniu nr 2. Z tego względu produkty większości reakcji utleniania olefin C30+ były przemywane jedną porcją wody (jednokrotnie). Mimo że usunięto kwasy rozpuszczalne w wodzie LK i LZ praktycznie się nie zmieniły. Można to wyjaśnić biorąc pod uwagę fakt, że zmiana pH o jedną jednostkę w obszarze zmiany barwy oranżu metylowego (tj. $\text{pH} = 4 \div 5$) ma niewielki wpływ na zmianę LK (np. roztwór kwasu mrówkowego o $\text{pH} = 4$ ma $\text{LK} = 0,00875 \text{ mgKOH/g}$ a roztwór o $\text{pH} = 5$ ma $\text{LK} = 0,00059 \text{ mgKOH/g}$) (rozdział 5.7.4). Z tego względu liczba kwasowa surowego produktu (LKs) jest zwykle zbliżona do liczby kwasowej produktu przemywanego (LK) (tabele 3.4÷3.10).

Usuwanie wolframu z produktu utleniania olefin C30+

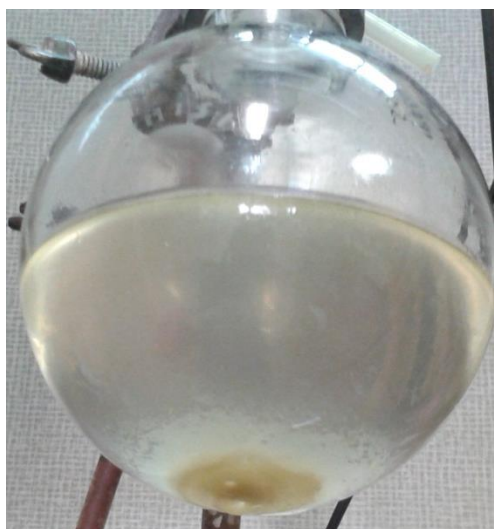
W badanym procesie katalizator wolframowy istnieje w postaci formy aktywnej tj. okso(diperoksofosforo)wolframianów (powstających w reakcji H_2WO_4 z H_2O_2 i H_3PO_4). Jednak gdy H_2O_2 zostaje zużyty wówczas obserwowano wypadanie żółtego osadu, który ciemnieje podczas kontynuowania reakcji. Świadczy to o rozkładzie i redukcji katalizatora wolframowego do barwnych tlenków (WO_3 , WO_2 i innych). Woskowy charakter produktu utrudnia oddzielenie tego katalizatora, który tylko częściowo wypada w postaci osadu. Z tego względu produkt utleniania olefin C30+ został oczyszczony z wolframu w wieloetapowym procesie: sedymentacji, dekantacji, krystalizacji (wytrącania) oraz filtracji. Do tego celu zastosowano rozpuszczalniki polarne i niepolarne o temperaturze wrzenia powyżej 90°C , tj. powyżej temperatury topnienia utlenionego produktu. Uzyskano różne stopnie oczyszczenia mieszaniny poreakcyjnej z wolframu. (Tabela 3.11, Nr 1, 2, 3, 6).

Dodatek rozpuszczalnika zmniejsza lepkość otrzymanywanych mieszanin poreakcyjnych (zawierających wyższe kwasy karboksylowe, diole i ich estry) i ułatwia wypadanie katalizatora w postaci osadu, który łatwo można oddzielić (rysunek 3.4). Rozpuszczalniki, które pozwalają na uzyskanie najwyższych stopni oczyszczenia produktu z wolframu (usunięcie około 94% wolframu) to węglowodory alifatyczne (np. heptan) lub aromatyczne (np. toluen). W przypadku użycia toluenu uzyskano podobne rezultaty do heptanu, aczkolwiek przesącz toluenowy był koloru żółtego co wskazuje na zanieczyszczenie tlenkiem wolframu(VI). Przesącz heptanowy był natomiast bezbarwny i potencjalnie może być wykorzystany w kolejnym procesie oczyszczania. Polarne rozpuszczalniki o podobnych temperaturach wrzenia, jak np. 1-propanol pozwalają zwiększyć wydajność krystalizacji ale ilość pozostającego wolframu w produkcie jest znacznie większa. Stwierdzono więc, że rozpuszczalnik powinien charakteryzować się małą lepkością i dużą lipofilowością.

Tabela 3.11. Wpływ rodzaju i ilości rozpuszczalnika na ilość usuniętego wolframu z produktu utleniania olefin C30+.

Nr	Rozpuszczalnik [t.w.]	Ilość rozp. [ml]	Usunięty W [%]	Pozostający W ^b [%]	Wydajność krystalizacji [%]
1	Toluen [110°C]	100	93,1	0,051	70,3
2	Octan n-Butylu [126°C]	100	90,9	0,067	76,3
3	1-Propanol [97°C]	100	85,1	0,11	83,3
4	Heptan ^c [98°C]	30	93,2	0,050	79,2
5	Heptan ^c [98°C]	60	93,6	0,047	78,4
6	Heptan ^c [98°C]	100	93,5	0,048	73,0
7	Heptan ^c [98°C]	150	93,0	0,052	75,1

Warunki: 15 g produktu utleniania; ^b Zawartość wolframu w nieoczyszczonej próbce: 0.74%; ^c mieszanina izomerów (frakcja z ropy).



Rysunek 3.4. Osad katalizatora wolframowego po sedymentacji.

W oparciu o uzyskane rezultaty stwierdzono, że najkorzystniej jest stosować heptan, dlatego w następnych eksperymentach zbadano wpływ ilości heptanu na ilość usuwanego wolframu (Tabela 3.11, Nr 4, 5, 6, 7). Zastosowano różne proporcje heptanu do produktu utleniania olefin C30+. Stwierdzono, że ilość pozostającego wolframu jest zbliżona a nawet nieco zwiększa się wraz z zwiększaniem ilości heptanu. Gdy stosuje się mniejsze ilości heptanu zwiększa się wydajność krystalizacji, jednakże minimalna ilość tego rozpuszczalnika jest ograniczona przez lepkość roztworu po krystalizacji i powinna być większa niż 30 ml na 15 g suchego produktu utleniania. Stwierdzono również, że krystalizacja z heptanu ma znikomy wpływ na LK (wykres 3.16), w przeciwieństwie do krystalizacji z 1-propanolu (stwierdzono obniżenie LK).

Głębsze oczyszczanie produktu utleniania olefin ze związków wolframu uzyskano poprzez adsorpcję na aktywnym tlenku glinu (Al_2O_3). Po oczyszczeniu metodą sedymentacji i dekantacji roztwór w heptanie podano na kolumnę adsorpcyjną (w 90°C) i uzyskano produkt zawierający 0,037% W (95,0% usuniętego W). Uzyskany rezultat pokazuje, że katalizator wolframowy może być adsorbowany na Al_2O_3 , a pozostająca ilość wolframu jest mniejsza niż uzyskiwana bez adsorpcji.

Podjęto również próby oczyszczania produktów utleniania prostą metodą ekstrakcji z metylocykloheksanem (MCH). Mieszaniny poreakcyjne z reakcji utleniania Nr 3 i Nr 4 (Tabela 3.10) zostały poddane ekstrakcji z MCH w 75°C bezpośrednio bez przemywania wodą. Przeprowadzono podwójną ekstrakcję (dwoma porcjami MCH) a następnie MCH został odparowany z ekstraktów dając białe woskowe produkty. Stwierdzono, że wydajność produktu pierwszej ekstrakcji jest 3÷4 razy większa niż drugiej (Tabela 3.12). Ich łączna wydajność przekracza 90% a zatem kolejne ekstrakcje nie mają uzasadnienia. Metoda ekstrakcji jest prostsza niż oczyszczanie przez sedymentację i krystalizację opisaną powyżej. Jednak ilości pozostającego w produkcie wolframu są relatywnie wysokie (np. 0,19% wolframu – oznaczona w stałym produkcie otrzymanym z pierwszego ekstraktu z reakcji Nr 3) w porównaniu do wartości w tabeli 3.11.

Tabela 3.12. Ekstrakcja (w 75°C) produktów utleniania olefin C30+ z metylocykloheksanem (MCH) bezpośrednio z mieszanin poreakcyjnych.

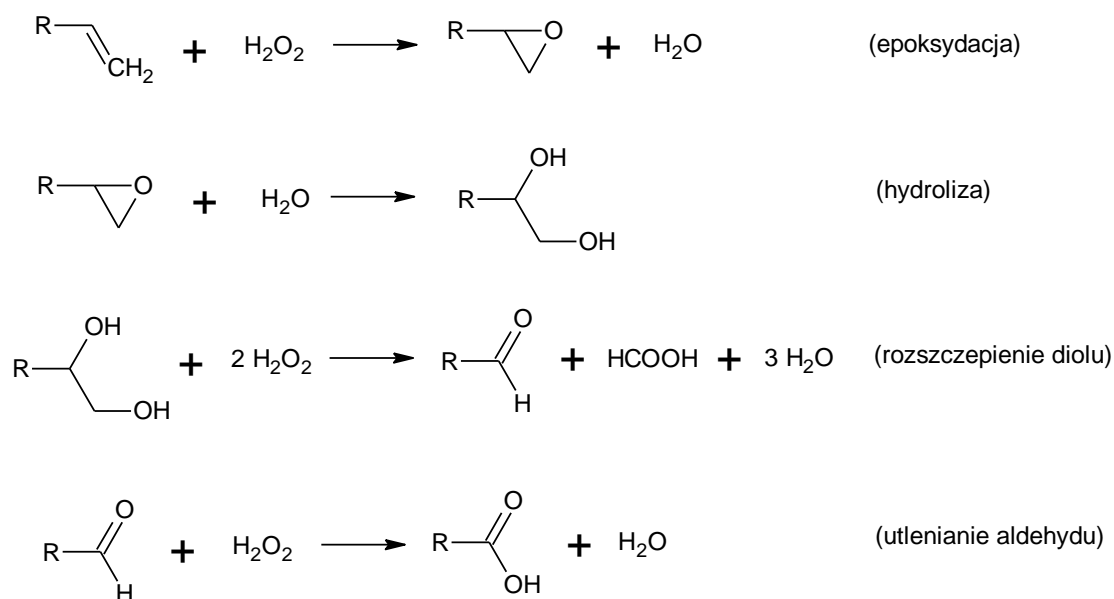
Tab. 3.10, Nr 3	LK	LZ	LE	Wydajność ekstrakcji [%]
Ekstrakt 1 ^a	64,6	81,4	16,8	68
Ekstrakt 2	66,7	88,0	21,3	24
Tab. 3.10, Nr 4	LK	LZ	LE	Wydajność ekstrakcji [%]
Ekstrakt 1	62,3	79,4	17,1	79
Ekstrakt 2	65,7	88,9	23,2	18

Liczba kwasowa (LK), liczba zmydlania (LZ) i liczba estrowa (LE) w mgKOH/g. ^a zawartość wolframu po odparowaniu MCH: 0,19% (wagowo).

3.3.10 Określenie efektów cieplnych utleniającego rozszczepienia α -olefin C30+

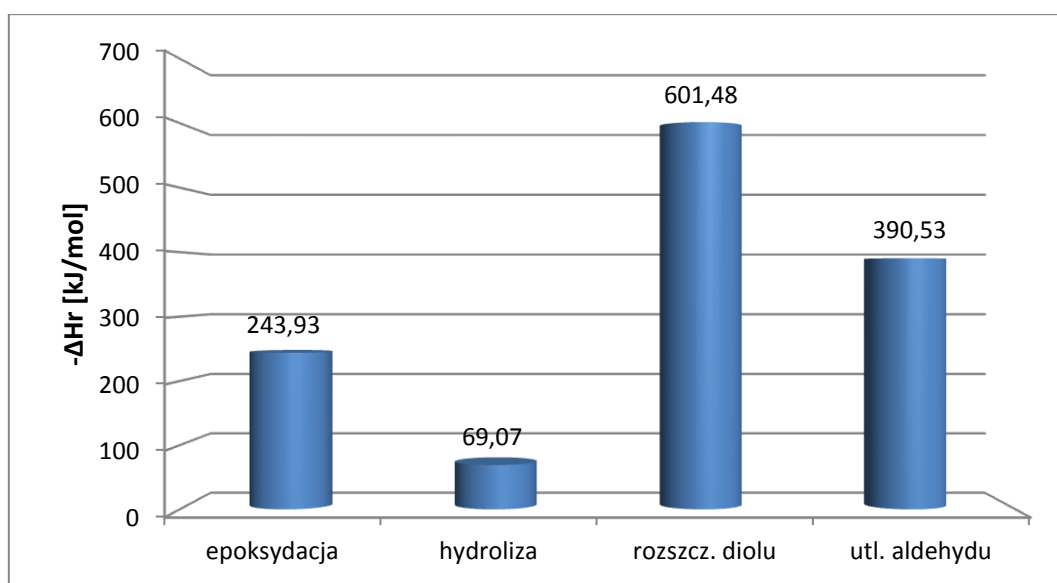
Obliczenia teoretyczne:

Proces utleniania olefin za pomocą H_2O_2 do kwasów karboksylowych składa się z szeregu egzotermicznych reakcji, z których podstawowe to: epoksydacja, hydroliza, rozszczepienie diolu, utlenianie aldehydu do kwasu karboksylowego. Reakcje te przedstawiono na rysunku 3.5.



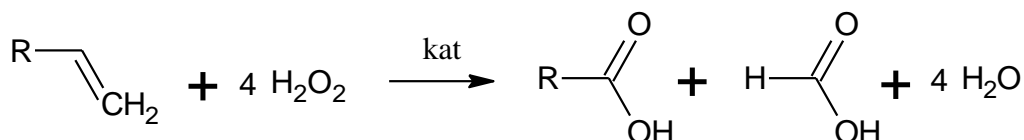
Rysunek 3.5. Cztery podstawowe reakcje zachodzące w procesie utleniania α -olefin.

Przeprowadzono obliczenia entalpii czterech podstawowych reakcji zachodzących w procesie utleniania olefin za pomocą H_2O_2 wobec H_2WO_4 (rozdział 5.7.5) i stwierdzono, iż najwięcej ciepła pochodzi z reakcji rozszczepienia diolu, a najmniej z hydrolizy epoksydu (wykres 3.17). Przeprowadzone badania utleniania 1-dodekenu i olefin C30+ wskazują jednak, że hydroliza epoksydu zachodzi bardzo szybko (w szczególności wobec CTMAPTS i H_3PO_4 lub H_2SO_4), a pozostałe reakcje wolniej. Dlatego hydroliza może dostarczać dużych ilości ciepła w jednostce czasu.

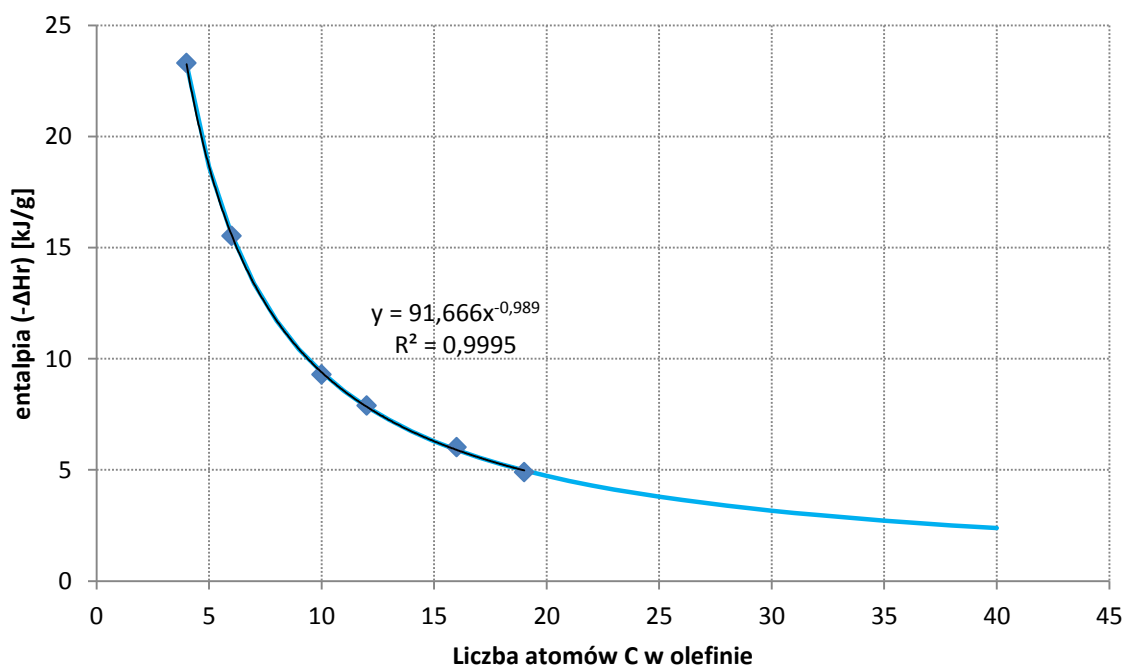


Wykres 3.17. Entalpia czterech podstawowych reakcji zachodzących w procesie utleniania olefin obliczona na podstawie danych standardowych entalpii tworzenia na przykładzie 1-butenu (wg rysunku 3.5 powyżej).

Na podstawie danych liczbowych standardowych entalpii tworzenia (lub spalania) olefin (1-butenu, 1-heksenu, 1-dekenu, 1-dodekenu, 1-heksadekenu, 1-nonadekenu), kwasów karboksylowych (propanowego, pentanowego, nonanowego, undekanowego, pentadekanowego, oktadekanowego i mrówkowego) oraz wody i nadtlenu wodoru wyznaczono entalpie reakcji utleniania tych olefin do kwasów karboksylowych o jednym atomie węgla mniej (wg rysunku 3.6). Dane te pozwoliły wyznaczyć funkcję ekstrapolacyjną (wykres 3.18; obliczenia: rozdział 5.7.5). Dzięki tej funkcji określono entalpię utleniania olefin C30+ na około 2700 kJ/kg substratu.



Rysunek 3.6. Sumaryczna reakcja utleniania olefin do kwasów karboksylowych za pomocą H₂O₂.



Wykres 3.18. Zależność entalpii utleniania olefin do kwasów karboksylowych od liczby atomów węgla w olefinie oraz funkcja ekstrapolacyjna na podstawie funkcji regresji.

Badania kalorymetryczne:

Przeprowadzono reakcje utleniania olefin C30+ w kalorymetrze reakcyjnym Mettler Toledo RC1e (500 ml) stosując 50% nadtlenu wodoru oraz układ katalityczny składający się z H₂WO₄, H₃PO₄ oraz PTC. Celem badań było określenie efektów cieplnych procesu utleniania olefin C30+, w szczególności ilości ciepła wydzielającego się w jednostce czasu (strumienia ciepła) oraz

sumarycznego ciepła procesu. W trakcie reakcji mierzono: temperaturę w reaktorze, w płaszczu, masę dozowanego H₂O₂ i strumień ciepła z reaktora do płaszcza. Wyniki przedstawiono w tabeli 3.13.

We wszystkich badanych wariantach reakcję prowadzono przez 8 godzin. Po tym czasie nie obserwowano już wydzielania się ciepła. Ilość odebranego ciepła wyniosła od ok. 1500 kJ do 2000 kJ (tabela 3.13) w zależności od wariantu utleniania w przeliczeniu na 1 kg olefin C30+. Uzyskane liczby kwasowe oraz liczby zmydlania są zbliżone w różnych badanych wariantach procesu, aczkolwiek mniejsze niż uzyskiwane poprzednio w mniejszej skali (250 ml).

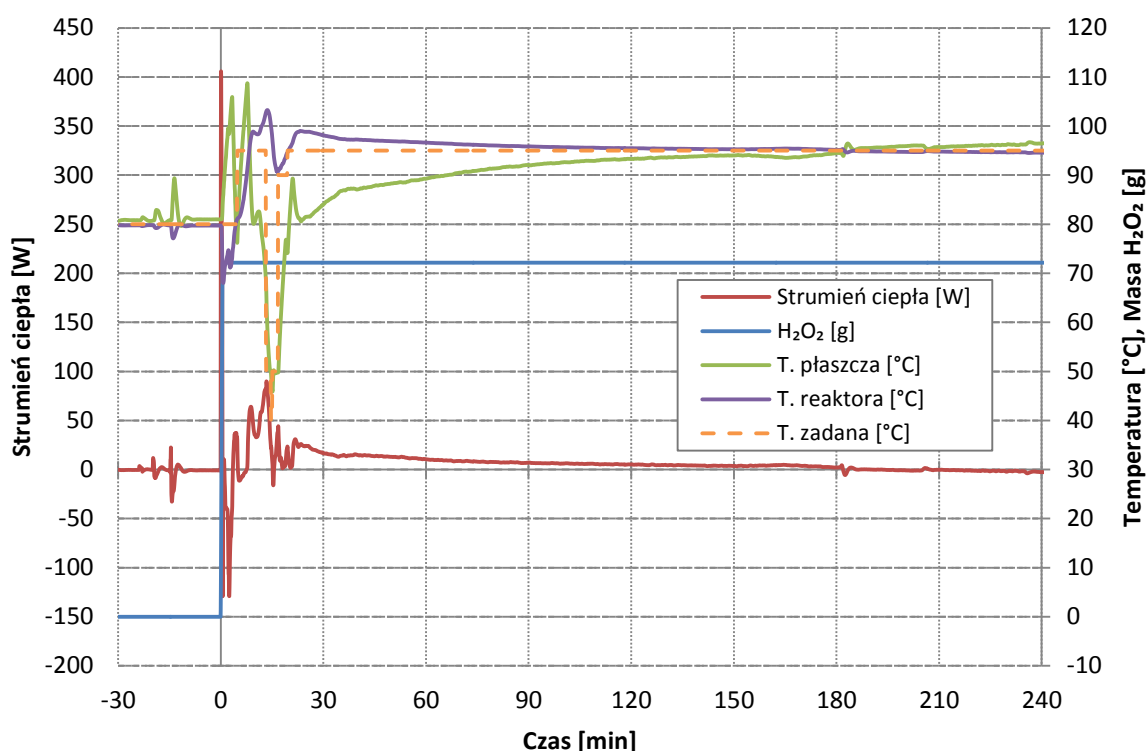
Tabela 3.13. Utleniające rozszczepienie α -olefin C30+ w kalorymetrze reakcyjnym RC1e.

Nr	H ₂ WO ₄ [g]	PTC [g]	H ₃ PO ₄ [mmol]	LK [mgKOH/g]	LZ [mgKOH/g]	Ciepło procesu [kJ/kg]	Maksymalny strumień ciepła [W]
1 ^a	2	2,5	3	57	84	1530	405
2 ^b	2	2,5	3	55	81	1920	138
3 ^c	2	2,5	1	52	81	1900	29
4 ^c	2	1,5	1	50	83	1750	21
5 ^c	3	2,5	1	54	87	1960	30

Warunki: 100 g olefin C30+; 72 g 50% H₂O₂; 800 rpm; 8h; 95°C; ^aH₂O₂ wprowadzony w jednej porcji; ^bH₂O₂ dozowany 1,2 g/min; ^cH₂O₂ dozowany 0,4 g/min (36 g H₂O₂) a następnie dozowany 1,2 g/min (36 g H₂O₂).

Na wykresach 3.19, 3.20, 3.21 przedstawiono zmiany strumienia ciepła oraz temperatury (w reaktorze i w płaszczu) w trakcie wybranych reakcji utleniania olefin C30+ (z tabeli 3.13). W procesie nr 1 (tabela 3.13) wprowadzono całą ilość H₂O₂ (72 g) w jednej porcji (wykres 3.19, krzywa H₂O₂). Doprowadziło to najpierw do zakrzepnięcia części mieszaniny reakcyjnej, ze względu na niską temperaturę wprowadzanego H₂O₂ (ok. 5°C), a następnie po roztopieniu reakcja zaczęła zachodzić z dużą szybkością. Zarejestrowano bardzo duży skok strumienia ciepła z reaktora do płaszcza tj. ok. 400 W (wykres 3.19), natomiast temperatura w reaktorze przekroczyła 103°C. Wymusiło to obniżenie temperatury płaszcza do 50°C (wykres 3.19). Doświadczenie wskazuje na konieczność stopniowego dozowania nadtlenu wodoru z odpowiednią szybkością do reaktora, aby proces przebiegał bezpiecznie. Stwierdzono również że, gdy temperatura płaszcza spada poniżej 80°C następuje krzepnięcie mieszaniny reakcyjnej na ścianie reaktora. Jest to niekorzystne zjawisko, które pogarsza wymianę ciepła między reaktorem a płaszczem. Stwierdzono także, iż mieszanina reakcyjna, która początkowo zajmowała ok. 200 ml pieni się i osiąga poziom 400÷450 ml, a następnie opada w miarę postępu reakcji.

W kolejnym procesie (tabela 3.13, nr 2) dozowano H_2O_2 ze stałą szybkością 1,2 g/min (wykres 3.20). Szybkość ta okazała się zbyt duża ponieważ regulator obniżył temperaturę płaszcza znacznie poniżej $80^\circ C$ (wykres 3.20), co ponownie spowodowało zakrzepnięcie części mieszaniny reakcyjnej. Po roztopieniu rozpoczęła się intensywne reakcja a strumień ciepła z reaktora do płaszcza (wykres 3.20) osiągnął niemal 140 W.

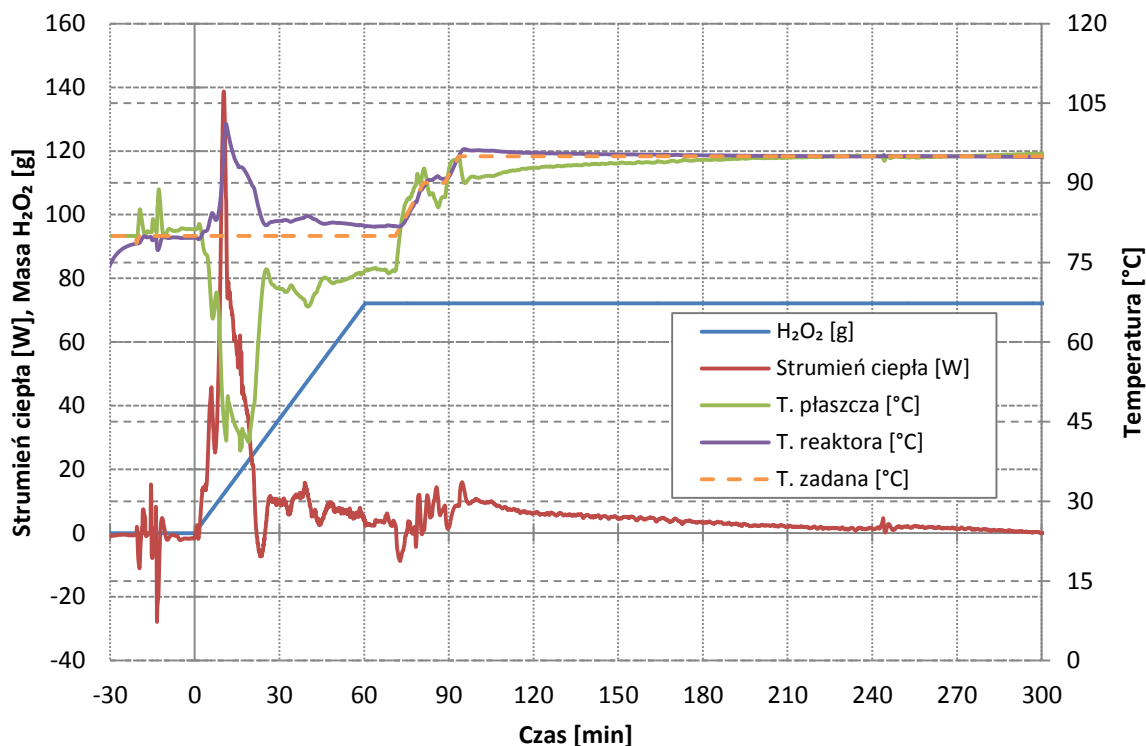


Wykres 3.19. Zależność strumienia ciepła i temperatury reaktora oraz płaszcza od czasu reakcji utleniającego rozszczepienia olefin C30+ w kalorymetrze reakcyjnym RC1e (tabela 3.13, proces nr 1). Reakcja zaczyna się w chwili rozpoczęcia wprowadzania H_2O_2 , wcześniejsze zaburzenia linii związane są z wprowadzaniem katalizatorów.

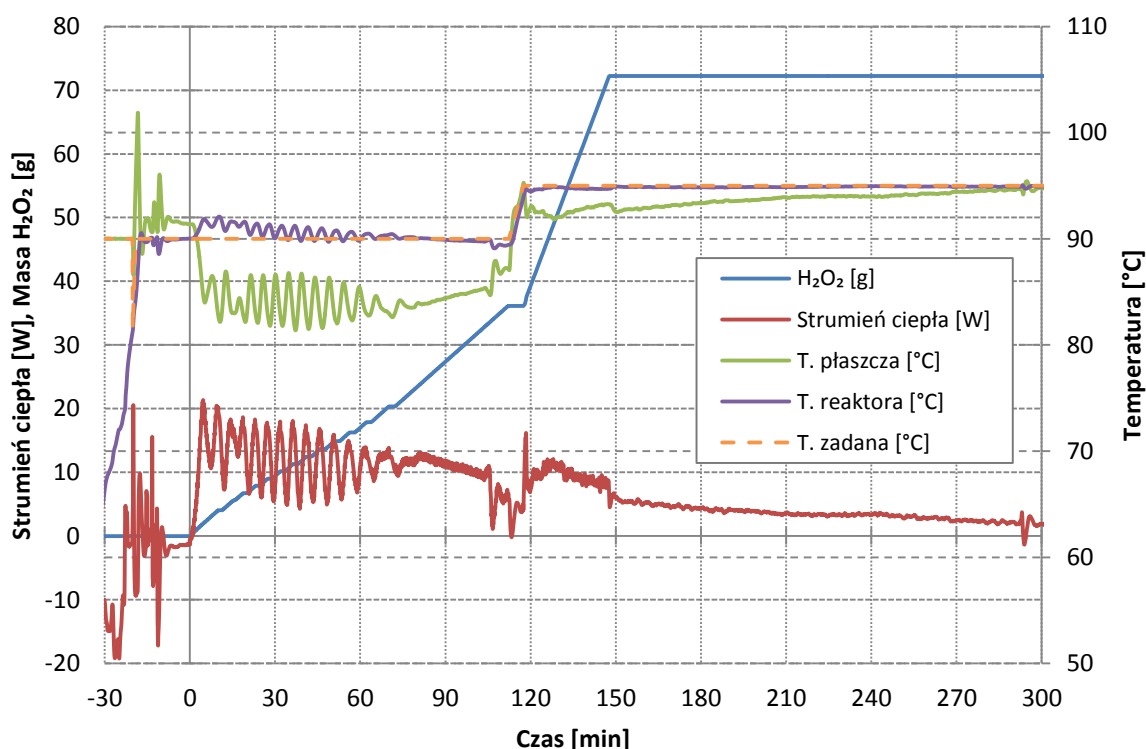
Dla większego bezpieczeństwa w kolejnych reakcjach dozowano H_2O_2 z jeszcze mniejszą szybkością tzn. początkowo 0,4 g/min a następnie 1,2 g/min (tabela 3.13 nr 4,5,6,7), jednocześnie ustawiono limit dolny dla temperatury płaszcza ($83^\circ C$) oraz limit górny dla temperatury reaktora ($95^\circ C$), tak aby przekroczenie tych limitów skutkowało wstrzymaniem dozowania H_2O_2 . Stwierdzono, iż takie rozwiązanie pozwala uniknąć krzepnięcia mieszaniny reakcyjnej. Powoduje to jednak, że regulator wpada w oscylacje i temperatura reaktora oraz temperatura płaszcza (wykres 3.21) waha się przez pewien czas, ale w bezpiecznym zakresie. Po wprowadzeniu połowy nadtlenu wodoru zwiększono temperaturę z $90^\circ C$ do $95^\circ C$ i wprowadzano drugą połowę z większą szybkością (1,2

g/min). Nie obserwowano niebezpiecznych skoków temperatury. W procesie tym (Tabela 3.13, nr 4) strumień ciepła z reaktora do płaszcza nie przekroczył 30 W (wykres 3.21).

We wszystkich procesach stwierdzono jednak około dwukrotny wzrost objętości mieszaniny reakcyjnej w wyniku powstawania piany.



Wykres 3.20. Zależność strumienia ciepła i temperatury reaktora oraz płaszcza od czasu reakcji utleniającego rozszczepienia olefin C₃₀₊ w kalorymetrze reakcyjnym RC1e (tabela 3.13, proces nr 2). Reakcja zaczyna się w chwili rozpoczęcia dozowania H₂O₂, wcześniejsze zaburzenia linii związane są z wprowadzaniem katalizatorów.



Wykres 3.21. Zależność strumienia ciepła i temperatury reaktora oraz płaszczu od czasu reakcji utleniającego rozszczepienia olefin C30+ w kalorymetrze reakcyjnym RC1e (tabela 3.13, proces nr 4). Reakcja zaczyna się w chwili rozpoczęcia dozowania H₂O₂, wcześniejsze zaburzenia linii związane są z wprowadzaniem katalizatorów.

Z powodu przegrzewania się lub krzepnięcia mieszaniny reakcyjnej podczas utleniania olefin C30+ w kalorymetrze reakcyjnym bez rozpuszczalnika wykonano również eksperymenty w obecności *t*-BuPh (stosunek *t*-BuPh do olefin C30+ wynosił 0,4 lub 0,8). Tak jak poprzednio zastosowano H₂WO₄, H₃PO₄, CTMAPTS oraz 50% H₂O₂. Rezultaty przedstawiono w tabeli 3.14.

Tabela 3.14. Utlenianie olefin C30+ w *t*-BuPh w kalorymetrze reakcyjnym Mettler Toledo RC1e.

Nr	<i>t</i> -BuPh : olefiny	LK [mgKOH/g]	Ciepło procesu [kJ/kg]	Maksymalny strumień ciepła [W]
1	0,4	46	1089	17,87
2	0,8	39	988	9,68

Warunki: Olefiny C30+ (80 g lub 90 g); H₂O₂ (33 g lub 38 g, r-r 50%); H₂WO₄ (4,8 mmol lub 5,4 mmol); CTMAPTS (4,4 mmol lub 4,9 mmol); H₃PO₄ (1,4 mmol lub 1,5 mmol); *t*-BuPh (64 g lub 36 g); 80°C.

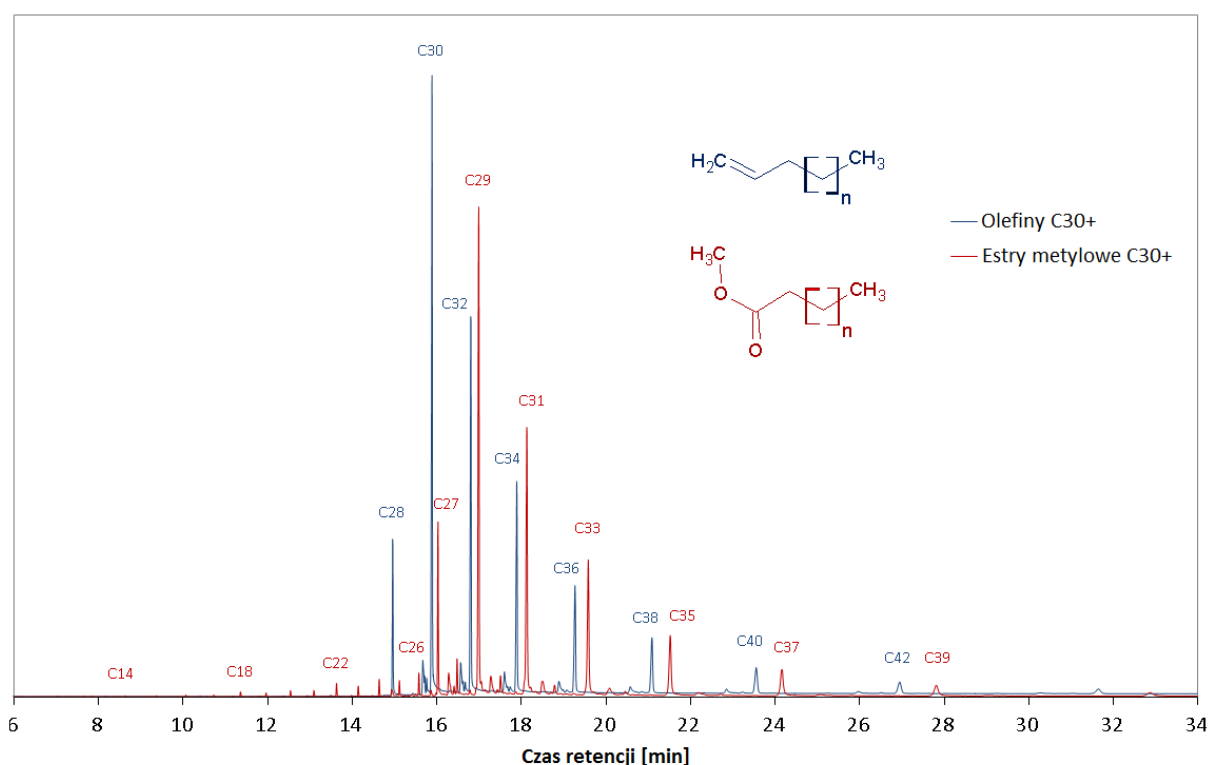
Zgodnie z oczekiwaniami dzięki rozcieńczalnikiowi możliwe było prowadzenie reakcji bez opisanych trudności. Podobnie jak w poprzednich reakcjach stwierdzono szybki wzrost strumienia ciepła, po rozpoczęciu dozowania nadtlenu wodoru, ale temperatura w reaktorze nie przekroczyła 81°C (*t*-BuPh : olefina = 0,8) lub 82°C (*t*-BuPh : olefina = 0,4). Pod koniec obydwu reakcji strumień

ciepła zmniejszył się znacząco wskazując na wyczerpanie się H_2O_2 . Stwierdzono, że im więcej rozcieńczalnika (*t*-BuPh) tym proces jest bezpieczniejszy, jednakże utlenianie zachodzi mniej efektywnie (niższa LK) przy zastosowaniu tej samej ilości H_2O_2 (r-r 50%).

3.3.11 Porównanie surowca (α -olefin C30+) i produktu utleniania

Skład chemiczny

Skład surowca (olefin C30+) i produktu jego utleniania (o najwyższej LK = 75 mgKOH/g) określono na podstawie analiz metodą GC-MS (wykres 3.22). Ze względu na małą prężność par tak długich kwasów karboksylowych przed analizą produkt utleniania został poddany estryfikacji z metanolem. Z chromatogramów wynika, że olefiny C30+ zawierają łańcuchy węglowodorowe posiadające parzystą ilość atomów węgla (głównie C28 do C42) natomiast utleniony produkt zawiera łańcuchy węglowodorowe posiadające nieparzystą ilość atomów węgla (głównie C27 do C39). Potwierdza to, że łańcuchy węglowodorowe zostały skrócone o jeden atom węgla (tzn. grupę $=CH_2$) podczas utleniania olefin i powstawania kwasów karboksylowych. Niewielka ilość kwasów karboksylowych o krótszych łańcuchach najprawdopodobniej powstała z olefin wewnętrznych (nieterminalnych) (Wykres 3.22).



Wykres 3.22. Chromatogramy GC-MS surowca (olefin C30+) oraz estryfikowanego produktu (estrów metylowych kwasów karboksylowych C30+). Liczbę atomów węgla w olefinach i kwasach karboksylowych (nie estrach!) podano nad pikami.

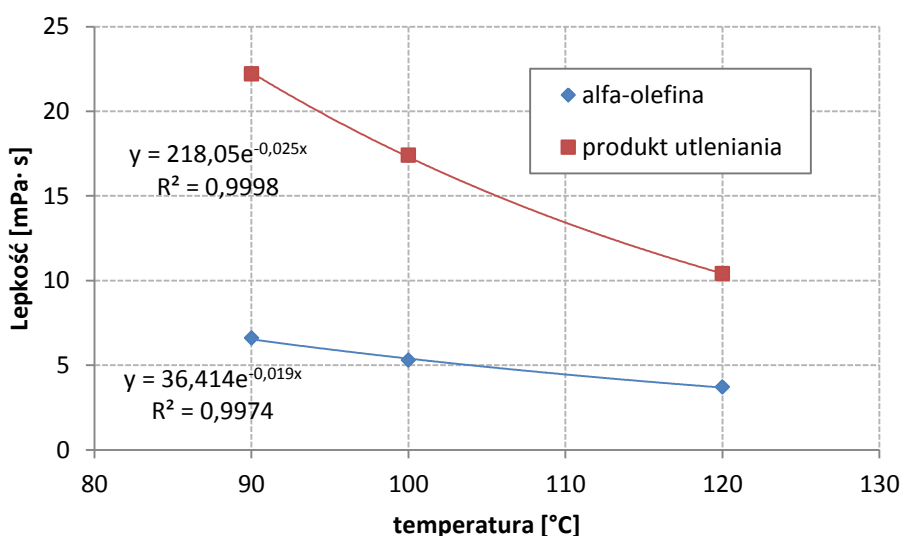
Na podstawie analiz ^1H NMR (załącznik 6) stwierdzono, że konwersja olefin C30+ jest praktycznie 100% ponieważ na widmie nie stwierdzono obecności pików charakterystycznych dla protonów w pobliżu wiązań C=C.

Temperatury topnienia

Badania wykazały, że stosowana mieszanina α -olefin C30+ charakteryzuje się temperaturą topnienia z zakresu $62,8\div 75,1^\circ\text{C}$, natomiast utleniony produkt (o LK = 75 mgKOH/g i LZ = 95 mgKOH/g) charakteryzuje się temperaturą topnienia z zakresu $82,8\div 85,4^\circ\text{C}$. Wzrost temperatur topnienia produktu względem substratu wskazuje na selektywne utlenianie wiązań podwójnych bez rozrywania przypadkowych wiązań C-C wewnątrz łańcucha węglowodorowego.

Lepkość dynamiczna

Badania lepkości dynamicznej wykazały, zgodnie z przewidywaniami, że stosowana mieszanina α -olefin C30+ charakteryzuje się mniejszą lepkością niż utleniony produkt (o LK = 75 mgKOH/g i LZ = 95 mgKOH/g). Wyniki przedstawiono na wykresie 3.23. Zarówno dla olefin jak i utlenionego produktu lepkość jest stała dla różnych szybkości ścinania (w zakresie $200\div 4000\text{ s}^{-1}$), co oznacza że w badanym zakresie temperatur ($90\div 120^\circ\text{C}$) zachowują się one jak płyny newtonowskie.



Wykres 3.23. Lepkość dynamiczna α -olefin C30+ oraz utlenionego produktu.

Porównanie produktu utleniania α -olefin C30+ z innymi woskami

W tabeli 3.15 przedstawiono typowe wartości LK i LZ oraz temperatur topnienia dla wosków naturalnych, syntetycznych [1] oraz produktu woskowego z utleniania olefin C30+.

Tabela 3.15. Porównanie znanych wosków oraz produktu utleniania olefin C30+.

Nr	Wosk	LK [mgKOH/g]	LZ [mgKOH/g]	Temp. topn. [°C]	Inne
1	Pszczeli	17÷24	89÷103	62÷65	wybielony
2	Montanowy	20÷40	70÷120	ok. 85	30÷45 g I ₂ /100g ^a
3	Carnauba	4÷10	78÷88	>82	Typ T4
4	Candelilla	12÷22	43÷65	68,5÷72,5	
5	Utleniony PE	18÷60	38÷103	100÷116	>200 mPa s (120°C) ^b
6	Utlenione olefiny C30+	75÷80	90÷100	83÷86	10,4 mPa s (120°C) ^b

^a liczba jodowa; ^b lepkość dynamiczna.

Produkt utleniania olefin C30+ charakteryzuje się LK podobną do niektórych utlenionych wosków polietylenowych oraz LZ podobną do wosku pszczelego. Natomiast zakres temperatur topnienia jest zbliżony do wosków montanowych lub carnauba.

3.3.12 Wstępne założenia technologiczne procesu utleniania α -olefin C30+

Wykonane badania umożliwiły opracowanie wstępnych założeń technologicznych procesu utleniania mieszaniny α -olefin C30+ nadtlaniem wodoru wobec katalizatora wolframowego i PTC w 90°C. Produktem procesu jest wosk o wysokiej zawartości kwasów karboksylowych C30+, zawiera również estry tych kwasów i dioli wicynalnych C30+. Wszystkie poniższe założenia są oparte na wynikach badań laboratoryjnych w stosunkowo niewielkiej skali (do 100 g surowca).

3.3.12.1 Surowce i materiały pomocnicze

Surowiec olefinowy:

Stosowana mieszanina olefin powinna zawierać wysoką zawartość olefin terminalnych (>90%), ponad 30 atomów węgla w łańcuchach węglowodorowych, temperaturę topnienia <80°C oraz postać granulek lub pastylek (<5 mm). Surowiec ten powinien być przechowywany w pojemnikach (silosach) z tworzywa sztucznego (np. PP), aby ograniczyć ryzyko zanieczyszczenia metalami (głównie Fe), które mogłyby doprowadzić do niekontrolowanego rozkładu nadtlenu wodoru w trakcie utleniania. W badaniach wykorzystano α -olefiny C30+ firmy Chevron-Phillips w postaci granulatu, dla którego oznaczono zawartość wiązań C=C w ilości 2 mmole na 1 g olefiny. W przypadku innego surowca należy określić zawartość wiązań C=C metodą NMR (opisaną w tej pracy: rozdział 5.7.1).

Nadtlenek wodoru:

Stosowany nadtlenek wodoru powinien być w postaci wodnego roztworu o stężeniu 30÷60% H₂O₂, może zawierać stabilizatory fosforanowe a nawet fenolowe, powinien być przechowywany w zbiornikach z tworzywa sztucznego (np. HDPE) w temperaturach około 5°C.

Katalizatory:

Stosowany kwas wolframowy powinien być wysokiej czystości (cz.d.a.). Stosowany kwas fosforowy(V) również powinien być wysokiej czystości (cz.d.a.), wprowadzany do reaktora w postaci roztworu wodnego około 1 M H₃PO₄. Stosowany katalizator typu PTC powinien być bezhalogenową solą alkiloamoniową z długimi łańcuchami węglowodorowymi, np. CTMAPTS lub Luviquat. W szczególności katalizatory powinny być wolne od chlorków, bromków, jodków oraz metali przejściowych, które powodują rozkład nadtlenu wodoru.

Substancje pomocnicze:

Stosowany do oczyszczania produktu utleniania olefin C₃₀₊ rozpuszczalnik powinien być węglowodorem alifatycznym lub ewentualnie aromatycznym o temperaturze wrzenia powyżej 90°C oraz co najmniej 7 atomach węgla, np. heptan, metylocykloheksan, toluen.

3.3.12.2 Stosowane media energetyczne

Proces utleniania rozpoczyna się od stopienia surowca olefinowego (>75°C) i następnie prowadzony jest w 90°C z odbiorem ciepła reakcji. Reaktor wymaga więc ogrzewania i chłodzenia. Do tego celu można stosować wodę i/lub parę grzejącą.

Medium chłodzące: woda 10÷20°C

Medium grzewcze: woda 75÷95°C (dość duża prężność pary wodnej!) lub para wodna.

3.3.12.3 Charakterystyka produktu

Właściwości fizykochemiczne produktu utleniania α-olefin C₃₀₊:

Barwa i postać: biały proszek

Liczba kwasowa: 75÷80 mgKOH/g

Liczba zmydlania: 90÷100 mgKOH/g

Temperatura topnienia: 83÷86 °C

Lepkość dynamiczna w 120°C: 10,4 mPas

Zawartość wolframu: <500 ppm

Magazynowanie:

Produkt należy przechowywać w krytych i suchych magazynach zabezpieczonych przed opadami atmosferycznymi. Produkt jest łatwopalny i może tworzyć wybuchową mieszaninę (pył-powietrze).

3.3.12.4 Produkty uboczne i odpadowe

W procesie utleniania olefin C30+ powstają gazy odlotowe oraz ścieki wodne. Gaz zawiera głównie CO₂ oraz O₂, a także śladowe ilości CO, H₂ (analiza metodą GC-TCD). Gaz może zawierać pary kwasu mrówkowego i octowego, a więc z tego względu powinien być poddany zubożeniu (np. skruber z roztworem zasady). Ścieki wodne zawierają oprócz H₃PO₄, PTC, rozpuszczalnych związków wolframu np. H₃PW₁₂O₄₀ (katalizatory rozpuszczone) również kwasy karboksylowe rozpuszczalne w wodzie (głównie kwasy: mrówkowy, octowy, propionowy). Ponieważ ściek wodny zawiera cenny wolfram istnieje możliwość poddać go destylacji atmosferycznej lub próżniowej. Wówczas osad zawiera cenny wolfram a destylat wodny można zawrócić do procesu (do przemywania).

3.3.12.5 Opis procesu technologicznego

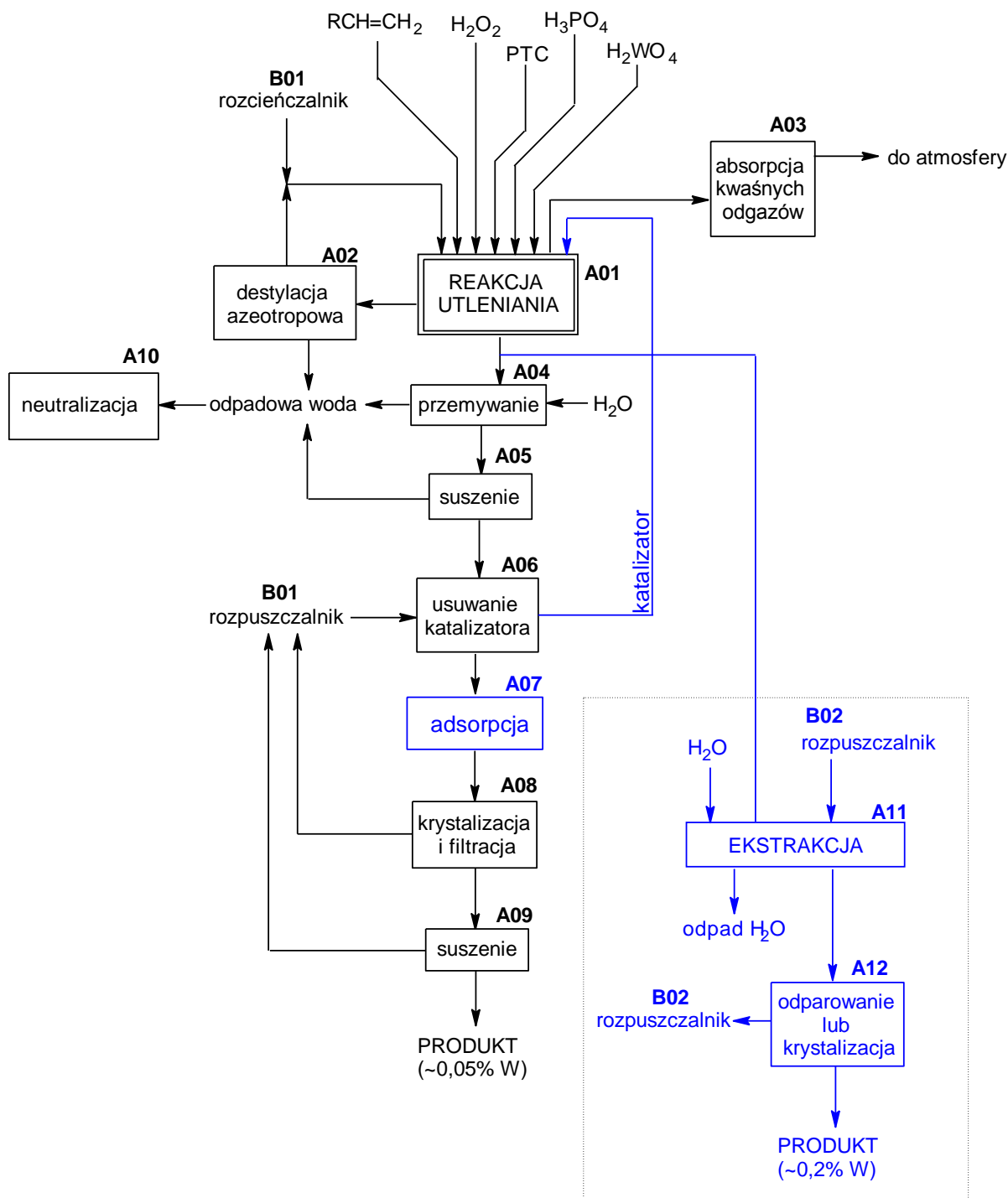
Schemat ideowy procesu utleniania

Na rysunku 3.8 zaproponowano uproszczony schemat ideowy procesu utleniania α -olefin C30+ nadtlaniem wodoru. Kolorem niebieskim zaznaczono proponowane dodatkowe operacje, które mogą być użyteczne w procesie, aczkolwiek nie są konieczne.

Szczegółowy opis procesu technologicznego

W pierwszej kolejności (etap utleniania) (**A01**) do reaktora wprowadzany jest granulat olefin C30+, katalizator wolframowy (H₂WO₄), kwas fosforowy (H₃PO₄) i katalizator PT (np. CTMAPTS). Zawartość reaktora jest ogrzewana do stopienia (75°C). Po stopieniu i ustabilizowaniu temperatury (ok. 75°C) rozpoczyna się dozowanie nadtlenu wodoru (50% r-r wodny H₂O₂) z szybkością około 10 g/min (dla 1 kg olefin C30+). Szybkość ta determinowana jest przez temperaturę reaktora i płaszcza. Dozowanie wstrzymywane jest w razie przekroczenia ustalonych limitów temperatury. Po wprowadzeniu docelowej ilości nadtlenu wodoru temperaturę reakcji podnosi się i utrzymuje się na poziomie 90°C (jest to konieczne ze względu na temperatury topnienia produktów).

Gazy opuszczające reaktor utleniania powinny być oczyszczane, np. metodą absorpcji (**A03**) w celu usunięcia kwaśnych składników (gaz zawiera głównie O₂ i CO₂, a także małe ilości H₂, CO, HCHO, pary kwasu mrówkowego i octowego).



Rysunek 3.8. Schemat ideowy procesu utleniania olefin C30+.

Po zakończeniu reakcji utleniania tj. po około 10 h (określonej na podstawie zmiany barwy z śnieżnobiałej na kremową/zółtawą i analizy stężenia H_2O_2 w fazie wodnej) zawartość reaktora poddaje się przemywaniu (A04) za pomocą czystej wody ($8\div 10$ L/kg produktu) w temperaturze $90^\circ C$. Produkt utleniania wraz z wodą miesza się, a następnie ochładza do temperatury około $40^\circ C$ tak, aby wytworzyć zawiesinę produktu w wodzie. Następnie fazę wodną usuwa się (faza dolna) i wprowadza nową porcję wody. Mieszaninę ogrzewa się do temperatury $90^\circ C$ (tak aby stopić produkt) z równoczesnym mieszaniem (kolejne przemywanie (A04)). Po kilkudziesięciu minutach mieszania

temperaturę obniża się do 40°C. Następnie fazę wodną usuwa się. Wodę analizuje się na obecność kwasów (oranżem metylowym). Procedurę przemywania (**A04**) powtarza się aż do uzyskania negatywnego wyniku z oranżem metylowym (kolor pomarańczowy). Warstwę wodną z przemywania (**A04**) należy poddać neutralizacji (np. z CaO lub NaHCO₃) przed usunięciem jej do ścieków lub destylacji atmosferycznej (lub próżniowej) w celu odzysku wolframu. Produkt po przemywaniu wodą w celu usunięcia kwaśnych substancji rozpuszczalnych w wodzie i odsączeniu jest osuszany (**A05**) do stałej masy np. za pomocą ciepłego gazu inertnego.

Suchy produkt w postaci proszku (zawiera wolfram do ok. 1,5%) poddawany jest oczyszczaniu ze związków wolframu za pomocą operacji sedymentacji (**A06**) z wykorzystaniem węglowodoru C7 (np. heptan, toluen, MCH), który rozpuszcza na gorąco (90°C) produkt utleniania ale powoduje wytrącenie katalizatora wolframowego. Przesącz poddawany jest oczyszczaniu poprzez adsorpcję (**A07**) na kolumnie wypełnionej np. Al₂O₃ (opcjonalnie dla lepszego oczyszczenia z wolframu). Roztwór produktu w węglowodorze C7 ochładza się do ok. 20°C, aby nastąpiła krystalizacja (**A08**) produktu. Przesącz po krystalizacji i filtracji (**A08**) tj. węglowódor C7 zawierający małą ilość rozpuszczonego produktu kierowany jest do zbiornika (**B01**) i może być wykorzystywany w kolejnym procesie. Produkt oczyszczony poddaje się osuszaniu (**A09**). Suszarka powinna być wyposażona w chłodnicę wykraplającą resztki węglowodoru i kierująca go do zbiornika (**B01**).

Oczyszczanie przez ekstrakcję

Mieszanina poreakcyjna bezpośrednio po zakończeniu utleniania poddawana jest ekstrakcji (**A11**) na gorąco (75÷80°C) za pomocą węglowodoru C7 (np. MCH) jako czynnika ekstrahującego. Do mieszaniny zalecane jest dodanie odpowiedniej ilości wody aby uniknąć tworzenia emulsji i aby powstały dwie fazy (przy zbyt małej ilości węglowodoru rozdział zachodzi bardzo wolno ze względu na lepkość). Fazę górną (węglowodorową) odbiera się i wprowadza nową porcję ekstrahenta. Fazy węglowodorowe łączy się razem i odparowuje (**A12**). Wydajność produktu powinna przekraczać ponad 90% po dwukrotnej ekstrakcji, aczkolwiek produkt może zawierać relatywnie dużo wolframu (0,2%).

Wariant z rozcieńczalnikiem

Modyfikacją wariantu podstawowego jest zastosowanie rozcieńczalnika tj. węglowodoru alifatycznego lub aromatycznego o niezbyt wysokiej temperaturze wrzenia <150°C (np. heptanu, MCH, *t*-BuPh), który wprowadzany jest wraz z olefinami C30+ do reakcji utleniania (**A01**). Dzięki temu obniża się lepkość i temperatura topnienia mieszaniny reakcyjnej, a zatem możliwe jest prowadzenie reakcji w niższej temperaturze (tj. 80°C). Unika się problemów z krzepnięciem i martwymi obszarami w reaktorze. Utlenianie prowadzi się analogicznie jak opisano wyżej. Po zakończeniu utleniania temperaturę zwiększa się w celu odparowania (**A02**) całego rozcieńczalnika w

postaci azeotropu (np. woda-heptan). Faza górna (organiczna) kondensatu tzn. węglowodór trafia do zbiornika magazynowego (**B01**), a faza dolna (wodna) do neutralizacji. Ciekły stopiony produkt jest poddawany przemywaniu (**A04**), które prowadzi się tak jak opisano wyżej. Kolejne etapy oczyszczania są bez zmian.

Reaktor utleniania

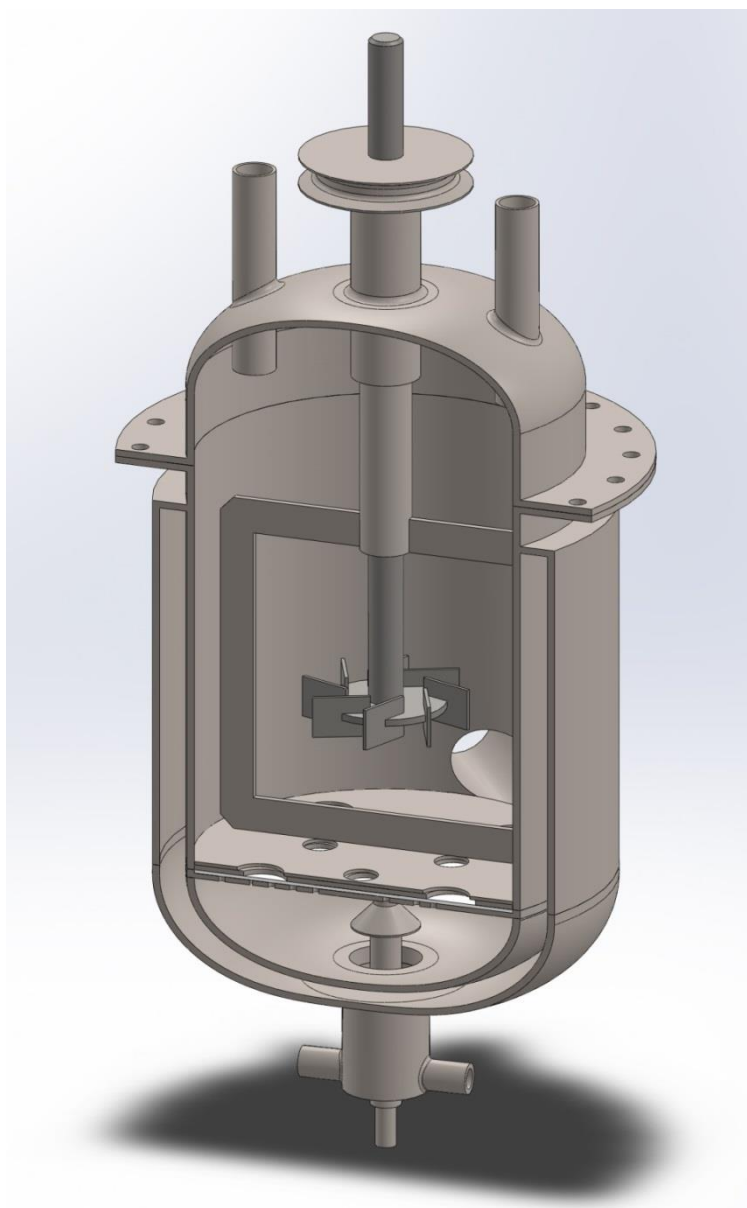
W oparciu o wykonane eksperymenty w większej skali (głównie w kalorymetrze reakcyjnym RC1e) zaproponowano następującą konstrukcję reaktora utleniania olefin C30+ do kwasów karboksylowych (rysunek 3.9). Reaktor powinien być wyposażony w podwójny system mieszania. Zalecane jest mieszadło z wirnikiem łopatkowym szybkoobrotowe zapewniające dużą siłę ścinającą w celu dobrej homogenizacji (ze względu na układ dwufazowy wodno-organiczny). W większej skali zalecane jest także mieszadło wolnoobrotowe np. w kształcie ramki aby nie dopuścić do powstawania martwych stref (zastojów) przy ścianie reaktora, jak również zakrzepniętej piany na powierzchni cieczy. Zastoje mieszaniny reakcyjnej były czasami obserwowane w kalorymetrze reakcyjnym co związane było z koniecznością intensywnego chłodzenia reaktora. Reaktor powinien mieć objętość roboczą co najmniej 2-krotnie większą ze względu na wzrost objętości mieszaniny reakcyjnej i powstającą pianę (w procesie powstaje CO₂ i O₂). Mieszadło wolnoobrotowe „ramkowe” powinno mieć możliwość obrotów w obu kierunkach, aby była możliwość usunięcia mieszaniny poreakcyjnej lub produktu utleniania przez boczny króciec (siłą odśrodkową).

Reaktor wyposażony powinien być w płaszcz grzewczo-chłodzący (umożliwiający wstępne ogrzanie reagentów oraz odbiór ciepła reakcji). Reaktor powinien być wyposażony w czujniki temperatury (termopary) i połączony z programowanym układem kontroli i regulacji PID. Chłodzenie reaktora podczas procesu (w szczególności w początkowej fazie) powinno być tak prowadzone aby temperatura płaszcza nie spadała poniżej 80°C a reaktora nie przekraczała 90°C (maksymalnie 95°C). Gdy temperatura płaszcza spadnie < 80°C może nastąpić krzepnięcie mieszaniny reakcyjnej na ściankach, co wiąże się z pogorszeniem wymiany ciepła. W przypadku przekroczenia temperatury 95°C ze względu bezpieczeństwa należy bezzwłocznie przerwać dozowanie H₂O₂ i wznowić dopiero po obniżeniu do 85°C. Lepkość mieszaniny reakcyjnej zmienia się podczas reakcji. Z obserwacji wynika, że lepkość wzrasta a następnie maleje. Pod koniec reakcji można obserwować dość szybkie zmniejszanie lepkości. Fakt ten można wykorzystać do oceny zakończenia reakcji, co w skali produkcyjnej (w metalowym reaktorze) można określić poprzez pomiary obciążenia silnika mieszadła.

Proponowany reaktor umożliwia przeprowadzenie nie tylko reakcji utleniania, ale również przemywania produktu utleniania wodą. Umożliwia to obrotowe dno sitowe. Dno takie byłoby zamknięte (odpowiedni obrót górnej płyty dziurowej) w trakcie prowadzenia procesu utleniania i otwierane do usuwania fazy wodnej (dolnej) po przemywaniu produktu. Proponowana konstrukcja

umożliwia również osuszenie produktu po przemywaniu za pomocą np. ciepłego gazu inertnego wprowadzanego od dołu do aparatu (zalecane jest zamontowanie sita lub cyklonu na jednym z górnych króćców reaktora aby zatrzymać część ziarenek produktu porywanych z gazem). Osuszony produkt mógłby wówczas być poddany rozpuszczaniu w węglowodorze (heptan, MCH, lub inny) na gorąco (90°C), a następnie oczyszczany metodą krystalizacji z katalizatora wolframowego. W takim wariantcie możliwa byłaby realizacja prawie wszystkich operacji w jednym aparacie (ang. *all in one pot*).

Ze względu na obecność kwasów aparatura jest narażona na korozję. Wszystkie części aparatury powinny być wykonane z stali nierdzewnej (np. 316L).



Rysunek 3.9. Proponowana konstrukcja reaktora utleniania olefin C30+ do kwasów karboksylowych (model wykonany w Solidworks 2017 Student Edition).

Kontrola parametrów technologicznych

Dla kontroli procesu najważniejszym parametrem jest temperatura. Podczas utleniania temperatura w reaktorze powinna być utrzymywana w zakresie 90÷95°C, natomiast temperatura płaszczu (cieczy chłodzącej) w zakresie 80÷95°C. Do kontroli temperatury podczas reakcji utleniania konieczna jest automatyka (regulatory PI lub PID), która reguluje chłodzenie reaktora i dozowanie H₂O₂ zatrzymując je gdy temperatura reaktora lub płaszczu jest poza podanym zakresem. Na etapie przemywania produktu wodą temperatura mieszaniny powinna być utrzymywana powyżej t.t. produktu tj. w zakresie 90÷100°C, następnie obniżona do 40°C przed sączeniem. Podczas usuwania katalizatora wolframowego z produktu temperatura mieszaniny powinna być utrzymywana powyżej t.t. produktu tj. w zakresie 90÷95°C. Temperatura krystalizacji produktu (po usunięciu wolframu) powinna być nie większa niż 20°C.

Kontrola analityczna procesu

Kontrola analityczna procesu polega na oznaczaniu LK, LZ, t.t. oraz (opcjonalnie) zawartości wolframu dla produktu finalnego (po oczyszczaniu i usunięciu katalizatora). Dodatkowo warto oznaczać LK dla produktu surowego oraz stężenie H₂O₂ w fazie wodnej bezpośrednio po utlenianiu.

Odstępstwa od parametrów procesu

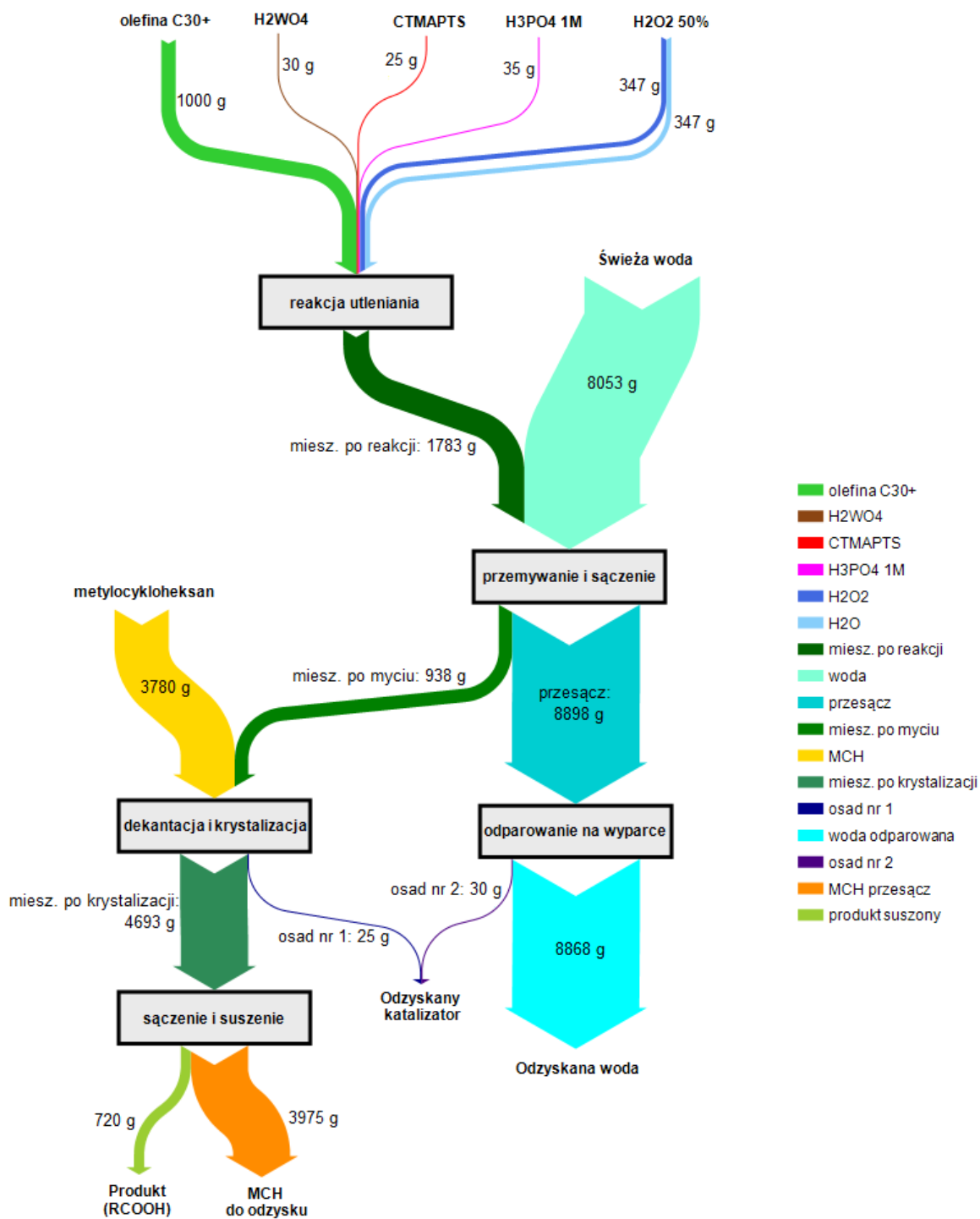
Najważniejsze jest przestrzeganie parametrów procesu w trakcie dozowania H₂O₂ do mieszaniny reakcyjnej. W razie przekroczenia temperatury w reaktorze (>95°C) układ sterujący powinien automatycznie zatrzymać dozowanie H₂O₂. Jeśli to nie nastąpiło, wówczas należy wyłączyć pompę i zakręcić zawór ręcznie. Jeśli temperatura dalej wzrasta należy wprowadzić do reaktora zimną wodę, zmniejszając obroty dużego mieszadła oraz zwiększyć przepływ wody w chłodnicy zwrotnej nad reaktorem. Jeśli temperatura w reaktorze spadnie poniżej 80°C mieszanina reakcyjna zaczyna krzepnąć. W takiej sytuacji należy zmniejszyć obroty dużego mieszadła, a do płaszczu wprowadzić płyn grzewczy (np. gorąca wodę lub parę). Podczas reakcji należy również utrzymywać odpowiednie obroty mieszadeł. Jeśli mieszanie będzie zbyt wolne może to doprowadzić do miejscowego przegrzania lub przechłodzenia. Nie dotrzymanie parametrów procesu może skutkować pogorszeniem jakości produktu (mniejsze wartości LK i LZ) oraz grozić wybuchem.

3.3.12.6 Bilans materiałowy

Bilans masowy utleniania olefin C30+ nadtlakiem wodoru

Na podstawie reakcji utleniania olefin C30+ (Tabela 3.9, Nr 5) wykonano bilans masowy obejmujący etap utleniania oraz etapy oczyszczania produktu i odzysku katalizatora wolframowego. Bilans przedstawiono na schemacie Sankey'a (rysunek 3.10). Z bilansu wynika, że z 1000 g surowca uzyskano 720 g produktu utlenionego. Część produktu pozostała w przesączu MCH (MCH do

odzysku) ze względu na rozpuszczalność produktu w temperaturze sączenia po krystalizacji (temperatura pokojowa). Możliwe jest odparowanie MCH z tego przesączu, aby zwiększyć wydajność produktu utlenionego. Przesącz można ponownie wykorzystywać w kolejnych procesach (do krystalizacji), wówczas niewielka ilość produktu rozpuszczonego w MCH będzie krążyła w obiegu.



Rysunek 3.10. Schemat Sankey'a przedstawiający bilans masowy utleniania olefin C30+.

Zużycie surowców i katalizatorów

Na wytworzenie 1 kg utlenionego produktu o LK = 75 mgKOH/g oraz LZ = 95 mgKOH/g zużywa się 1,1 kg olefin C30+ oraz 0,38 kg czystego H₂O₂. Badania wykazały, że handlowo dostępne roztwory H₂O₂ o stężeniach 30% i 50% dają bardzo zbliżone rezultaty. Aczkolwiek stosowanie wyższych stężeń jest bardziej uzasadnione ekonomicznie (Tabela 3.16). Jednak ze względu na bezpieczeństwo i związane z nim koszty należy stosować stężenie <60% H₂O₂. W procesie zużywa się również katalizatory: H₂WO₄ (33 g), H₃PO₄ (38,5 g roztworu 1M) oraz CTMAPTS (27,5 g). Zastosowanie H₂WO₄ i CTMAPTS jest uzasadnione nie tylko z chemicznego punktu widzenia ale również ekonomicznego. CTMAPTS jest jedną z tańszych soli alkiloamoniowych z długimi łańcuchami a jednocześnie bez halogenowych, natomiast H₂WO₄ jest jednym z najtańszych związków wolframu (Tabela 3.17).

Tabela 3.16. Porównanie cen nadtlenu wodoru o różnych stężeniach użytecznych w procesie utleniania olefin C30+.

Utleniacz	wzór	ilość [g]	Stężenie [%]	cena [PLN]	cena [PLN/g H ₂ O ₂]
nadtlenek wodoru 50%	H ₂ O ₂	600	50	376	1,25
nadtlenek wodoru 30%	H ₂ O ₂	550	30	235,35	1,43

Ceny wg jednego z wiodących dostawców odczynników [95].

Tabela 3.17. Porównanie cen dostępnych związków użytecznych jako bezhalogenowe PTC lub katalizatory wolframowe w procesie utleniania olefin C30+.

PTC	Skrót lub wzór	ilość [g]	Czystość [%]	cena [PLN]	cena [PLN/g]
diwodorofosforan cetylodimetylo(2-hydroksyetylo)amoniowy	Luviquat	1000	30	261	0,87
<i>p</i> -toluenosulfonian cetylotrimetyloamoniowy	CTMAPTS	50	99	238	4,81
wodorosiarczan tetraheksyloamoniowy	THAHS	25	98	1560	63,67
wodorosiarczan cetylotrimetyloamoniowy	CTMAHS	5	99	543	109,70
wodorosiarczan metylotrioktyloamoniowy	MTOAHS	5	95	1050	221,05
Katalizator wolframowy	Skrót lub wzór	ilość [g]	Czystość [%]	cena [PLN]	cena [PLN/g]
kwas wolframowy	H ₂ WO ₄	500	99	991	2,00
wolframian sodu (dwuwodny)	Na ₂ WO ₄	500	99	1080	2,18
kwas fosforowolframowy (uwodniony)	H ₃ [P(W ₃ O ₁₀) ₄]	500	99	2600	5,25

Ceny wg jednego z wiodących dostawców odczynników [95].

3.3.12.7 Bilans energetyczny

Na podstawie danych literaturowych [96, 97, 98] (rozdział 5.7.6) oraz pomiarów w kalorymtrze reakcyjnym opracowano szacunkowy bilans energetyczny procesu utleniania olefin C30+ za pomocą nadtlenu wodoru.

Dla typowego procesu utleniania olefin C30+ (przedstawionego na schemacie Sankey'a) uzyskano:

➤ Energia uzyskiwana z:

- Reakcji utleniania: $Q_1 = 2720 \text{ kJ}$ (1000 g olefin C30+)

➤ Energia zużywana na:

- Ogrzanie olefin ($25 \div 90^\circ\text{C}$): $Q_2 = 120 \text{ kJ}$ (1000 g olefin C30+)
- Stopienie olefin: $Q_3 = 258,3 \text{ kJ}$ (1000 g olefin C30+)
- Ogrzanie roztworu 50% H_2O_2 ($5 \div 90^\circ\text{C}$): $Q_4 = 196,7 \text{ kJ}$ (693,8 g r-ru)
- Ogrzanie wody do mycia ($25 \div 90^\circ\text{C}$): $Q_5 = 2178,3 \text{ kJ}$ (8000 g H_2O)
- Ogrzanie węglowodoru C7 ($25 \div 90^\circ\text{C}$): $Q_6 = 468,3 \text{ kJ}$ (3833,3 g MCH)

Suma potrzebnej (zużytej) energii: $\sum_{i=2}^6 Q_i = 3221,7 \text{ kJ}$

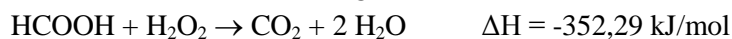
Bilans energii: $Q_1 - \sum_{i=2}^6 Q_i = -501,7 \text{ kJ}$ (na 1 kg olefin C30+)

Z powyższego bilansu wynika, że więcej energii zużywa się w procesie niż powstaje w czasie reakcji, jednakże oprócz reakcji głównych zachodzą egzotermiczne reakcje uboczne:

a) Rozkład nadtlenu wodoru



b) Utlenianie kwasu mrówkowego



Przy założeniu że cały nadmiar H_2O_2 (tj. 1 ekwiwalent) ulega rozkładowi wówczas uzyskuje się:

$$Q_7 = 200 \text{ kJ} \quad (\text{z } 2,03 \text{ mol } \text{H}_2\text{O}_2)$$

A zatem bilans energii wynosi: $Q_1 + Q_7 - \sum_{i=2}^6 Q_i = -301,7 \text{ kJ}$ (na 1 kg olefin C30+)

Przy założeniu że cały nadmiar H_2O_2 (tj. 1 ekwiwalent) utlenia HCOOH wówczas uzyskuje się:

$$Q_8 = 718,3 \text{ kJ} \quad (\text{z } 2,03 \text{ mol } \text{H}_2\text{O}_2)$$

A zatem wówczas bilans energii wynosi: $Q_1 + Q_8 - \sum_{i=2}^6 Q_i = 216,7 \text{ kJ}$ (na 1 kg olefin C30+)

Z badan wynika, że około połowa nadmiaru H_2O_2 (tj. 0,5 ekwiwalentu) rozkłada się a druga połowa utlenia HCOOH wówczas uzyskuje się:

$$Q_9 = 460 \text{ kJ} \quad (\text{z } 2,03 \text{ mol } \text{H}_2\text{O}_2)$$

W tym przypadku bilans energii wynosi: $Q_1 + Q_9 - \sum_{i=2}^6 Q_i = -43,3 \text{ kJ}$ (na 1 kg olefin C30+)

Część energii cieplnej może być odzyskana. Zakładając rekuperację energii cieplnej na poziomie zaledwie 20% energii zużytej na ogrzewanie mediów bilans energii wynosi :

$$Q_z = 601,7 \text{ kJ} \quad (\text{na } 1 \text{ kg olefin C30+})$$

Powyższe obliczenia wskazują na możliwość prowadzenia procesu utleniania olefin C30+ w skali przemysłowej i uzyskania dużych ilości energii w reakcji. Energia potrzebna na ogrzewanie mediów może być większa, aczkolwiek przy odpowiedniej rekuperacji energii można uzyskać dodatni bilans energetyczny.

3.3.12.8 Bezpieczeństwo i higiena pracy

Oprócz typowych dla instalacji przemysłowej zagrożeń proces utleniania olefin C30+ stwarza niebezpieczeństwa:

Ryzyko poparzenia termicznego mieszaniną reakcyjną (90°C);

Ryzyko poparzenia chemicznego nadtlaniem wodoru i kwasem fosforowym;

Ryzyko wybuchu nadtlenu wodoru;

Ryzyko pożaru (rozpuszczalnik węglowodorowy stosowany do krystalizacji jest łatwo palny, ale także surowiec jak i produkt są palne);

Ryzyko wybuchu mieszaniny powietrze – sproszkowany produkt;

Ryzyko wybuchu mieszaniny powietrze – węglowódor stosowany do krystalizacji;

W związku z tymi zagrożeniami konieczne jest używanie odzieży ochronnej i wyposażenie instalacji w sprzęt przeciwpożarowy. Aby uniknąć gwałtownego rozkładu (wybuchu) nadtlenu wodoru należy chronić go przed zanieczyszczeniami (w szczególności rdzą i metalami).

3.4 Utlenianie mikrowosku polietylenowego (MWPE) za pomocą H₂O₂

3.4.1 Wprowadzenie

Odpadowy polietylen (PE) poddawany jest w niektórych zakładach recyklingowi chemicznemu np. na drodze termicznego/termokatalitycznego rozkładu. W procesie tym pękają długie łańcuchy węglowodorowe i powstaje szereg frakcji (gazowa, ciekła oraz stała). Proces przebiega według mechanizmu rodnikowego i prowadzi do utworzenia dużych ilości α -olefin.

Celem wstępnych prób wykonanych w ramach tej pracy było określenie możliwości otrzymania długołańcuchowych kwasów karboksylowych z α -olefin zawartych w tzw. mikrowosku polietylenowym (MWPE) otrzymywanym w procesie krakingu PE. W niniejszych badaniach wykorzystano MWPE z firmy Euroceras. Na podstawie wcześniejszych badań wykonanych w Katedrze Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii stwierdzono, że MWPE jest ciekłą frakcją zawierającą węglowodory liniowe od C₆ do około C₄₀ (ok. 61% masy), spośród których około 50% to α -olefiny (załącznik 7). Resztę stanowią alkanany oraz inne olefiny (tzw. wewnętrzne). MWPE charakteryzuje się liczbą bromową ok. 64 g Br₂/100 g co oznacza 0,4 mol wiązań C=C w 100 g MWPE [99].

W ramach tej pracy zbadano utlenianie MWPE za pomocą H₂O₂ wobec H₂WO₄, H₃PO₄ oraz PTC w małej skali (5 g MWPE) a następnie zwiększono skalę 10 razy (50 g MWPE).

3.4.2 Wstępne próby utleniania MWPE

Do prób utleniającego rozszczepienia olefin zawartych w MWPE zastosowano 50% H₂O₂ oraz układ katalityczny złożony z kwasu wolframowego (H₂WO₄), kwasu ortofosforowego (H₃PO₄) oraz różnych soli alkiloamoniowych (jako PTC). Parametry reakcji dobrano na podstawie wyników badań utleniającego rozszczepienia 1-dodekenu (rozdział 3.2) oraz olefin C₃₀+ (rozdział 3.3). Reakcje prowadzono w temperaturze z zakresu 70÷90°C, zaś mieszaninę poreakcyjną przemywano wodą destylowaną w celu usunięcia rozpuszczalnych w wodzie kwasów. Oznaczano liczbę kwasową (LK) oraz liczbę zmydlania (LZ) przemytego produktu, natomiast podczas reakcji mierzono ilość wydzielającego się gazu. Reakcje prowadzono dopóki obserwowano wydzielanie się gazu. Wyniki przedstawiono w tabeli 3.18 oraz na wykresie 3.24.

Stwierdzono możliwość otrzymywania kwasów karboksylowych z MWPE na drodze utleniania nadtlakiem wodoru. Jednocześnie stwierdzono wzrost liczby kwasowej (wzrost wydajności kwasów karboksylowych) ze wzrostem temperatury, jednakże różnica wyników uzyskanych w procesach w 80°C i 90°C jest nieznaczna. Zwiększenie temperatury procesu pozwala jednak skrócić czas reakcji.

Podobnie jak w przypadku utleniania olefin C30+ ilość powstających kwasów jest większa niż wskazuje na to LK produktu bowiem część pozostaje związana w postaci estrów o czym świadczy większa wartość liczby zmydlania (LZ). Biorąc to pod uwagę oraz maksymalną teoretyczną LK wynoszącą ok. 209 mgKOH/g (dla badanego MWPE) oznacza to wydajność kwasów karboksylowych na poziomie ok. 80%.

Tabela 3.18. Utleniające rozszczepienie MWPE nadtlenkiem wodoru.

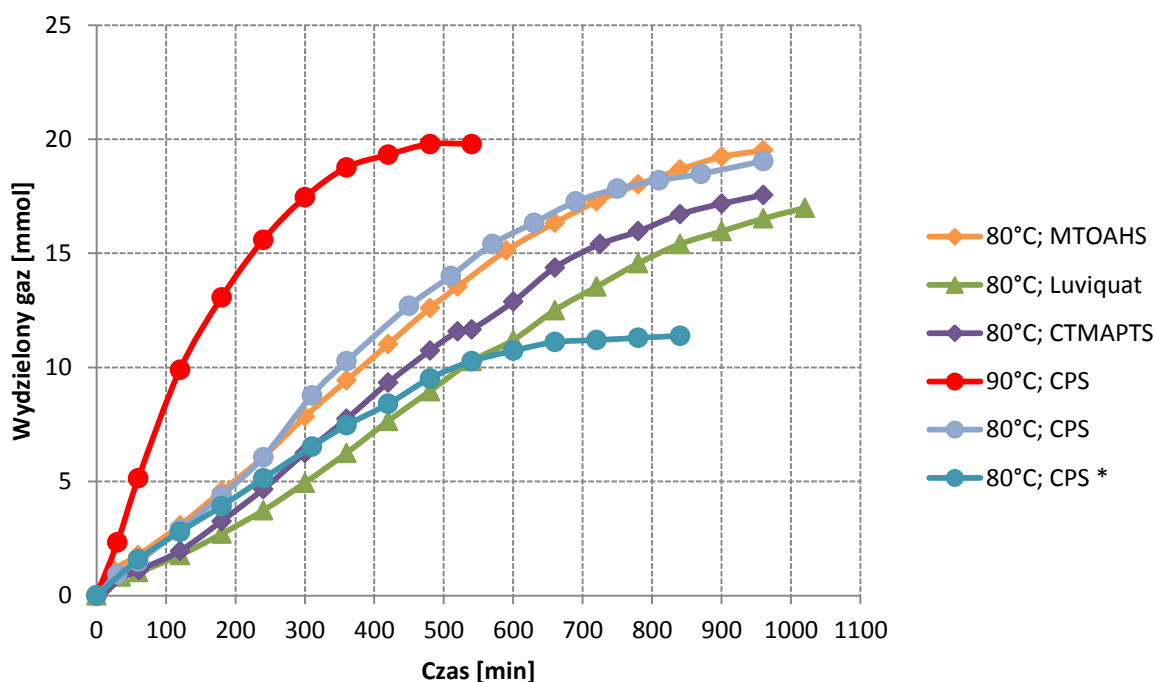
Nr	Temp. [°C]	PTC	Czas [h]	LK [mgKOH/g]	LZ [mgKOH/g]	Wydzielony gaz [mmol]	C(H ₂ O ₂) ^c [%]
1	70	CPS	24	94	143	-	2,1
2	80	CPS	16	107	159	19,0	1,3
3	90	CPS	9	109	151	19,8	1,0
4 ^a	80	CPS	14	93	144	11,4	0,8
5	80	CTMAPTS	16	114	141	17,5	4,1
6	80	Luviquat	17	122	148	17,0	4,3
7 ^b	80	Luviquat	17	114	141	19,1	3,0
8	80	MTOAHS	16	113	144	19,5	1,8

Warunki: 5,00g MWPE; 3% H₂WO₄; 4% PTC; 0,3 mmol H₃PO₄; 100 mmol 50% H₂O₂; 1400 rpm; ^a 80 mmol 50% H₂O₂; ^b 0,3 mmol H₂SO₄ zamiast H₃PO₄; ^c Stężenie H₂O₂ w fazie wodnej po reakcji.

Generalnie szybkość wydzielania się gazu jak również ilości gazu są zbliżone we wszystkich reakcjach prowadzonych wobec różnych PTC w tej samej temperaturze (80°C) oraz z tą samą ilością H₂O₂ (5 ekwiwaleńców). Gdy proces prowadzono w temperaturze wyższej (90°C) wówczas reakcja przebiegała znacznie szybciej i stwierdzono prawie całkowite zużycie nadtlenku wodoru, na co wskazuje analiza stężenia H₂O₂ w fazie wodnej po reakcji (tabela 3.18).

Stwierdzono również, że w przypadku reakcji prowadzonej wobec MTOAHS ilość wydzielonego gazu po 16 h reakcji jest większa niż w reakcjach prowadzonych w tych samych warunkach wobec innych PTC, mimo że uzyskano zbliżone LK. Wskazuje to na większy udział reakcji rozkładu nadtlenku wodoru, co potwierdza oznaczenie H₂O₂ w fazie wodnej po reakcji utleniania (tabela 3.18).

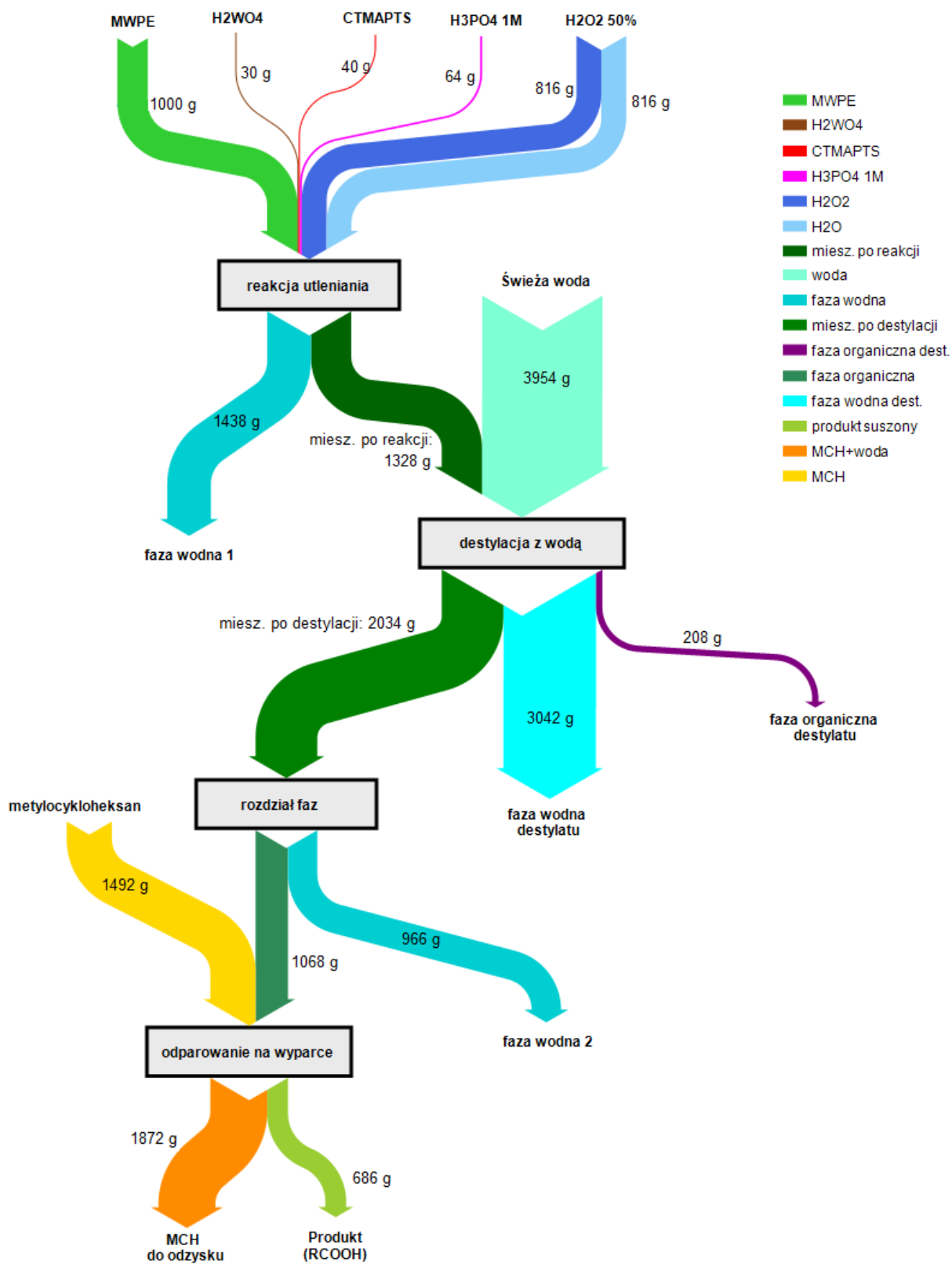
Stwierdzono także, że zmniejszenie ilości nadtlenku wodoru z 100 do 80 mmoli (na 20 mmoli wiązań C=C w MWPE) obniża niekorzystnie otrzymywane wartości LK i LZ. Podobnie jak w przypadku utleniania olefin C30+, również w przypadku utleniania MWPE, 4 ekwiwalenty (80 mmol H₂O₂) okazały się być nie wystarczające do osiągnięcia wysokich wartości LK i LZ. Gaz przestał się wydzielać po około 660 minutach reakcji wskazując na wyczerpanie się utleniacza.



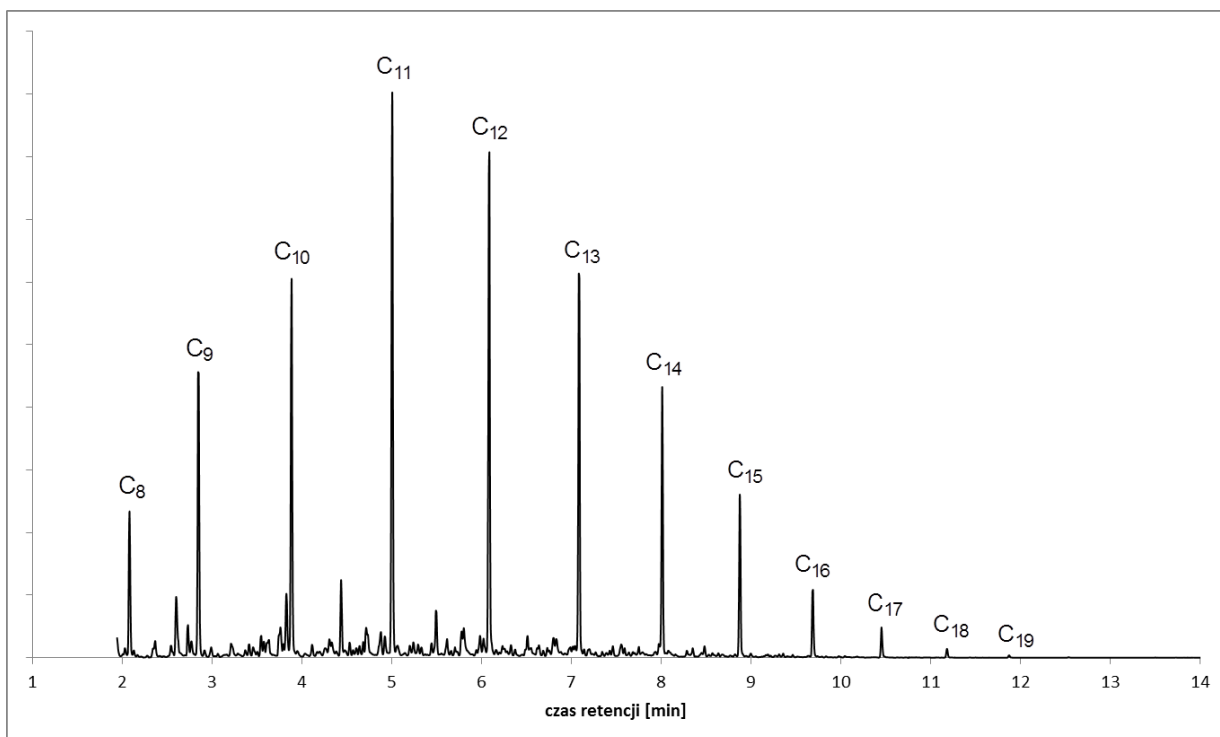
Wykres 3.24. Ilość wydzielonego gazu w reakcjach utleniającego rozszczepienia MWPE (5,00g MWPE; 3% H_2WO_4 ; 4% PTC; 0,3 mmol H_3PO_4 ; 100 mmol 50% H_2O_2 ; 1400 rpm; *80 mmol 50% H_2O_2).

W wybranych warunkach przeprowadzono reakcję utleniania MWPE z H_2O_2 w większej skali (50 g MWPE) w celu zbadania wpływu intensywnego mieszania (stosując mieszadło mechaniczne) oraz zbadania możliwości oczyszczania mieszaniny poreakcyjnej. Z 50 g surowca (MWPE) uzyskano 34,3 g produktu zawierającego głównie kwasy karboksylowe. Bilans masowy (przeliczony na 1 kg MWPE) przedstawiono na wykresie Sankey'a (rysunek 3.11).

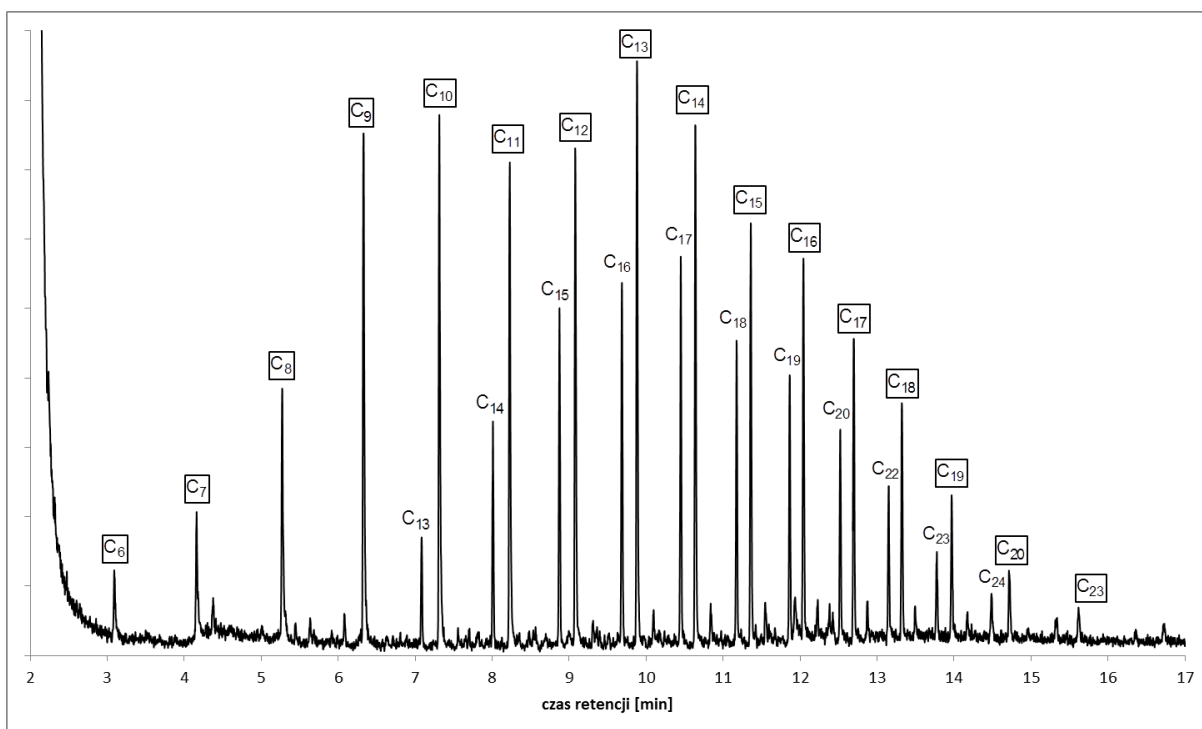
Faza wodna (1) usunięta z mieszaniny poreakcyjnej zawiera CO_2 , kwas mrówkowy, octowy, i inne kwasy karboksylowe w mniejszych ilościach (analiza metodą GC-MS: załącznik 8). W wyniku destylacji z wodą uzyskano destylat składający się z fazy wodnej i fazy organicznej. Faza organiczna destylatu zawiera głównie n-alkany od C7 do C19 i niewielkie ilości ich izomerów (wykres 3.25). Pozostałość w kolbie po destylacji rozdzielono na fazę wodną i fazę organiczną (zawierającą produkt główny). Tę fazę organiczną poddano suszeniu azeotropowemu (z metylocykloheksanem) i następnie suszeniu pod próżnią (30 hPa, 100°C). Uzyskany produkt charakteryzuje się LK=144 mgKOH/g i LZ=204 mgKOH/g, a więc większymi LK i LZ niż produkty otrzymane we wstępnych próbach w skali 5 g MWPE. Próbkę tego produktu poddano estryfikacji metanolem (wobec H_2SO_4) w celu analizy składu metodą GC-MS (wykres 3.26).



Rysunek 3.11. Wykres Sankey'a przedstawiający bilans masowy utleniania MWPE.



Wykres 3.25. Chromatogram przedstawiający skład fazy organicznej destylatu (uzyskany za pomocą GC-MS). Nad pikami znajdują się ilości atomów węgla w n-alkanach.



Wykres 3.26. Chromatogram przedstawiający skład utlenionego MWPE (uzyskany za pomocą GC-MS). Nad pikami znajdują się ilości atomów węgla w n-alkanach (bez ramki) oraz w kwasach karboksylowych (w prostokątnych ramkach). {w praktyce kwasy zostały zestryfikowane metanolem}.

Produkt zawiera liniowe kwasy karboksylowe od C6 do C20 oraz n-alkany od C13 do C24. Analizy wykazały, że metodą destylacji (z wodą a później próżniową) usunięto całkowicie z produktu alkany do C12. Jednakże wyższe alkany zostały usunięte tylko częściowo. Biorąc pod uwagę temperatury wrzenia kwasów oraz pozostających alkanów dalsza destylacja (destylacja pod niższym ciśnieniem) nie pozwoli na rozdział tej mieszaniny. Przykładowo temperatura wrzenia heptadekanu (302°C) oraz kwasu dodekanowego (298°C) są bardzo zbliżone.

Wyższe kwasy karboksylowe zawarte w produkcie utleniania MWPE mogą znaleźć różne zastosowania np. do produkcji środków powierzchniowo czynnych. Wówczas kwasy te można by oddzielać z mieszaniny poreakcyjnej np. w postaci mydeł sodowych lub potasowych.

3.5 Utlenianie α -metylostyrenu za pomocą O₂

3.5.1 Wprowadzenie

W celu sprawdzenia możliwości wykorzystania O₂ jako czynnika utleniającego w reakcji rozszczepienia wiązań C=C przeprowadzono badania z wykorzystaniem w tej reakcji *N*-hydroksyimidów jako katalizatorów. Do badań utleniającego rozszczepienia wybrano α -metylostyren (AMS) jako związek modelowy, który jest najczęściej opisywany w literaturze dotyczącej utleniającego rozszczepienia z O₂. Dotychczas w literaturze przedstawiono tylko nieliczne próby wykorzystania NHPI w utleniającym rozszczepieniu olefin (w tym AMS), a reakcje prowadzono w rozpuszczalnikach organicznych [68] (rozdział 2, rysunek 2.18).

Z przemysłowego punktu widzenia użycie rozpuszczalników jest niekorzystne, gdyż wymaga dodatkowych operacji oczyszczania, generuje dodatkowe odpady i zmniejsza wydajność z jednostki objętości reaktora. W ramach tej pracy podjęto próby wyeliminowania rozpuszczalnika w utleniającym rozszczepieniu wiązań C=C w reakcji z O₂ wobec NHPI. Mimo że AMS jest substancją ciekłą nawet w temperaturze pokojowej i jego utlenianie można by prowadzić bez rozpuszczalnika, to ograniczeniem jest bardzo słaba rozpuszczalność NHPI w węglowodorach (także w AMS).

Jako katalizatory badano NHPI, jego lipofilową pochodną, sole metali przejściowych, sole alkiloamoniowe, stosowano także AIBN w roli inicjatora. Jony metali przejściowych (takie jak Cu²⁺, Mn²⁺, Co²⁺) katalizują procesy utleniania m.in. przez przyspieszanie rozkładu wodoronadtlenków, jak i generowania rodnika PINO. W wybranych warunkach przeprowadzono także badania utleniającego rozszczepienia innych związków nienasyconych (aromatycznych i alifatycznych w tym α -olefin).

Za pomocą chromatografii gazowej badano zmiany stężenia surowca (związku nienasyconego) oraz produktu utleniającego rozszczepienia (ketonu), a także głównego produktu ubocznego (epoksydu). Na podstawie tych analiz obliczono konwersje, selektywności i wydajności.

3.5.2 Wpływ rozpuszczalnika

Przeprowadzono wstępne próby reakcji utleniającego rozszczepienia AMS w środowisku polarnych rozpuszczalników (acetonitryl, *N,N*-dimetyloacetamid), w których dobrze rozpuszcza się zarówno substrat jak i katalizator. Rozpuszczalniki i warunki reakcji wybrano na podstawie publikacji [68], w której wykazano że utleniające rozszczepienie AMS wobec NHPI zachodzi z dużą wydajnością acetofenonu. Określono wpływ temperatury (60÷80°C) oraz ilości NHPI (10÷20% mol) na przebieg utleniającego rozszczepienia AMS do acetofenonu (AcPh) jako produktu głównego. Nie przeprowadzono reakcji w acetonitrylu w 80°C ze względu na dużą prężność par tego rozpuszczalnika (t.w. = 81°C). Wyniki zebrano w tabeli 3.19, natomiast przebieg reakcji przedstawiono na wykresie 3.27.

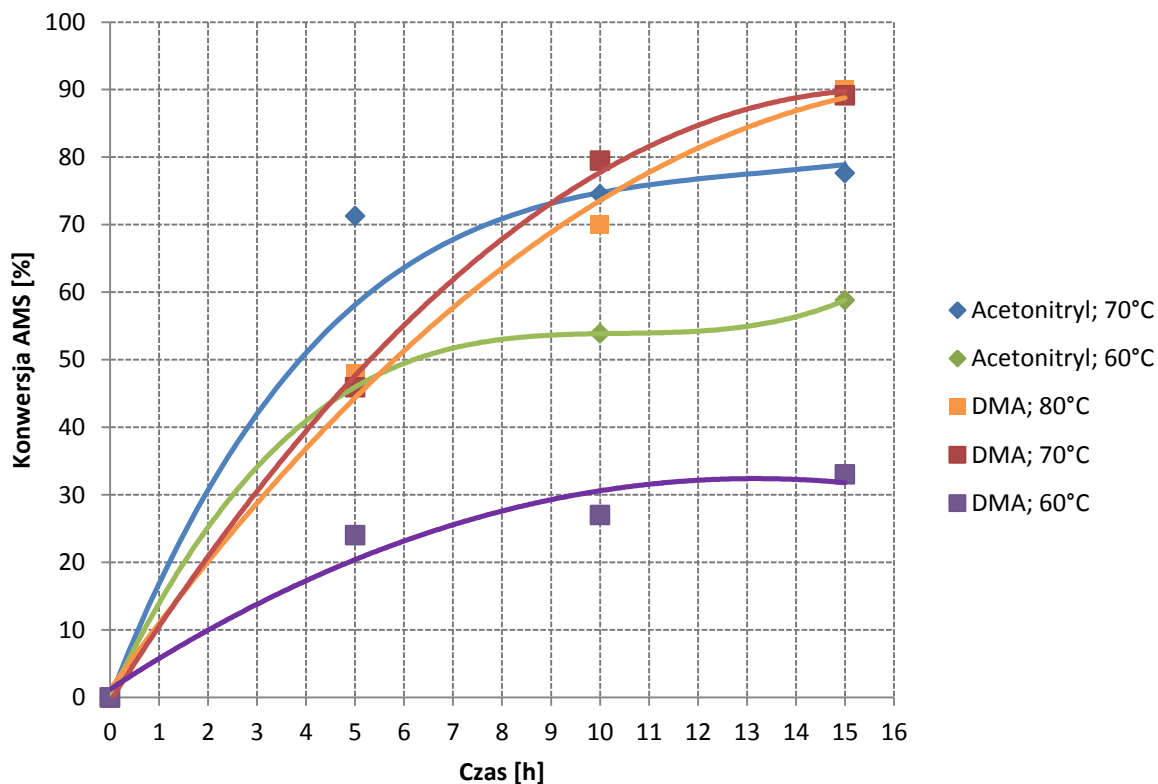
Tabela 3.19. Utleniające rozszczepienie AMS za pomocą O₂ w polarnych rozpuszczalnikach.

Nr	Rozpuszczalnik	Temp. [°C]	NHPI [%mol]	Konwersja AMS [%]	Selektywność AcPh [%]	Wydajność AcPh [%]	Selektywność epoksydu [%]
1	Acetonitryl	70	20	78	80	62	15
2	Acetonitryl	60	20	59	65	38	31
3	DMA	80	20	90	53	48	45
4	DMA	70	20	89	51	45	45
5	DMA	60	20	34	42	14	53
6	Acetonitryl	70	10	44	75	33	22
7	DMA	70	10	61	53	32	45

Warunki: 1 mmol AMS; 5 ml rozpuszczalnika; 10÷20% mol NHPI; 0,1 MPa O₂; 750 rpm; 15h (DMA = *N,N*-dimetyloacetamid).

Z uzyskanych rezultatów wynika, że zarówno w reakcji prowadzonej w DMA, jak i w acetonitrylu ze wzrostem temperatury rośnie konwersja AMS oraz selektywność AcPh, co przekłada się na wzrost wydajności produktu głównego. Równocześnie spada selektywność epoksydu. Analizując ilość zastosowanego katalizatora (NHPI) stwierdzono, iż zwiększenie ilości NHPI z 10% mol do 20% mol powoduje znaczny wzrost konwersji AMS i niewielkie zmiany selektywności AcPh (w reakcjach prowadzonych w 70°C). Największą wydajność AcPh (62%) uzyskano jeżeli reakcję prowadzono w 70°C w acetonitrylu wobec 20% mol NHPI.

W mieszaninie poreakcyjnej zidentyfikowano za pomocą GC-MS (załącznik 9) produkty uboczne tj. epoksyd (tlenek α -metylostyrenu) i aldehyd 2-fenylopropionowy. Ilości aldehydu są jednak znikome.



Wykres 3.27. Zależność konwersji AMS od czasu reakcji utleniającego rozszczepienia AMS za pomocą tlenu w wybranych rozpuszczalnikach (1 mmol AMS; 5 ml rozpuszczalnika; 20% mol NHPI; 0,1 MPa O₂; 750 rpm; 15 h (DMA = *N,N*-dimetyloacetamid)).

3.5.3 Wpływ ilości NHPI i temperatury

Zbadano wpływ ilości NHPI jako katalizatora (0÷1% mol) na proces utleniającego rozszczepienia AMS bez rozpuszczalnika w 60°C oraz w 70°C. NHPI użyto w mniejszych ilościach w porównaniu do reakcji prowadzonych w DMA i acetonitrylu ze względu na jego niewielką rozpuszczalność w AMS. Wyniki zebrano w tabeli 3.20, natomiast przebieg procesów pokazano na wykresie 3.28.

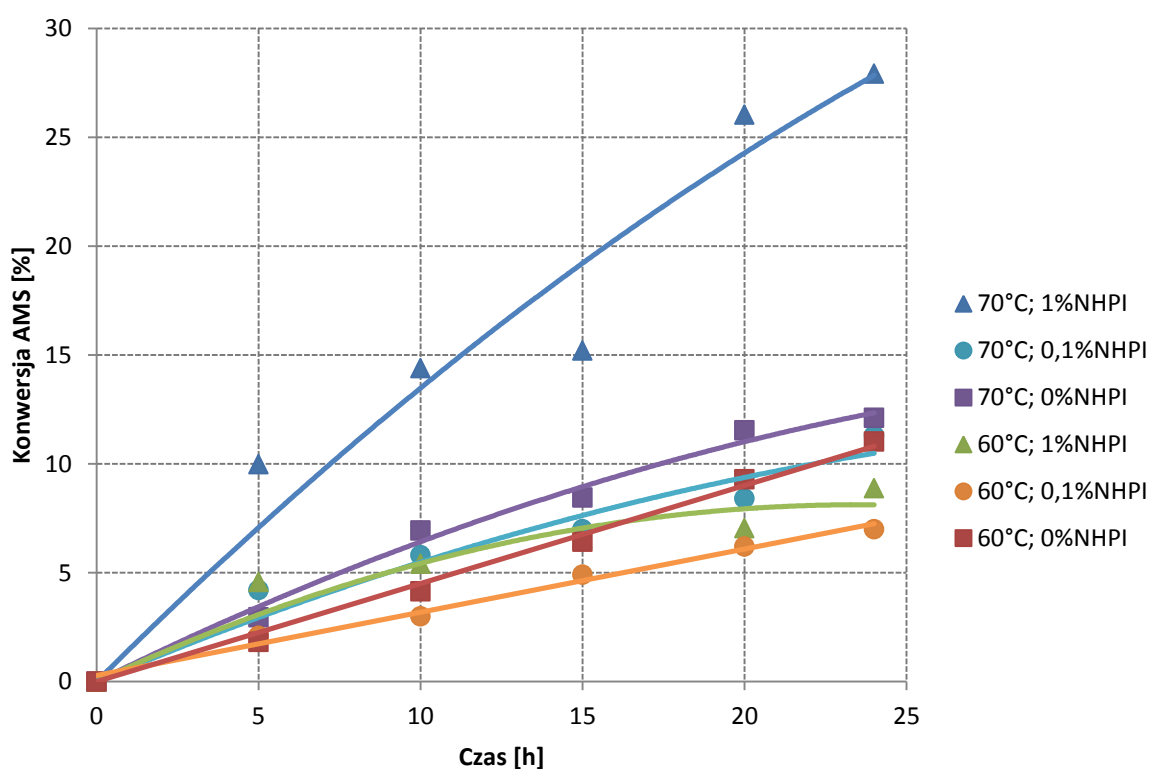
Stwierdzono, że proces bezkatalityczny przebiega z małą szybkością. Po 24 godzinach uzyskano konwersję AMS około 12% i 11%, odpowiednio w 70°C i 60°C. Dodatek NHPI na poziomie 0,1% mol zwiększa selektywność AcPh zarówno w reakcji prowadzonej w 70°C, jak i w 60°C, jednakże w znikomym stopniu wpływa na konwersję surowca. Dalsze zwiększanie ilości NHPI (do 1% mol) spowodowało ponad dwukrotny wzrost konwersji AMS w reakcji prowadzonej w 70°C, ale towarzyszył temu spadek selektywności acetofenonu. Natomiast w 60°C odnotowano znikomy

wzrost konwersji AMS oraz obniżenie selektywności AcPh co może być związane z mniejszą rozpuszczalnością NHPI w niższej temperaturze. Zaobserwowano, iż w 70°C NHPI uległ rozpuszczeniu po około 3 h reakcji (konwersja około 4%), natomiast w 60°C dopiero po około 7 h reakcji (konwersja około 3%).

Tabela 3.20. Wpływ NHPI na utleniające rozszczepienie AMS za pomocą O₂ bez rozpuszczalnika.

Nr	Temp. [°C]	NHPI [%mol]	Konwersja AMS [%]	Selektywność AcPh [%]	Wydajność AcPh [%]	Selektywność epoksydu [%]
1	70	0	12	59	7	37
2	70	0,1	11	68	8	29
3	70	1	28	42	12	49
4	60	0	11	42	5	49
5	60	0,1	7	70	5	28
6	60	1	9	52	5	44

Warunki: 38,5 mmol AMS; 0÷1% mol NHPI; 0,1 MPa O₂; 750 rpm; 24h.



Wykres 3.28. Zależność konwersji AMS od czasu reakcji utleniającego rozszczepienia AMS za pomocą tlenu bez rozpuszczalnika – wpływ ilości NHPI i temperatury (38,5 mmol AMS; 0÷1% mol NHPI; 0,1 MPa O₂; 750 rpm; 24h).

Nierozpuszczony osad NHPI może być przyczyną terminacji rodników i skracania łańcucha reakcyjnego, co skutkuje bardzo niską konwersją. Podobnie jak w przypadku reakcji w rozpuszczalnikach, tak i w reakcjach bez rozpuszczalnika, selektywności do epoksydu są tym większe im mniejsze są selektywności acetofenonu.

3.5.4 Wpływ jonów metali przejściowych

W kolejnym etapie badań określono wpływ jonów metali przejściowych (takich jak Cu^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+}) na proces utleniania α -metylostyrenu wobec 1% mol NHPI bez rozpuszczalnika. Zastosowano octany lub acetyloacetoniany tych metali. Wyniki zebrano w tabeli 3.21, natomiast przebieg reakcji przedstawiono na wykresie 3.29.

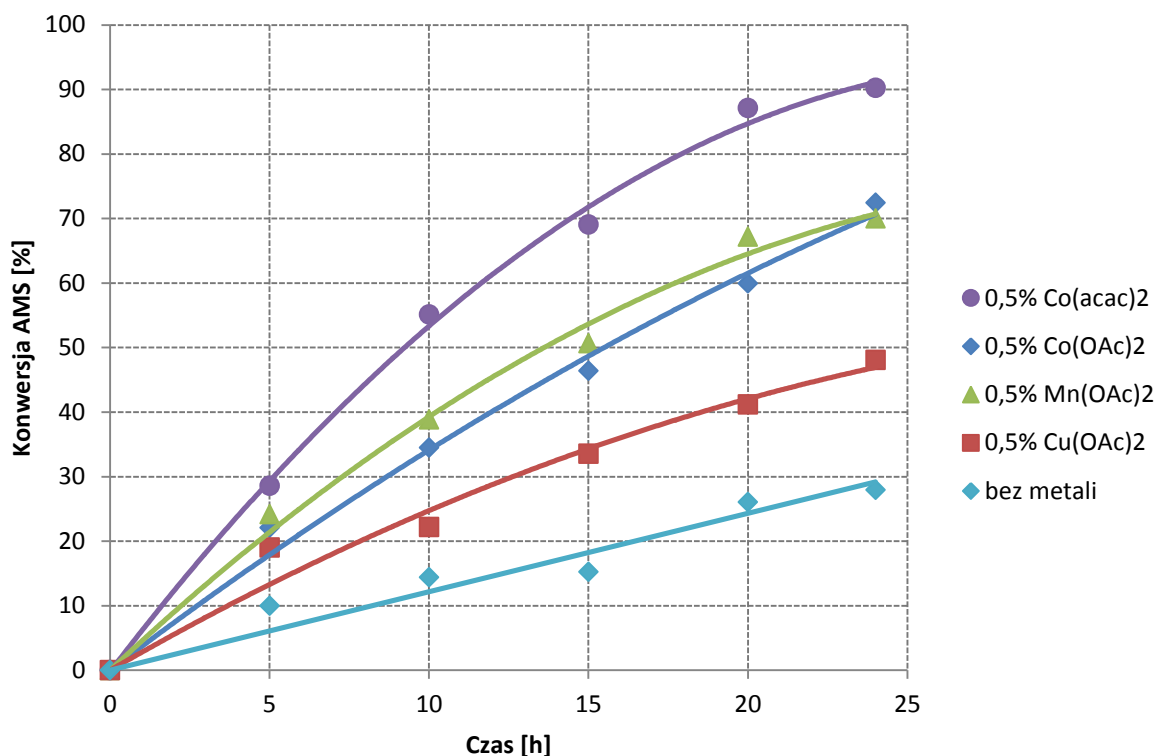
Tabela 3.21. Wpływ jonów metali na utleniające rozszczepienie AMS za pomocą O_2 bez rozpuszczalnika.

Nr	NHPI [%mol]	Związek metalu	M^{2+} [%mol]	Konwersja AMS [%]	Selektywność AcPh [%]	Wydajność AcPh [%]
1	1	-	0	28	42	12
2	0	-	0	12	59	7
3	0	$\text{Co}(\text{acac})_2$	0,5	75	43	32
4	1	$\text{Co}(\text{OAc})_2$	0,5	72	64	46
5	1	$\text{Cu}(\text{OAc})_2$	0,5	48	65	31
6	1	$\text{Mn}(\text{OAc})_2$	0,5	70	72	50
7	1	$\text{Co}(\text{acac})_2$	0,5	90	50	45
8	1	$\text{Co}(\text{acac})_2$	0,1	76	49	37
9	1	$\text{Co}(\text{acac})_2$	0,05	68	57	39

Warunki: 38,5 mmol AMS; 0÷1% mol NHPI; 0÷0,5% mol M^{2+} ; 0,1 MPa O_2 ; 750 rpm; 70°C; 24h (OAc = octan; acac = acetyloacetonian).

Stwierdzono, że wprowadzenie jonów kobaltu, miedzi lub manganu (nawet w ilości 0,05% mol) znacznie przyspiesza reakcję utleniania α -metylostyrenu. Konwersja substratu jest wielokrotnie większa niż w reakcji bezkatalitycznej oraz nawet 2÷3 krotnie większa niż w reakcji katalizowanej samym NHPI. Spośród zastosowanych octanów największą konwersję AMS uzyskano w reakcji z $\text{Co}(\text{OAc})_2$ natomiast największą selektywność AcPh w reakcji z $\text{Mn}(\text{OAc})_2$. Jeszcze większą konwersję uzyskano gdy wprowadzono do mieszaniny reakcyjnej acetyloacetonian kobaltu, wówczas stopień przereagowania AMS osiągnął aż 90%. Zmniejszenie ilości $\text{Co}(\text{acac})_2$ lub wyeliminowanie z

układu NHPI skutkowało obniżeniem konwersji AMS, oraz niewielkimi zmianami selektywności AcPh.



Wykres 3.29. Zależność konwersji AMS od czasu reakcji utleniającego rozszczepienia AMS za pomocą tlenu bez rozpuszczalnika – wpływ jonów metali (38,5 mmol AMS; 1% mol NHPI; 0,5% mol M^{2+} ; 0,1 MPa O_2 ; 750 rpm; 70°C; 24h (OAc = octan; acac = acetyloacetonian)).

3.5.5 Wpływ inicjatora azowego

W ramach pracy, zbadano wpływ dodatku 0,1% mol AIBN (2,2'-azobis(izobutyronitrylu)) na przebieg reakcji utleniającego rozszczepienia α -metylostyrenu w 70°C. W reakcjach utleniania katalizowanych przez NHPI stosuje się inicjatory, aby przyspieszyć generowanie rodników PINO z NHPI. Inicjatory dobiera się w zależności od temperatury procesu. Czas połowicznego rozpadu AIBN w 70°C wynosi 4,5 h [100]. Uzyskane wyniki zebrano w tabeli 3.22.

Stwierdzono, że konwersja AMS jest prawie identyczna w reakcji bezkatalitycznej, jak i w reakcji z dodatkiem tylko 0,1% AIBN. Ponadto dodatek AIBN spowodował niekorzystne obniżenie selektywności ketonu. W przypadku reakcji z zastosowaniem NHPI odnotowano znaczny wzrost szybkości reakcji wobec dodatku AIBN, bowiem osiągnięto ponad 2 razy większą konwersję (70%) niż w reakcji z NHPI. Oprócz tego stwierdzono korzystny wzrost selektywności. Gdy zastosowano większą ilość katalizatora (5% mol NHPI) wraz z AIBN odnotowano niższą konwersję AMS, jak i selektywność AcPh co może być spowodowane obecnością osadu NHPI, który nie uległ całkowitemu rozpuszczeniu w mieszaninie reakcyjnej. Osad ten może być przyczyną terminacji rodników.

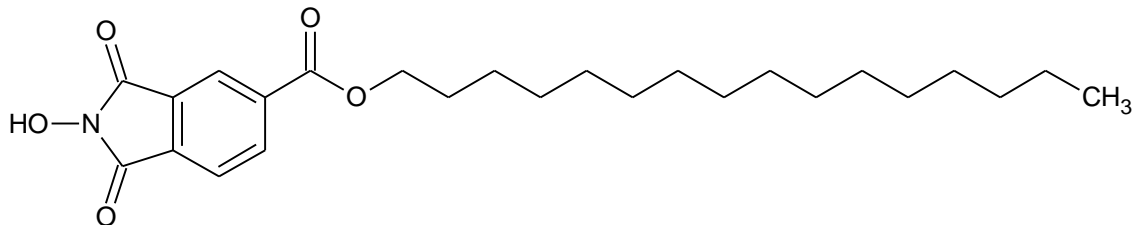
Tabela 3.22. Wpływ AIBN na utleniające rozszczepienie AMS za pomocą O₂ bez rozpuszczalnika.

Nr	NHPI [%mol]	AIBN [%mol]	Konwersja AMS [%]	Selektywność AcPh [%]	Wydajność AcPh [%]
1	0	0	12	59	7
2	0	0,1	11	46	5
3	1	0	28	42	12
4	1	0,1	70	54	38
5	5	0,1	58	40	23

Warunki: 38,5 mmol AMS; 0÷5% mol NHPI; 0÷0,1% mol AIBN; 0,1 MPa O₂; 750 rpm; 70°C; 24h.

3.5.6 Wpływ lipofilowej pochodnej NHPI

W celu zwiększenia rozpuszczalności NHPI w AMS zsyntezowano lipofilową pochodną NHPI z heksadecylowym łańcuchem tj. C16-NHPI (rysunek 3.12). Takie lipofilowe pochodne NHPI zostały już wykorzystane [101] w reakcjach utleniania węglowodorów nasyconych bez rozpuszczalnika, wówczas uzyskano większe wydajności pożądaných produktów niż wobec NHPI.



Rysunek 3.12. Lipofilowa pochodna C16-NHPI (4-heksadekanoksykarbonylo-*N*-hydroksyftalimid).

Następnie przeprowadzono badania reakcji utleniającego rozszczepienia α -metylostyrenu bez rozpuszczalnika wobec C16-NHPI. Uzyskane rezultaty zebrano w tabeli 3.23.

Tabela 3.23. Wpływ C16-NHPI na utleniające rozszczepienie AMS za pomocą O₂ bez rozpuszczalnika.

Nr	Katalizator	Konwersja AMS [%]	Selektywność AcPh [%]	Wydajność AcPh [%]
1 ^a	NHPI	28	42	12
2 ^b	C16-NHPI	51	42	21

Warunki: 1% mol katalizatora; 0,1 MPa O₂; 750 rpm; 24h; 70°C; ^a38,5 mmol AMS; ^b 19,25 mmol AMS (C16-NHPI = 4-heksadekanoksykarbonylo-*N*-hydroksyftalimid).

Estrowa lipofilowa pochodna NHPI zgodnie z oczekiwaniami rozpuściła się już w pierwszej godzinie trwania reakcji (NHPI uległ rozpuszczeniu po 3 h). W reakcji utleniania AMS wobec 1% mol C16-NHPI uzyskano acetofenon z niemal dwukrotnie większą wydajnością niż wobec 1% mol NHPI. Selektowność obu procesów była taka sama i wynosiła 42%.

3.5.7 Wpływ dodatku acetofenonu jako rozpuszczalnika

W trakcie badań zaobserwowano, że NHPI ulega rozpuszczeniu po kilku godzinach prowadzenia procesu. Sugeruje to, że wzrost polarności mieszaniny reakcyjnej w wyniku powstawania polarnych produktów (acetofenon, epoksyd), przyczynia się do wzrostu rozpuszczalności NHPI. Zbadano więc przebieg reakcji utleniania AMS wobec dodatku acetofenonu (AcPh). Zastosowanie AcPh nie komplikuje rozdziału mieszaniny poreakcyjnej. Wyniki zebrano w tabeli 3.24.

Tabela 3.24. Wpływ dodatku AcPh na utleniające rozszczepienie AMS za pomocą O₂.

Nr	NHPI [%mol]	Dodatek AcPh	Konwersja AMS [%]	Selektywność AcPh [%]	Wydajność AcPh [%]
1	1 ^a	Nie	28	42	12
2	0	Tak	20	87	17
3	1	Tak	54	67	36
4	5	Tak	61	52	32
5	10	Tak	66	41	27

Warunki: 23 mmol AMS; 17 mmol AcPh; 0÷10% mol NHPI; 0,1 MPa O₂; 750 rpm; 70°C; 24h; ^a 38,5 mmol AMS.

W obecności dodatku AcPh zaobserwowano szybki zanik osadu NHPI (w ciągu około 10÷20 minut) w mieszaninie reakcyjnej, nawet jeśli zastosowano 5% mol NHPI. Stwierdzono, że wzrost ilości NHPI powoduje wzrost konwersji AMS jednakże wpływa niekorzystnie na selektywność pożądanego produktu reakcji rozszczepienia wiązania C=C tj. acetofenonu.

3.5.8 Wpływ przepływu tlenu

W warunkach przemysłowych reakcje utleniania są często prowadzone w reaktorach przepływowych, do których tlen jest dostarczany w sposób ciągły (barbotaż). W ramach pracy zbadano utlenianie AMS w podłużnym reaktorze wyposażonym w barbotkę (rysunek 5.4). Reakcje prowadzono wobec 1% mol NHPI, 0,1% mol AIBN przez 10 h w temperaturze 70°C. Stwierdzono, że zarówno konwersja AMS (60%) jak i selektywność AcPh (78%) są większe w procesie prowadzonym w reaktorze z przepływem tlenu (2,5 L/h O₂) niż w procesie prowadzonym w atmosferze czystego O₂

w tych samych warunkach, gdzie uzyskano odpowiednio 49% konwersji i 47% selektywności. Związane jest to prawdopodobnie z lepszym kontaktem tlenu z surowcem.

W początkowym etapie utleniania obserwowano kryształki NHPI na barbotce co utrudniało przepływ tlenu. Stwierdzono również polimeryzację formaldehydu (produktu ubocznego) w chłodnicy zwrotnej zamontowanej na wylocie z reaktora. W przypadku zwiększenia skali może to powodować istotny problem. Rozwiązaniem może być dodatek AcPh do surowca w celu przyspieszenia rozpuszczania NHPI.

3.5.9 Wpływ soli alkiloamoniowej

W celu zwiększenia rozpuszczalności NHPI w AMS można wprowadzić do mieszaniny reakcyjnej substancje zdolne do wytworzenia bardziej lipofilowych kompleksów z NHPI. W niniejszych badaniach jako tego typu dodatek zastosowano sole alkiloamoniowe różniące się długością łańcuchów węglowodorowych oraz rodzajem anionu (DMDOAB - bromek dimetyloheptadecyloamoniowy, TBAHS – wodorosiarczan tetrabutylamoniowy, CPS - wodorosiarczan/siarczan heksadecylopirydyniowy, TBAB - bromek tetrabutylamoniowy, TBAA - octan tetrabutylamoniowy, CPC - chlorek heksadecylopirydyniowy, MTOAC - chlorek metylotrioctylamoniowy). W badaniach określono wpływ układu katalitycznego złożonego z 1% mol NHPI i 10 mmol/L (0,125% mol) soli alkiloamoniowej na przebieg utleniającego rozszczepienia AMS do acetofenonu (AcPh) jako produktu głównego. Wyniki zebrano w tabeli 3.25, natomiast przebieg reakcji przedstawiono na wykresie 3.30.

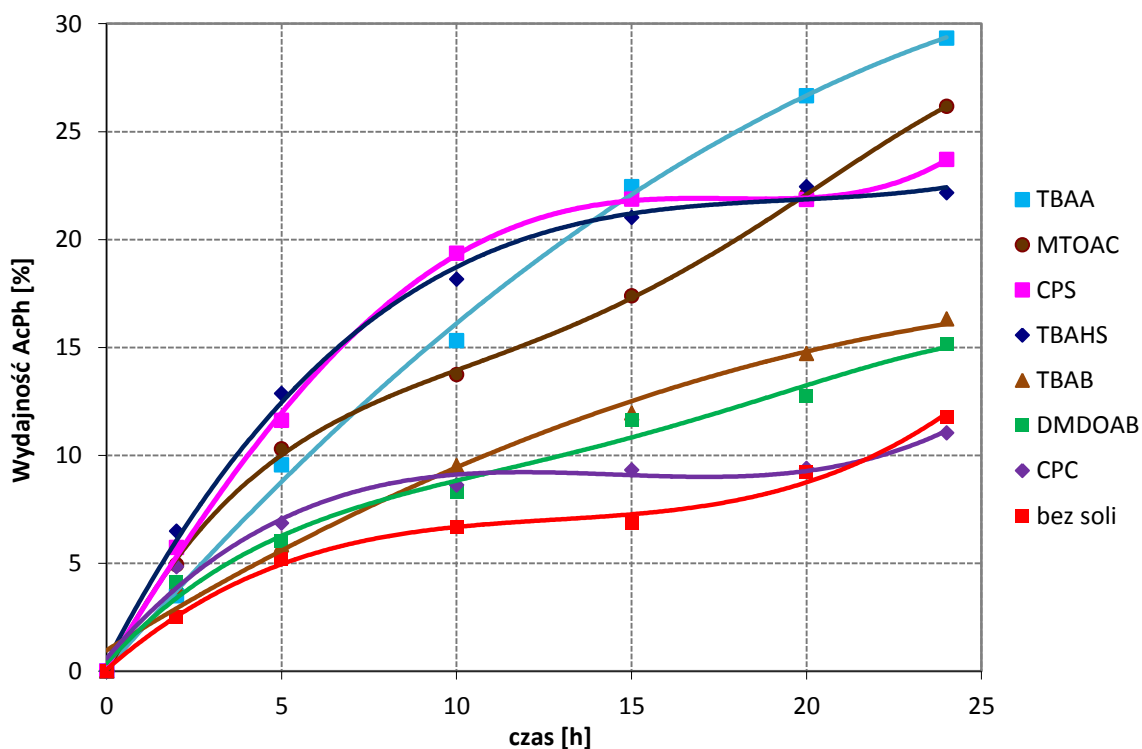
Tabela 3.25. Wpływ rodzaju soli amoniowej na utleniające rozszczepienie AMS za pomocą O₂.

Nr	Sól amoniowa	Sól amoniowa [mM]	NHPI [%mol]	Konwersja AMS [%]	Selektywność AcPh [%]	Wydajność AcPh [%]
1	-	0	1	28	42	12
2	TBAB	10	1	30	55	17
3	TBAA	10	1	52	56	29
4	TBAHS	10	1	55	40	22
5	CPC	10	1	38	29	11
6	CPS	10	1	49	48	24
7	MTOAC	10	1	37	71	26
8	DMDOAB	10	1	44	34	15

Warunki: 38,5 mmol AMS; 1% mol NHPI; 10 mM (mmol/L) soli amoniowej; 0,1 MPa O₂; 750 rpm; 70°C; 24h.

W reakcjach prowadzonych wobec NHPI wraz z solą alkiloamoniową uzyskano większe konwersje AMS oraz większe wydajności AcPh (z wyjątkiem reakcji z CPC) niż w przypadku zastosowania samego NHPI. Rezultaty wskazują, że zarówno kation jak i anion soli alkiloamoniowej odgrywają kluczową rolę w działaniu NHPI. Porównując reakcje przeprowadzone wobec tego samego kationu alkiloamoniowego, ale różniące się towarzyszącym anionem można stwierdzić iż konwersja AMS jest wyższa w przypadku gdy użyto octan lub siarczan/wodorosiarczan niż w przypadku chlorków lub bromków. Uzyskane rezultaty mogą być powiązane z zasadowością tych anionów (bądź kwasowością związków powstających w wyniku ich protonowania). Kwasowość wzrasta w szeregu $\text{HOAc} < \text{HSO}_4^- < \text{H}_2\text{SO}_4 < \text{HCl} < \text{HBr}$. Z pośród tych związków kwas octowy (HOAc) ma największą wartość pKa (około 4,7) i jest ona najbardziej zbliżona do pKa *N*-hydroksyftalimidu (około 7) [102].

Porównując reakcje przeprowadzone wobec bromków, różniących się długością łańcucha węglowodorowego w kationie alkiloamoniowym można stwierdzić iż konwersja AMS jest wyższa gdy użyto soli bardziej lipofilowej (o dłuższych łańcuchach).



Wykres 3.30. Zależność wydajności AcPh od czasu reakcji utleniającego rozszczepienia AMS za pomocą tlenu – wpływ rodzaju soli amoniowej (38,5 mmol AMS; 1% mol NHPI; 10 mM (mmol/L) soli amoniowej; 0,1 MPa O₂; 750 rpm; 70°C; 24h).

3.5.10 Wpływ ilości soli alkiloamoniowej

Biorąc pod uwagę uzyskane wysokie selektywności i wydajności AcPh wobec TBAA oraz MTOAC w dalszych badaniach określono wpływ ilości TBAA lub MTOAC w zakresie od 5 do 80

mmol/L (tj. od około 0,06% mol do około 1% mol) na proces utleniania AMS. Reakcje prowadzono każdorazowo wraz z 1% mol NHPI w 70°C. Wyniki zebrano w tabeli 3.26.

Tabela 3.26. Wpływ ilości soli amoniowej na utleniające rozszczepienie AMS za pomocą O₂.

Nr	Sól amoniowa	Sól amoniowa [mM]	Konwersja AMS [%]	Selektywność AcPh [%]	Wydajność AcPh [%]
1	TBAA	5	67	41	27
2	MTOAC	5	49	52	25
3	TBAA	10	52	56	29
4	MTOAC	10	37	71	26
5	TBAA	40	48	42	20
6	MTOAC	40	28	26	7
7	TBAA	80	22	16	4
8	MTOAC	80	19	20	4

Warunki: 38,5 mmol AMS; 1% mol NHPI; 5÷80 mM (mmol/L) soli amoniowej; 0,1 MPa O₂; 750 rpm; 70°C; 24h.

Wzrost stężenia zarówno TBAA jak i MTOAC wpływa niekorzystnie na uzyskiwane konwersje AMS, natomiast selektywności i wydajności AcPh osiągają maksimum dla stężenia około 10 mmol/L TBAA lub MTOAC. Przypuszczano iż najkorzystniejszy będzie stosunek molowy NHPI:sól alkiloamoniowa bliski 1:1 co odpowiada 80 mmol/L soli alkiloamoniowej jednak uzyskane wyniki są sprzeczne z tymi oczekiwaniami. Negatywny wpływ na proces wolnorodnikowego utleniania przy relatywnie dużych stężeniach soli alkiloamoniowych odnotowano także wcześniej [103] w reakcjach utleniania innych węglowodorów. Prawdopodobnie efekt ten związany jest ze zmianą kształtu tworzących się micel, a to niekorzystnie wpływa na dostępność cząsteczek katalizatora.

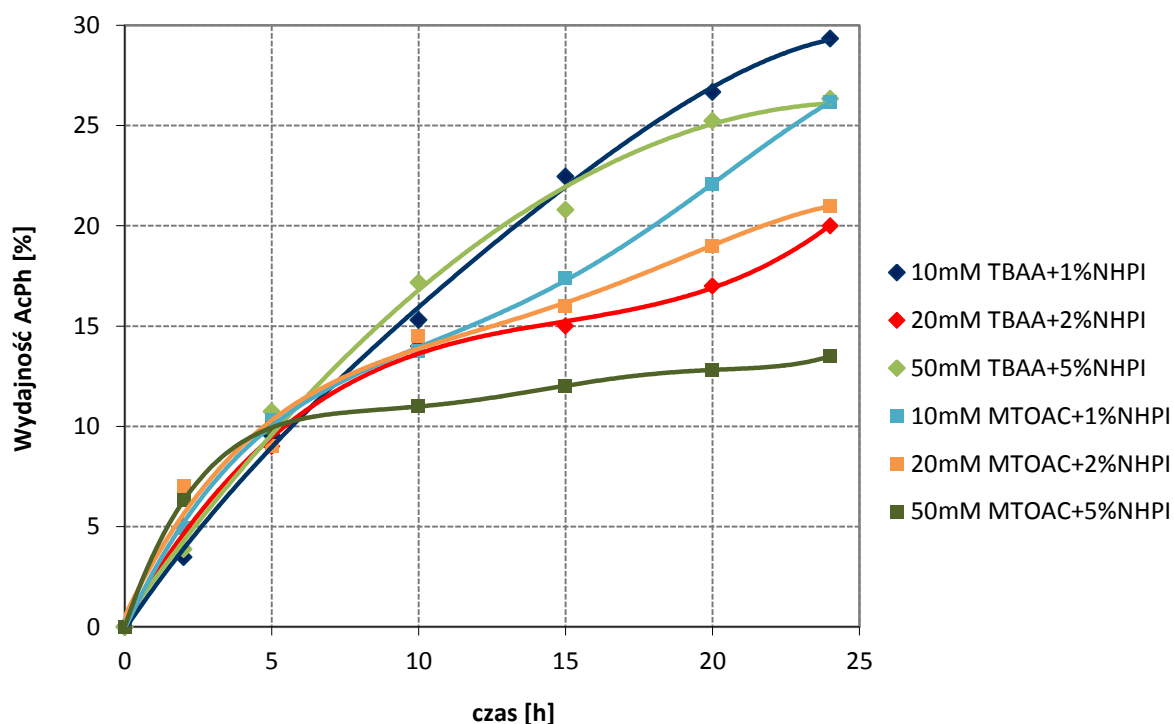
3.5.11 Wpływ ilości NHPI w obecności soli alkiloamoniowych

Ilości NHPI jako katalizatora procesów utleniania stosowane w literaturze dochodzą do 20% mol [104]. Aczkolwiek są to procesy prowadzone w dużym rozcieńczeniu polarnym rozpuszczalnikiem. W kolejnym etapie badań niniejszej pracy określono wpływ ilości NHPI dla niższych stężeń tj. w zakresie 1÷5% mol oraz stosunku molowego NHPI:sól alkiloamoniowa (od 8 do 16) na proces utleniania α -metylostyrenu w 70°C bez rozpuszczalnika. Wyniki zebrano w tabeli 3.27, natomiast przebieg reakcji pokazano na wykresie 3.31.

Tabela 3.27. Wpływ stosunku NHPI/sól amoniowa na utleniające rozszczepienie AMS za pomocą O₂.

Nr	Sól amoniowa	Sól amoniowa [mM]	NHPI [%mol/mM]	Konwersja AMS [%]	Selektywność AcPh [%]	Wydajność AcPh [%]
1	TBAA	10	1/80	52	56	29
2	MTOAC	10	1/80	37	71	26
3	TBAA	10	2/160	48	38	18
4	MTOAC	10	2/160	46	59	27
5	TBAA	20	2/160	51	39	20
6	MTOAC	20	2/160	45	46	21
7	TBAA	50	5/400	54	49	26
8	MTOAC	50	5/400	52	24	12

Warunki: 38,5 mmol AMS; 1÷5% mol NHPI; 10÷50 mM (mmol/L) soli amoniowej; 0,1 MPa O₂; 750 rpm; 70°C; 24h.



Wykres 3.31. Zależność wydajności AcPh od czasu reakcji utleniającego rozszczepienia AMS za pomocą tlenu – wpływ ilości NHPI (38,5 mmol AMS; 1÷5% mol NHPI; 10÷50 mM (mmol/L) soli amoniowej; 0,1 MPa O₂; 750 rpm; 70°C; 24h).

Stwierdzono, że zwiększenie ilości NHPI oraz soli alkiloamoniowej przy zachowanym stosunku molowym 8:1 powoduje wzrost konwersji AMS w przypadku, gdy solą alkiloamoniową jest

MTOAC, natomiast niewielkie zmiany konwersji olefiny, gdy jest nią TBAA. Selektywność i wydajność AcPh ma tendencje spadkowe, gdy zwiększa się ilość MTOAC. Zwiększenie stosunku molowego NHPI:sól alkiloamoniowa z 8:1 do 16:1 okazuje się być niekorzystne gdyż ogólnie powoduje spadek konwersji AMS a także selektywności i wydajności AcPh.

3.5.12 Wpływ temperatury wobec soli alkiloamoniowych i NHPI

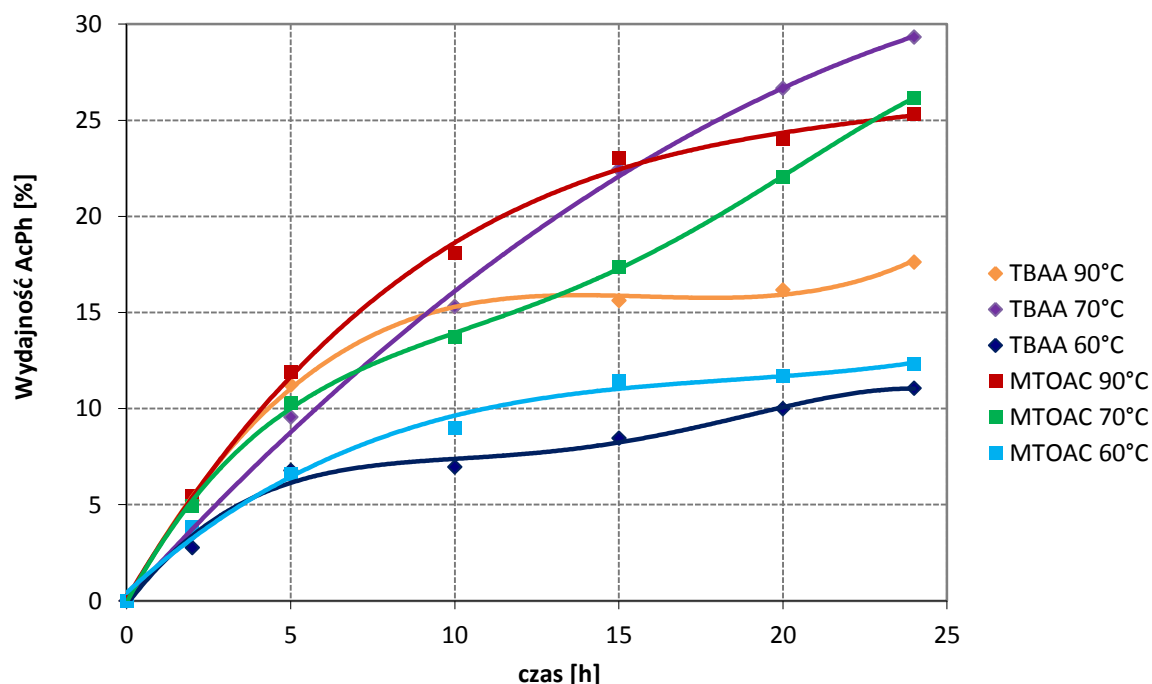
Temperatura procesu ma kluczowy wpływ na kinetykę reakcji utleniania, ale także wpływa istotnie na rozpuszczalność NHPI w szczególności w procesach prowadzonych bez rozpuszczalnika. W kolejnym etapie badań określono wpływ temperatury (w zakresie 60÷90°C) na przebieg reakcji utleniającego rozszczepienia α -metylostyrenu bez rozpuszczalnika wobec 1% mol NHPI oraz 10 mmol/L MTOAC lub TBAA. Uzyskane wyniki zebrano w tabeli 3.28, natomiast przebieg reakcji pokazano na wykresie 3.32.

Tabela 3.28. Wpływ temperatury na utleniające rozszczepienie AMS za pomocą O₂.

Nr	Sól amoniowa	Temp. [°C]	Konwersja AMS [%]	Selektywność AcPh [%]	Wydajność AcPh [%]
1	TBAA	90	53	33	17
2	MTOAC	90	65	39	25
3	TBAA	70	52	56	29
4	MTOAC	70	37	71	26
5	TBAA	60	47	24	11
6	MTOAC	60	18	69	12

Warunki: 38,5 mmol AMS; 1% mol NHPI; 10 mM (mmol/L) soli amoniowej; 0,1 MPa O₂; 750 rpm; 60÷90°C; 24h.

Badania wykazały, że konwersja AMS jest tym większa im wyższa temperatura co może sugerować szybszy przebieg procesu utleniania AMS w wyższych temperaturach, jednakże największą selektywność oraz wydajność acetofenonu uzyskano w 70°C. Mimo niskich selektywności AcPh na chromatogramach obserwowano jedynie niewielkie piki tlenu α -metylostyrenu, aldehydu 2-fenylopropionowego oraz innych niezidentyfikowanych produktów ubocznych. Prawdopodobnie wyższa temperatura (90°C) sprzyja powstawaniu produktów o dużych masach cząsteczkowych np. polinadtlenków, które nie pojawiają się na chromatogramach.



Wykres 3.32. Zależność wydajności AcPh od czasu reakcji utleniającego rozszczepienia AMS za pomocą tlenu – wpływ temperatury (38,5 mmol AMS; 1% mol NHPI; 10 mM (mmol/L) soli amoniowej; 0,1 MPa O₂; 750 rpm; 60÷90°C; 24h).

3.6 Utlenianie związków nienasyconych tlenem bez rozpuszczalnika

3.6.1 Utlenianie wobec NHPI oraz inicjatora azowego lub jonów kobaltu

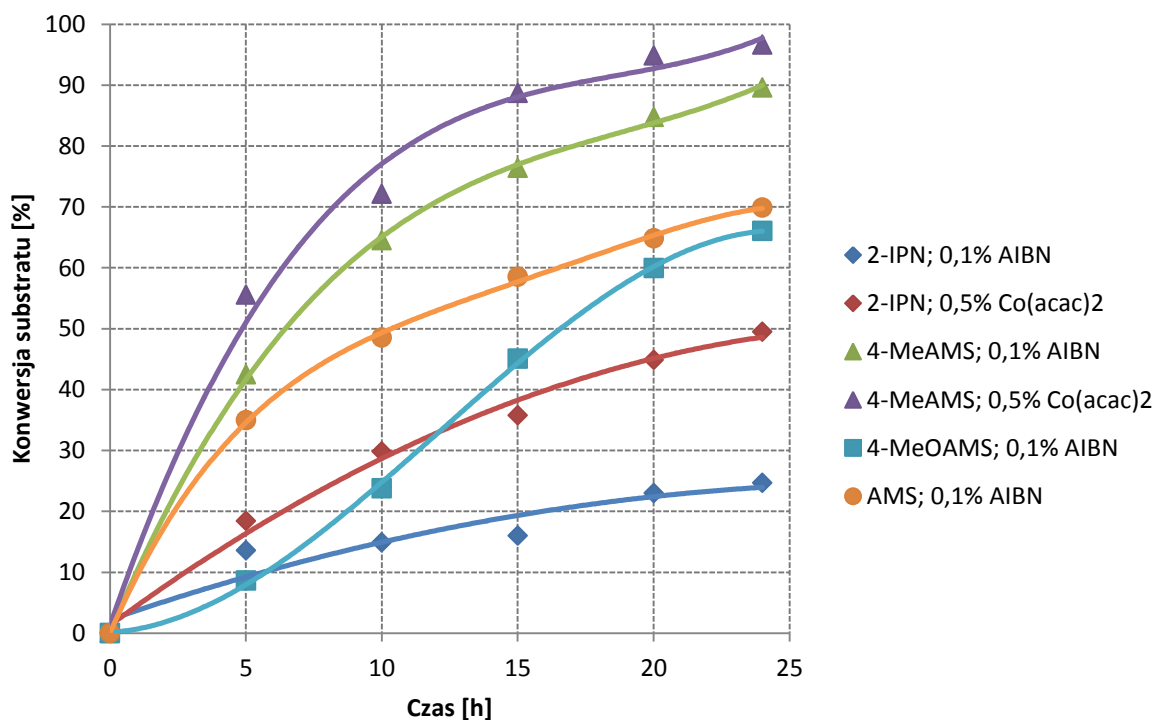
W wybranych warunkach (1% mol NHPI, 0,1% mol AIBN lub 0,5% mol Co(acac)₂, 70°C) przeprowadzono badania utleniającego rozszczepienia różnych związków aromatycznych z grupą izopropenylową. Przeprowadzono reakcje utleniania 2-izopropenylonaftalenu (2-IPN), 4-metylo- α -metylostyrenu (4-MeAMS), 4-metoksy- α -metylostyrenu (izopropenylolanizolu, 4-MeOAMS) oraz 4-fluoro- α -metylostyrenu (4-FAMS). Zbadano również utlenianie związków niearomatycznych takich jak cykloheksen i 1-dodeken. Uzyskane rezultaty przedstawiono w tabeli 3.29, natomiast zmiany konwersji przedstawiono na wykresie 3.33.

Z danych zebranych w tabeli wynika, iż w reakcjach utleniającego rozszczepienia wiązań C=C tlenem wobec NHPI prowadzonych z dodatkiem 0,1% mol AIBN największą konwersję otrzymano dla 4-metylo- α -metylostyrenu (4MeAMS) najmniejszą zaś dla 2-izopropenylonaftalenu (2-IPN). Porównując reakcje prowadzone z dodatkiem 0,5% mol Co²⁺ również stwierdzono największą konwersję 4-metylo- α -metylostyrenu (4MeAMS) oraz najmniejszą 2-izopropenylonaftalenu (2-IPN). Prawdopodobnie jest to spowodowane mniejszą polarnością produktów utleniania 2-IPN w porównaniu do acetofenonu, jak i 4-metyloacetofenonu co wpływa na rozpuszczalność NHPI.

Tabela 3.29. Utleniające rozszczepienie różnych związków nienasyconych za pomocą O₂.

Nr	Substrat	Co(acac) ₂ [%mol]	AIBN [%mol]	Konwersja substratu[%]	Selektywność ketonu [%]	Wydajność ketonu [%]
1	AMS	0	0,1	70	54	38
2	AMS	0,5	0	90	50	45
3	2-IPN	0	0,1	25	60	15
4	2-IPN	0,5	0	49	42	21
5	4-MeAMS	0	0,1	90	75	68
6	4-MeAMS	0,5	0	97	49	48
7	4-MeOAMS	0	0,1	66	29	19
8	4-FAMS	0	0,1	84	47	39
9	cykloheksen	0	0,1	25	0 ^a	0
10	1-dodeken	0	0,1	<1	0	0

Warunki: 38,5 mmol AMS lub 24 mmol 2-IPN lub 14 mmol 4-MeAMS lub 14 mmol 4-MeOAMS lub 4-FAMS; 1% mol NHPI; 0,1 MPa O₂; 750 rpm; 70°C; 24h. ^a Zidentyfikowano: Cykloheks-2-en-1-ol (5%), cykloheks-2-en-1-on (3%) i tlenek cykloheksenu (1%).



Wykres 3.33. Zależność konwersji substratu od czasu reakcji utleniającego rozszczepienia różnych związków izopropenyloaromatycznych za pomocą tlenu (38,5 mmol AMS lub 24 mmol 2-IPN lub 14 mmol 4-MeAMS lub 14 mmol 4-MeOAMS; 1% mol NHPI; 0,1 MPa O₂; 750 rpm; 70°C; 24h).

Próby utleniania alkenów niearomatycznych, takich jak cykloheksen i 1-dodeken tlenem w obecności układu katalitycznego NHPI/AIBN nie doprowadziły do rozszczepienia wiązań podwójnych C=C. W przypadku 1-dodekenu powstały tylko śladowe ilości dodekenolu. Gdy utlenianiu poddano cykloheksen doprowadziło to do oderwania alilowych atomów wodoru i powstania cykloheks-2-en-1-olu i cykloheks-2-en-1-onu. Innymi zidentyfikowanymi produktami były tlenek cykloheksenu i tylko śladowe ilości dialdehydu adypinowego. Rezultaty wskazują, że obecność pierścienia aromatycznego w pozycji winylowej jest konieczna do efektywnego rozszczepienia wiązań C=C tlenem. Wynika to ze zwiększenia gęstości elektronowej wiązania C=C przez pierścień aromatyczny. Wyniki uzyskane dla 1-dodekenu wskazują na brak możliwości utleniającego rozszczepienia olefin C₃₀₊ wobec układu O₂/NHPI.

3.6.2 Utlenianie wobec soli alkiloamoniowych

W tym etapie badań zastosowano jako substraty różne związki aromatyczne z grupą izopropenylową. Przeprowadzono reakcje utleniającego rozszczepienia α -metylostyrenu (AMS), 2-izopropenylonaftalenu (2-IPN), 4-metylo- α -metylostyrenu (4-MeAMS) w 70°C bez rozpuszczalnika w obecności 1% mol NHPI oraz 10 mmol/L MTOAC lub TBAA. Uzyskane rezultaty przedstawiono w tabeli 3.30.

Tabela 3.30. Utleniające rozszczepienie olefin izopropenylaromatycznych za pomocą O₂.

Nr	Substrat	Sól amoniowa	Konwersja olefiny [%]	Selektywność ketonu [%]	Wydajność ketonu [%]
1	AMS	TBAA	52	56	29
2	AMS	MTOAC	37	71	26
3	4-MeAMS	TBAA	49	54	26
4	2-IPN	TBAA	18	12	2

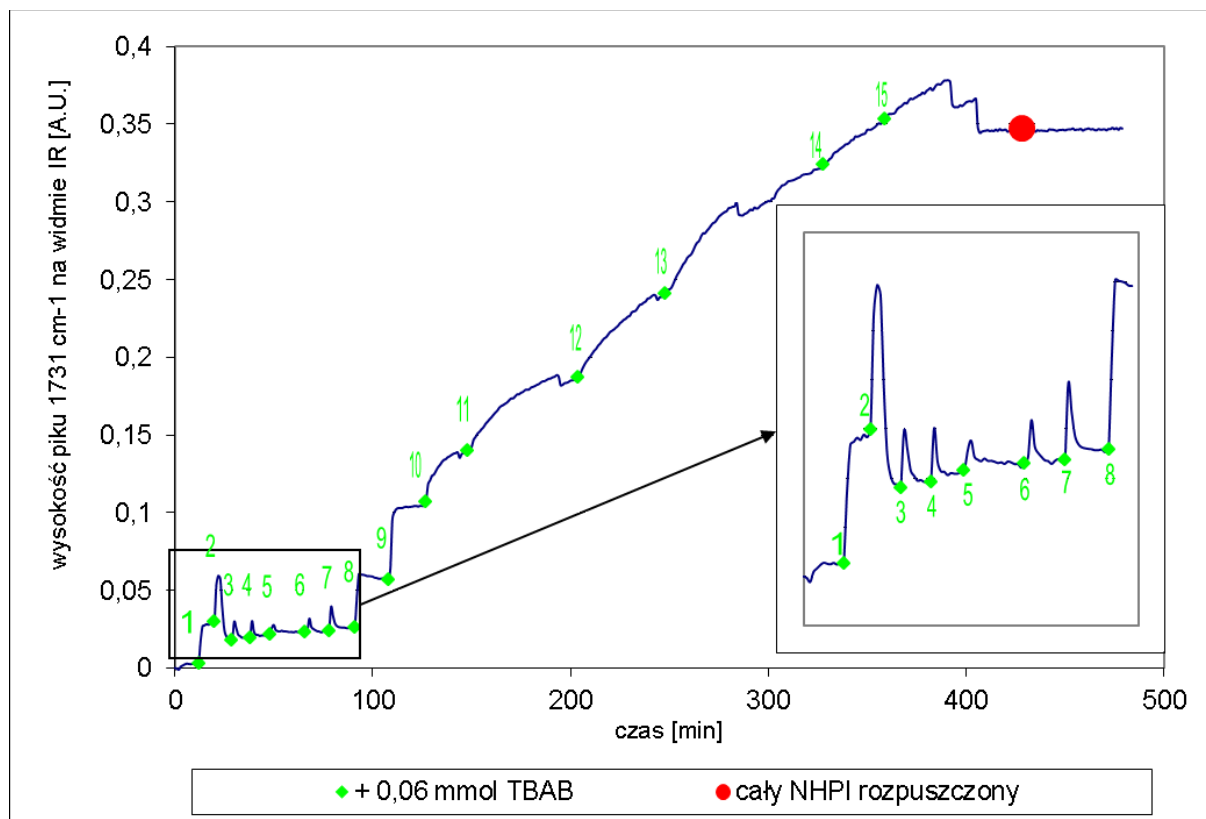
Warunki: 38,5 mmol AMS lub 14 mmol 4-MeAMS lub 24 mmol 2-IPN; 1% mol NHPI; 10 mM (mmol/L) soli amoniowej; 0,1 MPa O₂; 750 rpm; 70°C; 24h. (4-MeAMS = 4-metylo- α -metylostyren, 2-IPN = 2-izopropenylonaftalen).

W wyniku utleniającego rozszczepienia 4-MeAMS powstaje 4-metyloacetofenon natomiast z 2-IPN powstaje 2-acetonafton. Z uzyskanych rezultatów wynika, że największe konwersje olefiny, selektywności i co za tym idzie wydajności odpowiedniego ketonu uzyskano w przypadku utleniania AMS. Parametry te są mniejsze w przypadku utleniania 4-MeAMS oraz znacznie mniejsze w przypadku 2-IPN. Ten ostatni uległ utleniającemu rozszczepieniu w znikomym stopniu. Na podstawie tych rezultatów można przypuszczać, iż cząsteczki AMS wzbogacone w dodatkowe grupy alkilowe (jak np. grupa CH₃) oraz α -olefiny aryłowe z większą liczbą pierścieni aromatycznych są mniej

podatne na utleniające rozszczepienie katalizowane przez układ NHPI + TBAA. Prawdopodobnie jest to związane z ich mniejszą polarnością w porównaniu do AMS.

3.7 Badania oddziaływania pomiędzy NHPI a solami alkiloamoniowymi

W badaniach bez rozpuszczalnika zaobserwowano, że NHPI ulega rozpuszczeniu po kilku godzinach od rozpoczęcia procesu. Prawdopodobnie wzrost rozpuszczalności NHPI następuje w wyniku wzrostu polarności mieszaniny reakcyjnej w związku z powstawaniem polarnych produktów (acetofenon, tlenek α -metylostyrenu) lub w wyniku oddziaływania z dodaną solą alkiloamoniową. W niniejszej pracy zbadano rozpuszczalność NHPI w niepolarnym środowisku w obecności TBAB. Zastosowano metodę spektroskopii w podczerwieni oraz benzen jako rozpuszczalnik (widmo IR benzenu posiada niewiele pików). Sondę ATR spektrometru FT-IR zanurzono w zawieszynie NHPI w benzenie w temperaturze pokojowej, a następnie dodawano porcjami TBAB. W trakcie eksperymentu mierzono wysokość pików grup karbonylowych ($C=O$; 1731 cm^{-1}) NHPI na kolejnych widmach IR rejestrowanych co 1 minutę. Po wprowadzeniu około 80% mol TBAB (względem NHPI) wysokość pików grup karbonylowych znacząco wzrosła. Przezroczysty roztwór rzeczywisty uzyskano po wprowadzeniu około 150% mol TBAB (względem NHPI) uzyskując około 2% (wagowo) roztwór NHPI w benzenie w temperaturze pokojowej (wykres 3.34).



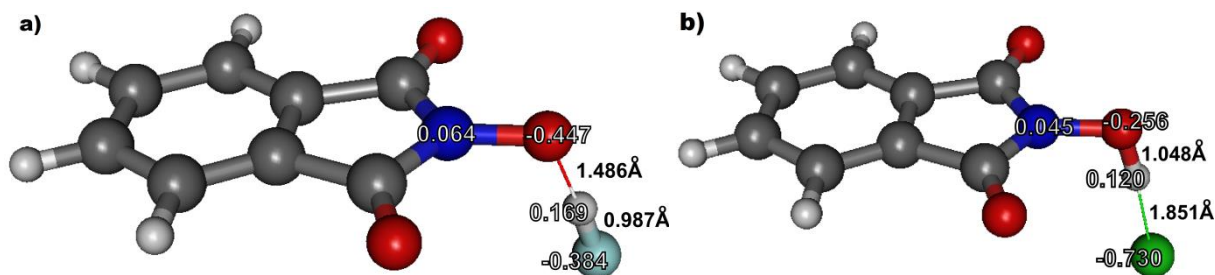
Wykres 3.34. Wysokość pików grup karbonylowych NHPI w zależności od ilości wprowadzonego TBAB do zawiesziny NHPI w benzenie (pomiary wykonane za pomocą sondy ATR spektrometru FTIR).

Uzyskane rezultaty wskazują iż mieszanina NHPI z TBAB rozpuszcza się znacznie lepiej w niepolarnym węglowodorze niż sam NHPI. Sugeruje to występowanie oddziaływań pomiędzy NHPI a solą alkiloamoniową podobnych do tych znanych z katalizy przeniesienia fazowego (PTC).

Taha oraz Sasson [89] badali oddziaływania pomiędzy NHPI a solami alkiloamoniowymi za pomocą spektroskopii UV i zaproponowali powstawanie kompleksu w wyniku oddziaływania (o charakterze wiązania wodorowego) pomiędzy grupą hydroksylową cząsteczki NHPI a anionem soli alkiloamoniowej (rysunek 2.22).

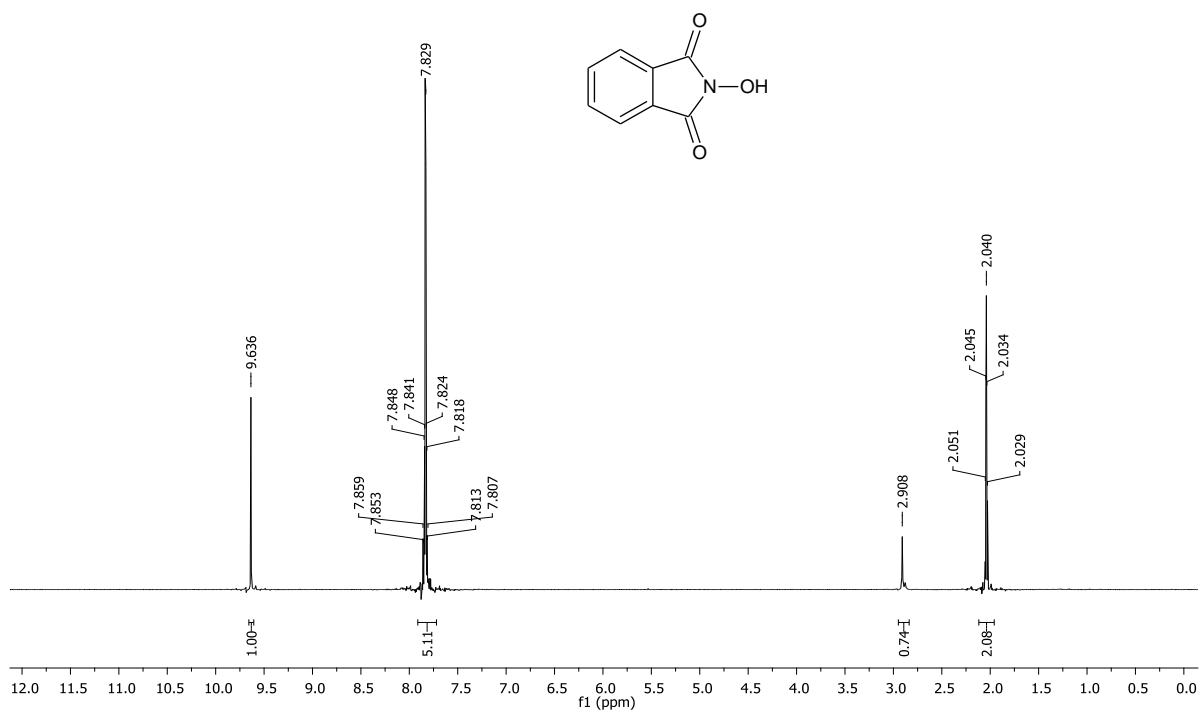
W niniejszej pracy rozszerzono te badania stosując spektroskopię NMR. Przygotowano mieszaniny NHPI z TBAB lub TBAF (fluorkiem tetrabutylamoniowym) w stosunku molowym 1:1 w acetonie-d₆ lub benzenie-d₆ i wykonano widma (wykresy 3.35, 3.36, 3.37). Na podstawie spektroskopii ¹H NMR stwierdzono zmiany w przesunięciu chemicznym dla protonu z grupy NOH cząsteczki NHPI w obecności soli alkiloamoniowej. Przesunięcie chemiczne dla protonu grupy NOH w mieszaninie NHPI-TBAB jest o około 1 ppm większe niż te zarejestrowane dla czystego NHPI (9,636 ppm). Stwierdzono także, że przesunięcie chemiczne w niewielkim stopniu zależy od stosunku ilościowego NHPI do TBAB. W przypadku mieszaniny NHPI-TBAF pik protonu grupy NOH nie został zarejestrowany na widmie ¹H NMR w zakresie 1÷14 ppm. Rezultat taki odnotowano zarówno stosując jako rozpuszczalnik aceton-d₆ jak i benzen-d₆.

Dodatkowo zastosowano spektroskopię ¹⁹F NMR aby zbadać przesunięcie chemiczne dla jonu F⁻ w mieszaninie NHPI-TBAF. Na widmie stwierdzono obecność pików o przesunięciu chemicznym -144 ppm charakterystycznego dla Bu₄N⁺ FHF⁻. Uzyskane rezultaty potwierdzają wcześniejsze badania wykonane przez Taha i Sassona oraz sugerują nie tylko powstawanie kompleksu NHPI-sól alkiloamoniowa ale także możliwość odrywania protonu od cząsteczek NHPI prowadzące do powstawania anionu PINO. Tworzenie anionu PINO jest jednak niekorzystne gdyż w przeciwieństwie do rodnika PINO nie katalizuje on reakcji rodnikowych. Siła oddziaływania pomiędzy NHPI a solą alkiloamoniową oraz zdolność do odrywania protonu z grupy NOH zależy od rodzaju (zasadowości, elektroujemności) anionu. Wskazują na to również wyniki obliczeń chemii kwantowej (DFT) wykonanych dla struktur NHPI z różnymi anionami (rysunek 3.13). Im mniejsza odległość atomów tym silniejsze oddziaływanie.



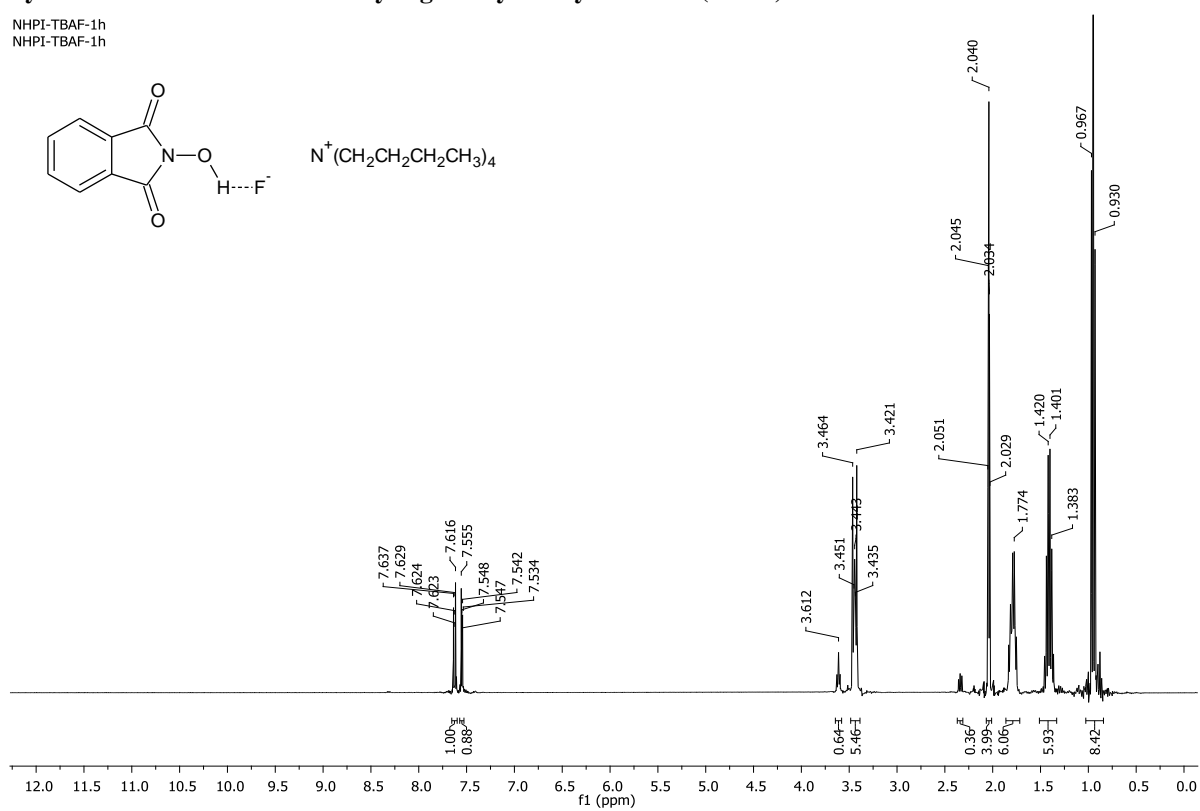
Rysunek 3.13. Struktury kompleksów powstające w wyniku oddziaływania NHPI z jonem a) F⁻ i b) Cl⁻ obliczone za pomocą programu GAMESS (DFT B3LYP 6-31+G). Na atomach zaznaczono ładunki elektryczne.**

NHPI-1h
NHPI-1h

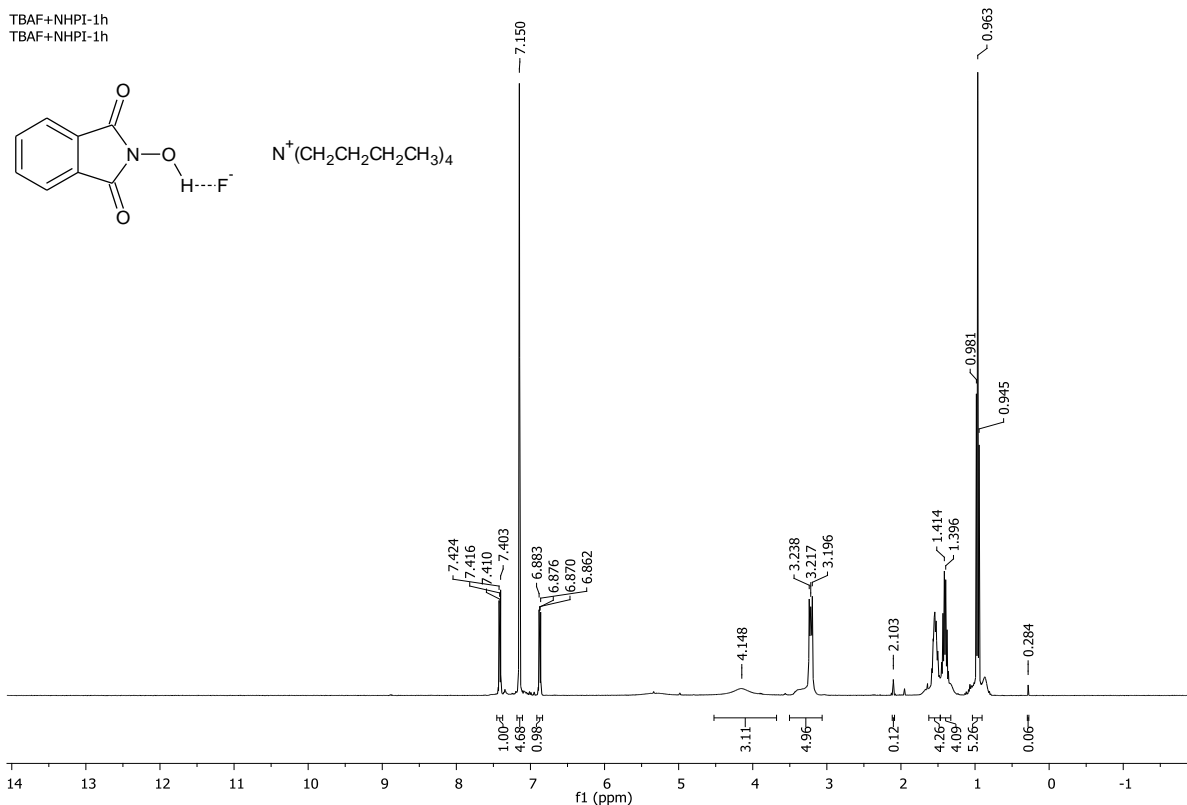


Wykres 3.35. Widmo ^1H NMR czystego *N*-hydroksyftalimidu (NHPI) w acetonie- d_6 .

NHPI-TBAF-1h
NHPI-TBAF-1h



Wykres 3.36. Widmo ^1H NMR mieszaniny TBAF-NHPI w acetonie- d_6 .

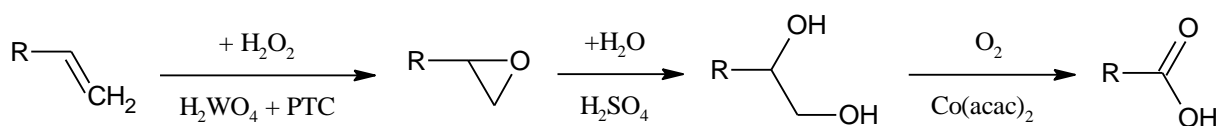


Wykres 3.37. Widmo 1H NMR mieszaniny TBAF-NHPI w benzenie- d_6 .

3.8 Utlenianie olefin C30+ za pomocą H_2O_2 i O_2

Stechiometria reakcji utleniającego rozszczepienia olefin nadtlakiem wodoru wobec katalizatora wolframowego wymaga zastosowania co najmniej 4 moli H_2O_2 na 1 mol olefiny. Jednakże nadtlak wodoru jest niezbędny przede wszystkim w pierwszy etapie tj. w reakcji epoksydacji, w ilości 1 mol H_2O_2 na 1 mol olefiny. Dane literaturowe [54] dotyczące utleniającego rozszczepienia nienasyconych kwasów tłuszczowych wskazują na możliwość zastąpienia części H_2O_2 tańszym tlenem w kolejnych etapach (tj. reakcji utleniającego rozszczepienia dioli). Autorzy tej publikacji zaproponowali sole kobaltu wraz z *N*-hydroksyftalimidem (NHPI) w roli katalizatorów utleniania za pomocą O_2 .

W ramach tej pracy podjęto próby utleniania olefin C30+ za pomocą H_2O_2 i O_2 z wykorzystaniem kwasu wolframowego, siarkowego, acetyloacetonianu kobaltu(II) i NHPI (rysunek 3.14). Warunki reakcji dobrano w oparciu o wyniki badań utleniania olefin C30+ oraz literaturę [54].



Rysunek 3.14. Utlenianie olefin nadtlakiem wodoru a następnie tlenem.

Najpierw przeprowadzono utlenianie olefin C30+ z 2 ekwiwalentami H₂O₂ wobec H₂WO₄ oraz CTMAPTS w celu uzyskania epoksydów. Następnie przeprowadzono hydrolizę epoksydów do dioli wycylnalnych katalizowaną przez H₂SO₄. Powstały produkt poddano przemywaniu i suszeniu. Wyszuszony produkt charakteryzuje się LK = 19 mgKOH/g oraz LZ = 39 mgKOH/g (produkt nie przemywany: LK = 20 mgKOH/g). Produkt hydrolizy (wyszuszony) poddano dalszemu utlenianiu za pomocą tlenu (0,1 lub 0,5 MPa) w reaktorze ciśnieniowym wobec Co(acac)₂ i lub NHPI. Wyniki przedstawiono w tabeli 3.31.

Tabela 3.31. Utlenianie produktu hydrolizy za pomocą tlenu.

Nr	Co(acac) ₂ [%]	NHPI [%]	O ₂ [MPa]	LK [mgKOH/g]	LZ [mgKOH/g]	Barwa produktu
1	1	0	0,1	46	73	szara/zielona
2	1	0	0,5	57	96	różowa/czerwona
3	1	1,4	0,5	69	104	żółta/brązowa
4 ^a	0	1,4	0,5	38	61	biała

Warunki: 100°C; 1000 rpm; 5 h; ^a 0,1% ACHN.

We wszystkich czterech reakcjach stwierdzono wzrost LK oraz LZ po reakcji z tlenem. Największy w reakcji katalizowanej przez Co²⁺ wraz z NHPI.

Wyniki tych badań wskazują na możliwość zastąpienia części nadtlenu wodoru tańszym tlenem w procesie utleniania olefin C30+ do kwasów karboksylowych. Aczkolwiek aby utlenianie tlenem zachodziło efektywnie wymagane jest stosowania dodatkowych katalizatorów (jony Co²⁺) co wpływa niekorzystnie na barwę produktu i wymaga dodatkowych etapów oczyszczania.

4 Podsumowanie i wnioski

Utleniające rozszczepienie wyższych α -olefin może znaleźć zastosowanie do otrzymywania wyższych kwasów karboksylowych, które są wykorzystywane m.in. do produkcji środków powierzchniowo-czynnych, kosmetyków, klejów, smarów, plastyfikatorów, wosków oraz polimerów.

W niniejszej pracy określono możliwość otrzymania produktu o charakterze polarnych wosków zawierających głównie długołańcuchowe (C30+) kwasy karboksylowe oraz estry tych kwasów, z długołańcuchowych olefin terminalnych (α -olefin C30+) w reakcjach utleniającego rozszczepienia wiązań podwójnych C=C. Procesem tym wykazała zainteresowanie firma Keim-Additec Surface GmbH produkująca woski.

Badania wstępne wykonano wykorzystując jako substancję modelową 1-dodeken i wykazano, że najkorzystniej jest stosować jako utleniacz nadtlenuk wodoru (roztwór 50%), a jako katalizator układ złożony z H_2WO_4 , H_3PO_4 oraz soli alkiloamoniowej (w roli PTC). Wyższe konwersje i wydajności kwasu undekanowego uzyskano wobec soli alkiloamoniowej, w której kationy posiadają co najmniej jeden długi łańcuch węglowodorowy (np. *p*-toluenosulfonian cetylotrimetyloamoniowy - CTMAPTS). Badania wpływu temperatury w zakresie 70÷90°C dowiodły, że w wyższej temperaturze utlenianie przebiega szybciej aczkolwiek selektywność procesu jest mniejsza a niepożądany rozkład H_2O_2 intensywniejszy. Najwyższą wydajność kwasu undekanowego (około 90%) uzyskano stosując 3% mol H_2WO_4 , 3% mol CTMAPTS wraz z silnym mieszaniem mechanicznym.

Proces utleniania α -olefin C30+ (Chevron-Philips) jest trudniejszy w realizacji ze względu na temperatury topnienia surowca i powstających produktów. Wymaga to stosowania temperatur procesu powyżej 85°C, w procesach bez rozpuszczalnika. Dodatkowo w warunkach bez rozpuszczalnika mieszanina reakcyjna osiąga stosunkowo duże lepkości. W badaniach utleniania α -olefin C30+ nadtlenukiem wodoru potwierdzono, że korzystne jest zastosowanie katalizatora złożonego z H_2WO_4 , H_3PO_4 oraz soli alkiloamoniowej, w której kationy posiadają co najmniej jeden długi łańcuch węglowodorowy. Najwyższe LK (75 mgKOH/g) uzyskano stosując CTMAPTS jako PTC. Udowodniono również konieczność stosowania bezhalogenowych katalizatorów przeniesienia międzyfazowego (PTC) w celu uniknięcia niepożądanego rozkładu H_2O_2 . Dzięki temu aktywna postać katalizatora może być otrzymywana *in situ* z odpowiedniego PTC, H_2WO_4 , H_3PO_4 oraz H_2O_2 .

W oparciu o uzyskane wyniki opracowano laboratoryjną metodę produkcji wosków, które zawierają głównie długołańcuchowe kwasy karboksylowe C30+ oraz ich estry z alkoholami C30+. Produkt charakteryzuje się liczbą kwasową około 75 mgKOH/g, liczbą zmydlania około 90 mgKOH/g, temperaturą topnienia w zakresie 83÷86°C, lepkością dynamiczną 10,4 mPa·s (w 120°C) oraz zawartością wolframu poniżej 400 ppm. Jako surowiec do tego procesu wykorzystano mieszaninę długołańcuchowych α -olefin posiadających ponad 30 atomów węgla (C30+). W procesie tym

wykorzystano jako utleniacz przyjazny środowisku nadtlenek wodoru (korzystnie jako roztwór wodny 50% lub 30% w ilościach 5 moli na 1 mol wiązań C=C). Jako katalizatory zastosowano niedrogi oraz łatwo dostępny kwas wolframowy (1,5%), CTMAPTS (2,5%) wraz z powszechnym kwasem mineralnym tj. ortofosforowym (korzystnie 17 μmol H_3PO_4 na 1 g α -olefin). Reakcję utleniania najlepiej jest prowadzić 10 h w 90°C. Opracowano dogodną metodę oczyszczania produktu utleniania olefin C30+ (opartą na prostych operacjach tj. sedymentacji, filtracji, krystalizacji). Operacje te pozwalają na usunięcie większości wolframu (< 500 ppm). Głębsze oczyszczanie z wolframu może być dokonane za pomocą metod adsorpcyjnych np. na aktywnym Al_2O_3 (< 400 ppm).

Badania w kalorymetrze reakcyjnym wyposażonym w czujnik przepływu ciepła pokazały iż proces jest silnie egzotermiczny, natomiast większość ciepła powstaje podczas dozowania H_2O_2 . Zatem ciepło generowane w jednostce czasu może być kontrolowane poprzez odpowiednią szybkość dozowania H_2O_2 . Reaktor wymaga efektywnego chłodzenia, jednak podczas badań obserwowano krzepnięcie mieszaniny reakcyjnej gdy temperatura płaszcza była zbyt niska. Jest to bardzo niekorzystne gdyż mocno ogranicza wymianę ciepła między reaktorem a płaszczem. Rozwiązaniem problemu może być stosowanie rozcieńczalników węglowodorowych lub układ dwóch mieszadeł. Wprowadzenie inertnego rozcieńczalnika węglowodorowego (łatwego do oddestylowania) obniża temperaturę krzepnięcia mieszaniny reakcyjnej, jednakże spowalnia reakcję i wymaga stosowania dodatkowej operacji oczyszczania. Bardziej opłacalne w eksploatacji wydaje się być stosowanie dwóch mieszadeł tj. dużego mieszadła kotwicowego (ramkowego) wolnoobrotowego do poruszania całością mieszaniny reakcyjnej oraz małego mieszadła szybkoobrotowego do homogenizacji mieszaniny reakcyjnej.

Badania wykazały, że możliwe jest także analogiczne utleniające rozszczepienie (za pomocą 50% H_2O_2 wobec H_2WO_4 , H_3PO_4 i PTC) olefin zawartych w tzw. mikrowosku polietylenowym (MWPE) czyli produkcie termicznego rozkładu poużytkowych polimerów (polietylenu). Jednakże rozdział mieszaniny reakcyjnej zawierającej głównie kwasy karboksylowe C6÷C20 oraz wyższe alkanany wymagałby opracowania odpowiedniej metody w zależności od zastosowań.

W ramach pracy przeprowadzono badania reakcji utleniającego rozszczepienia olefin tlenem wykorzystując jako związek modelowy α -metylostyren. Tlen jest pożądanym utleniaczem w procesach przemysłowych ze względów ekonomicznych i sozologicznych. Po raz pierwszy wykazano możliwość przeprowadzenia tego procesu z wykorzystaniem NHPI bez dodatku polarnych rozpuszczalników. Stwierdzono, że wówczas korzystne jest prowadzenie reakcji w 70°C wobec 1% mol NHPI, wobec dodatku AIBN, związku metalu przejściowego lub soli alkiloamoniowej.

W niniejszych badaniach odnotowano znacznie większą konwersję AMS w reakcji utleniania wobec NHPI oraz AIBN niż w reakcji utleniania wobec tylko NHPI. Prawdopodobnie AIBN przyspiesza generowanie rodnika PINO z NHPI a tym samym zwiększa szybkość reakcji.

W obecności jonów Co^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} oraz NHPI uzyskano wyższe konwersje AMS niż wobec samego NHPI lub samej soli kobaltu(II). Prawdopodobnie jest to również związane z przyspieszeniem generowania rodników PINO, które przyspieszają utlenianie.

Zastosowanie układu katalitycznego złożonego z NHPI i odpowiedniej soli alkiloamoniowej umożliwia uzyskanie większych konwersji α -olefiny i selektywności ketonu (produktu rozszczepienia wiązania $\text{C}=\text{C}$) niż w przypadku zastosowania samego NHPI. Pozytywny efekt katalityczny uzyskano stosując jedynie niewielkie ilości soli alkiloamoniowej (mołowo kilkanaście razy mniejszej niż NHPI). Aktywność katalityczna układu NHPI + sól alkiloamoniowa istotnie zależy od rodzaju kationu amoniowego oraz anionu. Najkorzystniejsza jest sól zawierająca kation z długimi łańcuchami węglowodorowymi oraz anionem X^- dla którego kwasowość HX jest zbliżona do NHPI.

Sole alkiloamoniowe tworzą z NHPI kompleksy o większej rozpuszczalności w środowisku niepolarnym niż sam NHPI. Z badań wynika, że oddziaływanie te ma charakter wiązania wodorowego pomiędzy anionem soli a atomem H grupy NOH w cząsteczce NHPI. Siła oddziaływania zależy od rodzaju anionu i jeśli anion jest dostatecznie silną zasadą może doprowadzić do oderwania protonu z NHPI tworząc anion PINO co nie jest korzystne.

Zastosowanie produktu utleniania (tj. acetofenonu) w roli rozpuszczalnika pozwoliło na szybkie rozpuszczenie 10% mol NHPI i uzyskanie wyższej konwersji AMS oraz selektywności AcPh niż w innych reakcjach z tą ilością NHPI.

W procesach bez rozpuszczalnika wzrost temperatury skutkuje większą konwersją AMS oraz selektywnością do acetofenonu. Zwiększenie ilości NHPI powoduje zwiększenie stopnia przereagowania AMS, jednak niekorzystnie zmniejsza selektywność reakcji do acetofenonu. Zastosowanie lipofilowej pochodnej C16-NHPI umożliwiło zwiększenie konwersji AMS z 28% do 51% (przy tej samej selektywności do acetofenonu) dzięki bardzo dobrej rozpuszczalności w AMS.

W procesach prowadzonych w obecności soli alkiloamoniowych i NHPI wzrost temperatury skutkuje większą szybkością reakcji i większą konwersją AMS, jednakże selektywność produktu rozszczepienia wiązania $\text{C}=\text{C}$ ulega zmniejszeniu prawdopodobnie na rzecz polinadtlenków lub innych wielkocząsteczkowych związków.

Zastosowanie opracowanej metody w reakcjach utleniającego rozszczepienia tlenem wobec NHPI olefin alifatycznych (1-dodeken, cykloheksen) nie dało oczekiwanych rezultatów, ponieważ uzyskano śladowe ilości produktów rozszczepienia wiązania $\text{C}=\text{C}$. Metoda ta nie może być więc stosowana do rozszczepienia wiązań $\text{C}=\text{C}$ w α -olefinach C30+.

Korzystnym pod względem ekonomicznym może okazać się zaproponowane w pracy rozwiązanie, w którym utleniające rozszczepienie α -olefin C30+ prowadzi się dwuetapową metodą (nadtlenkiem wodoru a następnie tlenem).

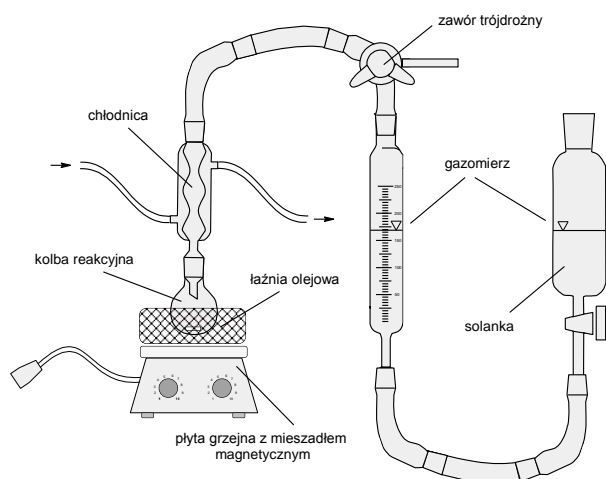
5 Część eksperymentalna

5.1 Utlenianie 1-dodekenu związkami nadtlenowymi

Nadtlenkiem wodoru w kolbie o pojemności 25 ml:

Reakcje utleniania 1-dodekenu prowadzono w kolbie okrągłodennej o pojemności 25 ml zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne oraz chłodnicę zwrotną. W kolbie umieszczono: 1-dodeken (30 mmol; 6,7 ml; 5,05 g), H_2WO_4 (3% mol; 0,9 mmol; 0,22 g), sól alkiloamoniową (3% mol; 0,9 mmol); H_3PO_4 (0,5 ml; 0,5 M), H_2O_2 (r-r 50%; 120 mmol; 6,8 ml; 8,16 g) oraz difenyl jako wzorzec wewnętrzny GC. Zawartość kolby mieszano (1400 rpm) w 70°C przez 800 minut. Podczas reakcji pobierano próbki i określano ich skład za pomocą GC.

Reakcje utleniania 1-dodekenu prowadzono w kolbie okrągłodennej o pojemności 25 ml lub 50 ml zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną (połączoną z biuretą gazometryczną) i mieszadło magnetyczne (rysunek 5.1). W kolbie umieszczono 1-dodeken (30 mmol), katalizator wolframowy (3% mol W), katalizator PTC (3% mol), kwas ortofosforowy (0÷1 mmol) oraz bifenyl jako wzorzec wewnętrzny. Następnie ostrożnie wprowadzono nadtlenek wodoru (60÷180 mmol o stężeniu 30÷60% H_2O_2). Zawartość kolby mieszano (1400 rpm) w temperaturze $70\div 90^\circ\text{C}$ (łaźnia glicerynowa). Wydzielający się gaz zebrano w celu określenia jego ilości. W określonych odstępach czasu pobierano próbki (do analizy na GC).



Rysunek 5.1. Aparatura wykorzystana do utleniania olefin z H_2O_2 z pomiarem wydzielonego gazu.

Wodoronadtlenkiem *t*-butylu:

Stosując aparaturę reakcyjną jak na rysunku 5.1 przeprowadzono utlenianie z wykorzystaniem wodoronadtlenku *t*-butylu (TBHP). W tym przypadku w kolbie umieszczono 1-dodeken (4 mmol),

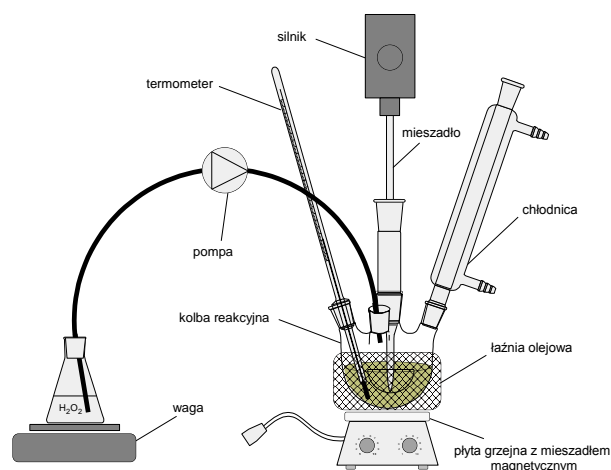
InCl_3 (20% mol), wodę (10 ml), difenyl jako wzorzec wewnętrzny oraz TBHP (16 mmol o stężeniu 70%). Reakcję prowadzono w 90°C przez 8 h.

Peroksymonosiarczanem potasu:

Stosując aparaturę reakcyjną jak na rysunku 5.1 przeprowadzono utlenianie z wykorzystaniem $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ (Oxone™) jako utleniacza. W kolbie o pojemności 100 ml umieszczono 1-dodeken (2,6 mmol), kwas 4-jodobenzoesowy (2,6 mmol), Oxone (10,4 mmol), difenyl jako wzorzec wewnętrzny oraz mieszaninę woda/acetonitryl w stosunku objętościowym 1:1 (40 ml). Reakcję prowadzono w 70°C przez 8 h.

Nadtlenkiem wodoru w kolbie o pojemności 250 ml:

Do szklanego reaktora okrągłodennego o pojemności 250 ml zaopatrzonego w mieszadło mechaniczne, termometr oraz chłodnicę zwrotną wprowadzono: 1-dodeken (240 mmol; 54 ml; 40,4 g), H_2WO_4 (7,2 mmol; 1,80 g), CTMAPTS (7,2 mmol; 3,28 g), 1 M H_3PO_4 (0,5 ml) oraz difenyl jako wzorzec wewnętrzny. Następnie ogrzano mieszaninę do 75°C po czym rozpoczęto dozowanie nadtlenku wodoru pompą (1440 mmol; 97,9 g H_2O_2 r-r 50%; z szybkością 0,4 g r-ru/min) mieszając reagenty z szybkością 500 rpm. W wyniku reakcji temperatura w reaktorze wzrosła do 80°C . Po wprowadzeniu docelowej ilości H_2O_2 reakcję kontynuowano utrzymując 80°C , 500 rpm. W trakcie reakcji pobierano próbki, które po rozcieńczeniu CHCl_3 analizowano na GC. Po 14 godzinach reakcję przerwano. Aparaturę przedstawiono na rysunku 5.2.



Rysunek 5.2. Aparatura wykorzystana do utleniania olefin z H_2O_2 w większej skali.

5.2 Utlenianie olefin C30+ nadtlaniem wodoru

Utlenianie olefin C30+

W kolbie okrągłodennej o pojemności 250 ml zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne (z końcówką w kształcie półkola) oraz chłodnicę zwrotną (rysunek 5.2) umieszczono: α -olefiny C30+ (40÷60 g), H_2WO_4 (1,2÷7,2 mmol), PTC (2,0÷7,2 mmol); 1 M H_3PO_4 (0÷2 mmol) lub fosforanową żywicę Dowex 1X8; 1 M H_2SO_4 (0÷4 mmol) oraz opcjonalnie rozcieńczalnik (32 g) (n-heptan lub MCH lub *t*-BuPh). Mieszaninę ogrzano do 75°C w celu stopienia surowca, następnie wprowadzono do kolby nadtlenek wodoru (5÷8 ekw. r-r 50% lub r-r 30%) za pomocą pompy (ok. 0,5 g/min). Po za dozowaniu całej ilości H_2O_2 mieszaninę reakcyjną ogrzewano do zadanej temperatury. Reakcje prowadzono w 80÷100°C, przez 10÷16 h, mieszając z szybkością 300÷600 rpm. Podczas reakcji utleniania pobierano próbki surowego produktu, suszono w 60°C, a następnie oznaczano liczbę kwasową (LK_s). Po zakończeniu reakcji produkt utleniania poddano przemywaniu (w 90°C) wodą destylowaną (500 ml), po ochłodzeniu przesączono, suszono w 60°C, a następnie oznaczano liczbę kwasową (LK) i liczbę zmydlania (LZ) oraz temperaturę topnienia.

Oczyszczanie produktu z wolframu przez sedymentację, dekantację i wytrącanie

Oczyszczanie produktu utleniania z związków wolframu zostało przeprowadzone za pomocą sedymentacji, dekantacji i krystalizacji (wytrącania) z wybranych rozpuszczalników. Do kolby okrągłodennej (250 ml) wprowadzono: 15,0 g suchego produktu utleniania oraz 30÷100 ml rozpuszczalnika. Kolbę zanurzono w łaźni o temperaturze 90°C. Po stopieniu i rozpuszczeniu produktu utleniania (około 15 min) zawartość kolby została wymieszana i pozostawiono w 90°C do sedymentacji na 135 minut. Następnie klarowną ciecz z nad osadu zlano (zdekantowano) do krystalizatora i pozostawiono do krystalizacji (wytrącenia) do następnego dnia. Zawiesinę przesączono i uzyskane ciało stałe suszono do stałej masy (20÷40°C), a następnie oznaczano zawartość wolframu. W celu oczyszczenia produktu utleniania z wykorzystaniem adsorpcji związków wolframu na aktywnym Al_2O_3 gorący roztwór po sedymentacji został przelany (zdekantowany) bezpośrednio na kolumnę adsorpcyjną z płaszczem (90°C) wypełnioną aktywnym Al_2O_3 (wygrzany w 600°C przez 3 h; ziarno < 0,1 mm; warstwa o średnicy 15 mm i długości 160 mm). Roztwór opuszczający kolumnę skierowano do krystalizatora, w którym pozostawiono do krystalizacji (wytrącenia) do następnego dnia. Zawiesinę przesączono i uzyskane ciało stałe suszono do stałej masy (20÷40°C), a następnie oznaczano zawartość wolframu.

Oczyszczanie surowego produktu utleniania przez ekstrakcję

Do około 72 g mieszanin poreakcyjnych (Tabela 3.10) dodano 25 g H₂O, a następnie poddano dwukrotnej ekstrakcji metylocykloheksanem (2 x 70 g MCH) w temperaturze 75°C. Następnie MCH odparowano z uzyskanych ekstraktów na wyparce. Uzyskano stałe białe produkty o charakterze wosku. Dla jednej próbki oznaczono zawartość wolframu.

Odzysk i ponowne wykorzystanie katalizatora wolframowego

Osad katalizatora uzyskany w wyniku oczyszczania produktu utleniania z reakcji Nr 5 (Tabela 3.9) opisaną wyżej metodą (sedymentacji, dekantacji, krystalizacji) połączono z wodnym przesączem pochodzącym z przemywania tego produktu utleniania wodą. Wodę i resztki MCH odparowano na wyparce. Uzyskany osad katalizatora wykorzystano zamiast H₂WO₄ w kolejnej reakcji utleniania olefin C30+ (Tabela 3.9, Nr 6).

Utlenianie olefin C30+ w kalorymtrze reakcyjnym

Pomiary strumienia ciepła reakcji utleniania olefin C30+ przeprowadzono w kalorymtrze reakcyjnym Mettler Toledo (RC1e) o pojemności 500 ml wyposażonym w system pomiarowy RTCal. Do reaktora wprowadzono α -olefiny C30+ (80÷100 g), H₂WO₄ (4,8 lub 5,4 mmol), CTMAPTS (4,4 lub 4,9 mmol); 1 M H₃PO₄ (1,4 lub 1,5 mmol) i ewentualnie rozcieńczalnik (*t*-BuPh: 64 g lub 36 g). Mieszaninę ogrzano do 80°C, następnie rozpoczęto dozowanie nadtlenu wodoru (33 g lub 38 g, r-r 50%) za pomocą pompy (0,4÷1,2 g/min). Reakcję prowadzono w 80÷90°C, przez 6÷8 h, przy mieszaniu 300÷1000 rpm. Temperaturę procesu kontrolował komputer za pomocą oprogramowania iControl. Ciepło procesu zostało obliczone przez numeryczne całkowanie strumienia ciepła po czasie. Pomiary są obarczone błędem rzędu 10%.

Estryfikacja utlenionego produktu metanolem

W reaktorze ze stali nierdzewnej umieszczono 10 g suchego produktu utleniania olefin C30+, 25 ml metanolu oraz 0,1 ml stężonego H₂SO₄. Estryfikację prowadzono w 90°C przez 20 h pod ciśnieniem N₂ (700 kPa). Następnie estryfikowany produkt został przemyty za pomocą metanolu (3 x 20 ml), wysuszony i poddany analizie GC-MS.

5.3 Dwuetapowe utlenianie olefin C30+ nadtlakiem wodoru oraz tlenem

W kolbie okrągłodennej o pojemności 250 ml zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne (z końcówką w kształcie półkola), termometr oraz chłodnicę zwrotną (rysunek 5.2) umieszczono:

α -olefiny C30+ (65,0 g), H_2WO_4 (3,9 mmol), CTMAPTS (3,6 mmol). Mieszaninę ogrzano do 75°C w celu stopienia surowca, następnie wprowadzono do kolby nadtlenuk wodoru (2 ekw. tj. 30,07 g r-r 30% H_2O_2) za pomocą pompy (ok. 0,5 g/min). Po wprowadzeniu całej ilości H_2O_2 mieszaninę reakcyjną ogrzewano do zadanej temperatury. Reakcje prowadzono w 90°C , przez 6 h, mieszając z szybkością 500 rpm. Po 6 h dodano 1 M H_2SO_4 (1 mmol) i kontynuowano reakcję 2 h (w celu hydrolizy epoksydów). Po zakończeniu reakcji produkt utleniania poddano przemywaniu (w 90°C) wodą destylowaną (500 ml), po ochłodzeniu przesączono, suszono w 60°C . Dla uzyskanego produktu oznaczono LK i LZ.

Procesy utleniania z O_2 prowadzono w reaktorze ciśnieniowym firmy Autoclave Engineers Inc. USA (AE), o pojemności 100 ml. Jest on wykonany ze stali Hastelloy C-276 i wyposażony w mieszadło mechaniczne, stalowy płaszcz grzewczy, czujniki temperatury i ciśnienia, zawór wlotowy i wylotowy, chłodnicę zwrotną oraz membranę bezpieczeństwa i butle z tlenem. Parametry reakcji (temperaturę, ciśnienie, szybkość mieszania) kontrolowano za pomocą urządzenia sterującego Sentinel. Do reaktora wprowadzono 15 g produktu utleniania (wobec 2 ekw. H_2O_2) olefin C30+, dodano 0,15 g $\text{Co}(\text{acac})_2$ oraz ewentualnie 0,21 g NHPI. Zawartość reaktora ogrzano do 90°C w celu stopienia wosku. Następnie reaktor uszczelniono i wprowadzono tlen (100 lub 500 kPa). Reakcję prowadzono w 100°C przez 5 h. Obroty mieszadła: 1000 rpm. Dla uzyskanego produktu oznaczono LK i LZ.

5.4 Utlenianie MWPE nadtlenukiem wodoru

W kolbie o pojemności 25 ml:

W kolbie okrągłodennej o pojemności 25 ml zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne oraz chłodnicę zwrotną połączoną z biuretą gazometryczną (rysunek 5.1) umieszczono: MWPE (5,0 g), H_2WO_4 (0,15 g), PTC (0,20 g) oraz 0,5 M H_3PO_4 (0,3 mmol) lub 1 M H_2SO_4 (0,3 mmol). Następnie wprowadzono do kolby nadtlenuk wodoru (100 mmol r-r 50% H_2O_2). Reakcje prowadzono w 70°C , 80°C lub 90°C , przez 9÷16 h, mieszając z szybkością 1400 rpm. Reakcje zakończono gdy nie obserwowano już wydzielania się gazu. Zawartość kolby przelano do rozdzielacza i przemywano wodą destylowaną (4x10 ml). Fazę organiczną poddano analizie tj. oznaczano liczbę kwasową (LK) i liczbę zmydlania (LZ).

W kolbie o pojemności 250 ml:

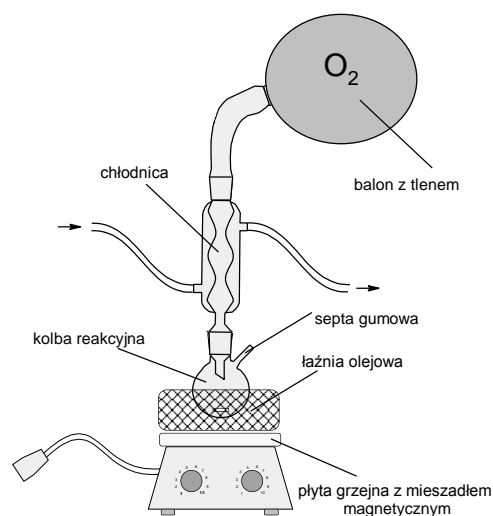
W kolbie okrągłodennej o pojemności 250 ml zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne (z końcówką w kształcie półkola) oraz chłodnicę zwrotną (rysunek 5.2) umieszczono: MWPE (50 g tj. ok. 65 ml), H_2WO_4 (6 mmol; 1,5 g), CTMAPTS (4,4 mmol; 2,0 g) oraz 1 M H_3PO_4 (3 mmol). Mieszaninę ogrzano do 75°C (łaźnia), następnie wprowadzono do kolby nadtlenuk wodoru (6 ekw. tj. 1200 mmol r-r 50% H_2O_2) za pomocą pompy (ok. 0,5 g/min). Podczas dozowania H_2O_2 temperatura

szybko wzrastała co wymusiło usunięcie łaźni grzewczej. Ciepło wydzielone w reakcji ogrzało mieszaninę do 86°C. Po zadozowaniu całej ilości H₂O₂ mieszaninę reakcyjną ogrzewano do 90°C. Reakcje prowadzono w 90°C, przez 9 h, mieszając z szybkością 400 rpm. Po zatrzymaniu reakcji zaobserwowano szybki rozdział na dwie fazy. Z fazy organicznej pobrano próbkę surowego produktu dla której oznaczano liczbę kwasową (LK_s). Z fazy wodnej pobrano próbę w której oznaczono stężenie H₂O₂. Z kolby reakcyjnej usunięto fazę wodną i wprowadzono wodę destylowaną (2x100 g), następnie zamontowano nasadkę destylacyjną z chłodnicą i ogrzano zawartość kolby do wrzenia. Destylację prowadzono w 99°C. Uzyskany destylat składał się z fazy wodnej (g) i organicznej (10,37 g; ok. 15 ml). Destylację przerwano gdy ilość fazy organicznej nie wzrastała. Zawartość kolby przelano do rozdzielacza i usunięto fazę wodną (48,3 g). Resztki wody usuwano przez destylację azeotropową z MCH (74 g). Produkt wysuszono na wyparce rotacyjnej (100°C, 30 hPa). Dla finalnego produktu (ciecz) oznaczano liczbę kwasową (LK) i liczbę zmydlania (LZ). Próbkę (1,25 g) takiego produktu poddano estryfikacji (50°C) metanolem (15 g z 1% wag. H₂SO₄) w celu wykonania analizy GC-MS.

5.5 Utlenianie olefin i innych związków tlenem

Utlenianie AMS w rozpuszczalniku

Reakcje utleniania α -metylostyrenu (AMS) prowadzono w kolbie okrągłodennej o pojemności 25 ml zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną (połączoną z balonem z O₂) i mieszadło magnetyczne (rysunek 5.3). W kolbie umieszczono α -metylostyren (1 mmol; 0,13 ml), NHPI (10÷20% mol względem AMS; 0,1÷0,2 mmol), rozpuszczalnik (5 ml). Następnie przedmuchiwno aparaturę tlenem w celu usunięcia powietrza. Zawartość kolby mieszano (750 rpm) w atmosferze czystego tlenu (0,1 MPa) w 60÷80°C przez 24h.



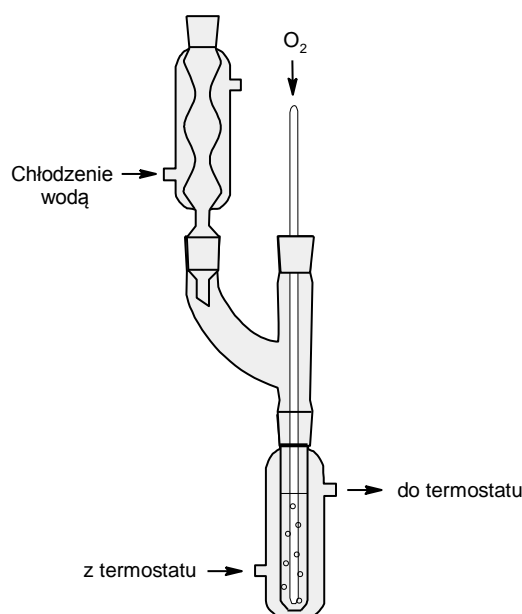
Rysunek 5.3. Aparatura wykorzystana do utleniania olefin z O₂ pod ciśnieniem atmosferycznym.

Utlenianie związków izopropenyloaromatycznych bez rozpuszczalnika

Reakcje utleniania α -metylostyrenu, 2-izopropenylnaftalenu (2-IPN), 4-metoksy- α -metylostyrenu (4MeOAMS) oraz 4-metylo- α -metylostyrenu (4MeAMS) prowadzono w kolbie okrągłodennej o pojemności 25 ml lub 10 ml zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną (połączoną z balonem z czystym O_2) i mieszadło magnetyczne (rysunek 5.3). W kolbie umieszczono substrat izopropenyloaromatyczny (38,5 mmol AMS lub 24 mmol 2-IPN lub 14 mmol 4MeAMS lub 14 mmol 4MeOAMS), NHPI (0÷5% mol względem substratu), AIBN (0÷0,1% mol względem substratu), sól tetraalkiloamonową (0÷80 mM w mieszaninie reakcyjnej). Następnie przedmuchiowano aparaturę tlenem w celu usunięcia powietrza. Zawartość kolby mieszano (750 rpm) w atmosferze czystego tlenu (0,1 MPa) w 60÷90°C przez 24h.

Utlenianie AMS w reaktorze barbotażowym

Reakcje prowadzono w reaktorze (poj. 15 ml) w kształcie szerokiej probówki posiadającym płaszcz grzewczy (połączony z termostatem), chłodnicę zwrotną oraz barbotkę na dnie (rysunek 5.4). Do reaktora ogrzanego do 70°C, wprowadzono AMS (77 mmol); NHPI (1% mol) i AIBN (0,1% mol). Przez barbotkę doprowadzano O_2 (2,5 L/h) w sposób ciągły przez 10 h.



Rysunek 5.4. Reaktor barbotażowy wykorzystany do utleniania AMS z przepływem O_2 .

5.6 Metody analityczne

5.6.1 Chromatografia gazowa

GC-FID:

Konwersję surowca (1-dodekenu, AMS i pochodnych) oraz wydajność produktów utleniania obliczono na podstawie oznaczeń składu mieszanin reakcyjnych. Wykorzystano chromatografię gazową (GC) i zastosowano metodę wzorca wewnętrznego (bifenyl dla 1-dodekenu, naftalen lub *tert*-butylobenzen dla AMS i pochodnych). Próbki rozcieńczano w acetonie, octanie etylu lub chloroformie. Analizy wykonano na chromatografie firmy Hewlett-Packard 5890 Series II wyposażonym w detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID) i kolumnę kapilarną ZB-5HT (30 m x 0,32 mm x 0,10 μ m film).

GC-TCD:

Gaz otrzymany w reakcji utleniania 1-dodekenu został poddany analizie za pomocą chromatografu gazowego SRI 8610C wyposażonego w detektor konduktometryczny (TCD) oraz kolumnę carbosphere 80/100[®] (1,8 m · 1 mm). Gaz nośny: argon. Program pieca: 60°C przez 4 min, następnie podnoszona 20°C/min do 180°C. Pełny czas analizy: 12 min.

GC-MS:

Identyfikację powstających ubocznie produktów (z utleniania 1-dodekenu i AMS), analizę składu fazy wodnej oraz składu estryfikowanych produktów utleniania mieszanin olefin (C30+ i MWPE) przeprowadzono za pomocą chromatografu gazowego (Agilent Technologies 7890C) sprzężonego ze spektrometrem masowym (Agilent Technologies 5975C) z wykorzystaniem biblioteki widm. Aparat wyposażony był w kolumnę HP-5MS o długości 30 m · 0,25 mm (średnica wewnętrzna) · 0,25 μ m (grubość filmu).

5.6.2 Oznaczanie liczby kwasowej i zmydlania

Liczba kwasowa (LK)

Przebieg utleniania olefin C30+ kontrolowano poprzez okresowe oznaczanie liczby kwasowej surowego produktu (LK_s). Po zakończeniu reakcji i przemyciu produktu wodą oznaczano liczbę kwasową produktu przemytego (LK). Pobraną próbkę suszono w 60°C, następnie rozpuszczono w 25

ml gorącej mieszaniny ksylenu i 2-metylo-2,4-pentanodiolu (2:1 v/v) a następnie miareczkowano 0,05M roztworem KOH w etanolu wobec fenoloftaleiny jako wskaźnika (wg [105]). Dla próbek pobranych po utlenianiu MWPE oznaczono LK w analogiczny sposób (ale bez suszenia). Liczba kwasowa określa ilość KOH (mg) potrzebną do neutralizacji grup karboksylowych w 1 g badanej próbki.

Niepewności pomiarowe dla oznaczenia liczby kwasowej:

$$LK = \frac{56,105 \cdot C_{KOH} V_{KOH}}{m}$$

$$u(LK) = \sqrt{\left(\frac{\partial LK}{\partial C_{KOH}} \cdot \frac{\Delta(C_{KOH})}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{\partial LK}{\partial V_{KOH}} \cdot \frac{\Delta(V_{KOH})}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{\partial LK}{\partial m} \cdot \frac{\Delta(m)}{\sqrt{3}}\right)^2}$$

$$u(LK) = \sqrt{\left(\frac{56,105 \cdot V_{KOH}}{m} \cdot \frac{\Delta(C_{KOH})}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{56,105 \cdot C_{KOH}}{m} \cdot \frac{\Delta(V_{KOH})}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{56,105 \cdot C_{KOH} V_{KOH}}{-m^2} \cdot \frac{\Delta(m)}{\sqrt{3}}\right)^2}$$

Gdzie:

$C_{KOH} = 0,05$ mol/L – stężenie titranta (KOH); m – masa próbki; V_{KOH} – objętość titranta; $\Delta(C_{KOH}) = 0,001$ mol/L; $\Delta(V_{KOH}) = 0,1$ ml – błąd pomiaru V_{KOH} ; $\Delta(m) = 0,0001$ g – błąd pomiaru m .

Średnia wartość niepewności LK dla wykonanych pomiarów: $u(LK) = 0,9$ mgKOH/g

Liczba zmydlania (LZ)

Liczbę zmydlania (LZ) oznaczano po zakończeniu utleniania olefin C30+ dla produktu przemycanego i wysuszonego w 60°C. Pobraną próbkę wprowadzono do 25 ml mieszaniny ksylenu z 1-propanolem (4:1 v/v). Następnie dodano w nadmiarze roztwór 0,1M KOH w etanolu. Mieszaninę ogrzewano i utrzymywano w stanie wrzenia przez 30 min po czym miareczkowano 0,1M roztworem wodnym HCl wobec fenoloftaleiny. Dla próbek pobranych po utlenianiu MWPE oznaczono LZ w analogiczny sposób (ale bez suszenia). Liczba zmydlania określa ilość KOH (mg) potrzebną do neutralizacji grup karboksylowych oraz estrowych w 1 g badanej próbki. Analogicznie wykonano ślepią próbę z tą różnicą, że nie wprowadzono próbki.

Niepewności pomiarowe dla oznaczenia liczby zmydlania:

$$LZ = \frac{56,105 \cdot C_{HCl} (V_0 - V_{HCl})}{m}$$

$$u(LZ) = \sqrt{\left(\frac{\partial LZ}{\partial C_{HCl}} \cdot \frac{\Delta(C_{HCl})}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{\partial LZ}{\partial V_{HCl}} \cdot \frac{\Delta(V_{HCl})}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{\partial LZ}{\partial V_0} \cdot \frac{\Delta(V_0)}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{\partial LZ}{\partial m} \cdot \frac{\Delta(m)}{\sqrt{3}}\right)^2}$$

$$u(LZ) = \sqrt{\left(\frac{56,105 \cdot (V_0 - V_{HCl})}{m} \cdot \frac{\Delta(C_{HCl})}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{-56,105 \cdot C_{HCl}}{m} \cdot \frac{\Delta(V_{HCl})}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{56,105 \cdot C_{HCl}}{m} \cdot \frac{\Delta(V_0)}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{56,105 \cdot C_{HCl} \cdot (V_0 - V_{HCl})}{-m^2} \cdot \frac{\Delta(m)}{\sqrt{3}}\right)^2}$$

Gdzie:

$C_{HCl} = 0,1$ mol/L – stężenie titranta (HCl); m – masa próbki; V_{HCl} – objętość titranta; V_0 – objętość titranta zużyta na ślełą próbę; $\Delta(C_{HCl}) = 0,001$ mol/L; $\Delta(V_{HCl}) = \Delta(V_0) = 0,2$ ml – błąd pomiaru V_{HCl} i V_0 ; $\Delta(m) = 0,0001$ g – błąd pomiaru m .

Średnia wartość niepewności LZ dla wykonanych pomiarów: $u(LZ) = 2,1$ mgKOH/g

5.6.3 Oznaczanie stężenia H_2O_2

Oznaczenie stężenia H_2O_2 (C_{HP})

Po zakończeniu reakcji utleniania nadtlaniem wodoru pobrano próbkę z fazy wodnej. Próbkę wprowadzono do kolby stożkowej, dodano 20 ml czystego kwasu octowego. Z kolby usunięto powietrze (przedmuchano za pomocą CO_2). Następnie do kolby dodano jodek sodu (NaI). Zamkniętą kolbę umieszczono w ciemni na co najmniej 30 minut. Następnie mieszaninę miareczkowano za pomocą 0,1 M roztworu $Na_2S_2O_3$.

Niepewności pomiarowe dla oznaczenia stężenia H_2O_2 :

$$C_{HP} = \frac{0,5 \cdot C_T \cdot V_T \cdot M_{HP}}{1000 \cdot m}$$

$$u(C_{HP}) = \sqrt{\left(\frac{\partial C_{HP}}{\partial V_T} \cdot \frac{\Delta(V_T)}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{\partial C_{HP}}{\partial m} \cdot \frac{\Delta(m)}{\sqrt{3}}\right)^2}$$

$$u(C_{HP}) = \sqrt{\left(\frac{0,5 \cdot C_T \cdot M_{HP}}{1000 \cdot m} \cdot \frac{\Delta(V_T)}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{0,5 \cdot C_T \cdot V_T \cdot M_{HP}}{-1000 \cdot m^2} \cdot \frac{\Delta(m)}{\sqrt{3}}\right)^2}$$

Gdzie:

$C_T = 0,1$ mol/L – stężenie titranta ($Na_2S_2O_3$); $M_{HP} = 34,01$ g/mol; m – masa próbki; V_T – objętość titranta; $\Delta(V_T) = 0,1$ ml – błąd pomiaru V_T ; $\Delta(m) = 0,0001$ g – błąd pomiaru m .

Średnia wartość niepewności stężenia H_2O_2 dla wykonanych pomiarów: $u(C_{HP}) = 0,05\%$

5.6.4 Oznaczanie temperatur topnienia i lepkości

Temperatura topnienia:

Temperatury topnienia oznaczono metodą kapilarną za pomocą EZ-Melt Automated Melting Point Apparatus Digital Image Processing Technology, Stanford Research System.

Lepkość dynamiczna:

Lepkość olefin C30+ oraz produktu utleniania (w 90, 100, 120°C) wyznaczono za pomocą reometru Brookfield RST-CPS, geometria płytki - stożek, średnica stożka 75 mm, kąt 1°. Typ stożka: RCT-75-1.

5.6.5 Oznaczanie zawartości wolframu

Ilość wolframu (% mas.W) w produkcie utleniania olefin C30+ oznaczono za pomocą metod spektroskopii AAS lub ICP-AES w Instytucie Metali Nieżelaznych (IMN Gliwice).

5.6.6 Spektroskopia NMR i FTIR

Spektroskopia NMR

Widma NMR zostały wykonane na aparacie Agilent 400-NMR pracującym z częstotliwością 400 MHz dla jąder ^1H . Próbkę przygotowano przez zmieszanie 50 μmol NHPI oraz 50 μmol soli tetrabutylamoniowej a następnie rozcieńczenie deuterowanym rozpuszczalnikiem (aceton- d_6 lub benzen- d_6). W przypadku fluorku tetrabutylamoniowego konieczne było uprzednie usunięcie tetrahydrofuranu z dostępnego handlowo roztworu (1M TBAF w THF) co uczyniono za pomocą odparowania strumieniem azotu. Próbkę olefin C30+ wraz z naftalenem jako wzorcem rozpuszczono w CCl_4 . Próbkę produktu utleniania olefin C30+ rozpuszczono w CDCl_3 i analizowano w 40°C.

Spektroskopia IR

Widma IR zostały zarejestrowane na spektrometrze FT-IR Mettler-Toledo iC10 z sondą ATR. Testy rozpuszczalności dla NHPI w obecności TBAB przeprowadzono w kolbce, do której wprowadzono benzen (5 g) oraz NHPI (0,10 g; 0,66 mmol) a następnie zanurzono w niej sondę ATR. Następnie wprowadzono TBAB w 15 porcjach (po ok. 0,02 g; 0,06 mmol). Zmiany wysokości pików odpowiadające grupom karbonylowym NHPI (1731 cm^{-1}) rejestrowano w czasie rzeczywistym.

5.7 Obliczenia

5.7.1 Obliczenia teoretycznej liczby bromowej oraz maksymalnej liczby kwasowej

Zawartość wiązań podwójnych C=C w α -olefinach C₃₀₊ obliczono na podstawie spektroskopii ¹H NMR. W tym celu przygotowano roztwór 0,50062 g α -olefin C₃₀₊ oraz 0,05572 g naftalenu (wzorzec) w CCl₄. Stosunek liczby wiązań podwójnych C=C do liczby cząsteczek naftalenu obliczono na podstawie pól powierzchni pod pikami należącymi do odpowiednich fragmentów cząsteczek olefin i naftalenu. Obliczona liczba wiązań C=C przypadająca na jednostkę masy olefin C₃₀₊ (0,002035 mol wiązań C=C na 1 g olefin) odpowiada teoretycznej liczbie bromowej 32,52 g Br₂/100 g. Na podstawie tych wartości obliczono średnią masę molową mieszaniny olefin C₃₀₊, która wynosi 491 g/mol, a więc bardzo zbliżona do masy molowej C₃₅H₇₀. W dalszych obliczeniach założono że wszystkie wiązania C=C są terminalne (CH₂=CH-R) natomiast grupy CH₂ są utleniane do kwasu mrówkowego lub CO₂, a te produkty są usuwane podczas przemywania. Utlenianie α -C₃₅H₇₀ prowadzi do powstania kwasu karboksylowego C₃₃H₆₇COOH, a więc maksymalna teoretyczna wartość LK oraz LZ wynosi 110 mg KOH/g. Wynika to z następujących obliczeń:

Stosunek molowy C=C do naftalenu: $N_{C=C} / N_N = 0.3862 / 0.162225 = 2.3806 \text{ mol / mol}$

Stosunek masowy α -olefin do naftalenu: $m_O / m_N = 0,50062 / 0,05572 = 8.9846 \text{ g / g}$

Dalej obliczając: $(N_{C=C} / N_N) / (m_O / m_N) = 0.26497 \text{ g / g}$

Biorąc pod uwagę masę molową naftalenu: $m_N / N_N = 130.19 \text{ g / mol}$

Zatem ilość C=C w 1 g olefin wynosi: $N_{C=C} / m_O = 0,002035 \text{ mol / g}$ (teoretyczna liczba bromowa = 32,52 g Br₂/100 g)

5.7.2 Obliczenia zależności konwersji H₂O₂ od stężenia początkowego i końcowego

$$K = \frac{n_0 - n_k}{n_0} = \frac{m_{r0}C_{p0} - m_{rk}C_{pk}}{m_{r0}C_{p0}}$$

Gdzie:

K – konwersja H₂O₂; n_0 – początkowa liczba moli H₂O₂; n_k – końcowa liczba moli H₂O₂; m_{r0} – początkowa masa roztworu; m_{rk} – końcowa masa roztworu; C_{p0} – początkowe stężenie H₂O₂; C_{pk} – końcowe stężenie H₂O₂.

W ogólnym przypadku w trakcie utleniania połowa atomów tlenu z H₂O₂ przechodzi do fazy organicznej co powoduje ubytek masy fazy wodnej, czyli $m_{rk} < m_{r0}$ a zatem:

$$K = \frac{m_{r0}C_{p0} - C_{pk} \cdot \left(m_{r0} - \frac{16}{34} \cdot m_{r0}C_{p0}K \right)}{m_{r0}C_{p0}} \quad \text{po przekształceniu:} \quad K = \frac{C_{p0} - C_{pk}}{C_{p0} \cdot \left(1 - \frac{16}{34} \cdot C_{pk} \right)}$$

Jeżeli wprowadzić uproszczenie iż $m_{rk} = m_{r0}$ wówczas:

$$K_c = \frac{C_{p0} - C_{pk}}{C_{p0}}$$

Ponieważ masa fazy wodnej w trakcie utleniania α -olefin wzrasta o powstający kwas mrówkowy, octowy i w mniejszym stopniu inne produkty utleniania zatem konwersję H_2O_2 można jedynie oszacować. Jej wartość jest prawdopodobnie pomiędzy wartościami K i K_c .

5.7.3 Obliczenia pH wodnych roztworów Luviquatu, CTMAPTS, H_3PO_4 , H_2SO_4

Stężenie jonów H^+ obliczono poprzez numeryczne rozwiązanie poniższego równania stanowiącego bilans jonowy roztworu z uwzględnieniem wyrażen na stałe dysocjacji poszczególnych składników.

$$f(x) = \frac{K_w}{x} + \frac{C_p \cdot K_{1P} K_{2P} K_{3P} \left(\frac{x^2}{K_{2P} K_{3P}} + \frac{2x}{K_{3P}} + 3 \right)}{x^3 + x^2 K_{1P} + x K_{1P} K_{2P} + K_{1P} K_{2P} K_{3P}} + \frac{C_{PTS} K_{PTS}}{x + K_{PTS}} + \frac{C_S K_{1S} K_{2S} \left(\frac{x}{K_{2S}} + 2 \right)}{x^2 + x K_{1S} + K_{1S} K_{2S}} - Q - x = 0$$

Gdzie:

$K_w = 10^{-14}$ – iloczyn jonowy wody; $x = [H^+]$ – stężenie jonów H^+ ; $K_{1P} = 0,011$, $K_{2P} = 1,2 \cdot 10^{-7}$, $K_{3P} = 1,8 \cdot 10^{-12}$ – stałe dysocjacji kwasu fosforowego (V); $K_{PTS} = 631$ – stała dysocjacji kwasu *p*-toluenosulfonowego; $K_{1S} = 1000$, $K_{2S} = 0,01$ – stałe dysocjacji kwasu siarkowego (VI); C_p – stężenie sumaryczne fosforanów; C_{PTS} – stężenie sumaryczne *p*-toluenosulfonianów; C_S – stężenie sumaryczne siarczanów; Q – stężenie kationów alkiloamoniowych.

5.7.4 Obliczenia zależności LK od pH dla wodnych roztworów kwasu mrówkowego

Zmiany liczby kwasowej (LK) wodnego roztworu kwasu mrówkowego w zakresie pH zmiany barwy oranżu metylowego obliczono ze wzorów:

$$C_A = \left([H^+] - \frac{K_w}{[H^+]} \right) \cdot \left(\frac{[H^+] + K_A}{K_A} \right)$$

$$LK = C_A \cdot M_{KOH} \left[\frac{mgKOH}{ml} \right]$$

Gdzie:

C_A – stężenie kwasu mrówkowego; $K_w = 10^{-14}$ – iloczyn jonowy wody; $[H^+]$ – stężenie jonów H^+ ; $K_A = 1,778 \cdot 10^{-4}$ – stała dysocjacji kwasu mrówkowego.

5.7.5 Obliczenia ciepła reakcji utleniania olefin z H_2O_2

Entalpię utleniania 1-butenu do 1,2-epoksybutanu obliczono z wzoru:

$$\Delta_{R1}H = \Delta_F H_E + \Delta_F H_W - \Delta_F H_A - \Delta_F H_{HP}$$

Entalpię hydrolizy 1,2-epoksybutanu obliczono z wzoru:

$$\Delta_{R2}H = \Delta_F H_D - \Delta_F H_E - \Delta_F H_W$$

Entalpię utleniania 1,2-butanodiolu do aldehydu (propanalu) obliczono z wzoru:

$$\Delta_{R3}H = \Delta_F H_{AL} + \Delta_F H_{FA} + 3\Delta_F H_W - \Delta_F H_D - 2\Delta_F H_{HP}$$

Entalpię utleniania propanalu do kwasu propanowego obliczono z wzoru:

$$\Delta_{R4}H = \Delta_F H_{CA} + \Delta_F H_W - \Delta_F H_{AL} - \Delta_F H_{HP}$$

Entalpię rozkładu nadtlenu wodoru obliczono z wzoru:

$$\Delta_{Rhp}H = \Delta_F H_W - \Delta_F H_{HP}$$

Entalpię utleniania kwasu mrówkowego obliczono z wzoru:

$$\Delta_{Rfa}H = \Delta_F H_{CO2} + 2\Delta_F H_W - \Delta_F H_{FA} - \Delta_F H_{HP}$$

Entalpię utleniania alkenów terminalnych do kwasów karboksylowych obliczono z wzoru:

$$\Delta_R H = \Delta_F H_{CA} + \Delta_F H_{FA} + 4\Delta_F H_W - \Delta_F H_A - 4\Delta_F H_{HP}$$

Gdzie (wg [96, 97, 98]):

$\Delta_F H_A = -23$ kJ/mol – entalpia tworzenia ciekłego 1-butenu;

$\Delta_F H_{HP} = -187,8$ kJ/mol – entalpia tworzenia nadtlenu wodoru;

$\Delta_F H_E = -168,9$ kJ/mol – entalpia tworzenia 1,2-epoksybutanu;

$\Delta_F H_W = -285,8$ kJ/mol – entalpia tworzenia wody;

$\Delta_F H_D = -523,8$ kJ/mol – entalpia tworzenia 1,2-butanodiolu;

$\Delta_F H_{AL} = -218,3$ kJ/mol – entalpia tworzenia propanalu;

$\Delta_F H_{CA} = -510,8$ kJ/mol – entalpia tworzenia kwasu propanowego;

$\Delta_F H_{FA} = -425,1$ kJ/mol – entalpia tworzenia kwasu mrówkowego;

$\Delta_F H_{CO_2} = -393,5 \text{ kJ/mol}$ – entalpia tworzenia gazowego CO_2 ;

Entalpie tworzenia olefin oraz kwasów karboksylowych użyte w obliczeniach zawarto w tabeli 5.1.

Tabela 5.1. Entalpie tworzenia α -olefin i kwasów karboksylowych.

Olefina	$-\Delta_F H_A$ [kJ/mol]	Kwas karboksylowy	$-\Delta_F H_{CA}$ [kJ/mol]
1-buten	23	kwas propanowy	510,8
1-heksen	73	kwas pentanowy	560,2
1-deken	173,8	kwas nonanowy	658
1-dodeken	226,2	kwas undekanowy	736,2
1-heksadecen	330,5	kwas pentadekanowy	862,4
1-nonadecen	405,5	kwas oktadekanowy	891

Obliczone entalpie utleniania olefin do kwasów karboksylowych zawarto w tabeli 5.2.

Tabela 5.2. Entalpie utleniania α -olefin do kwasów karboksylowych.

liczba atomów C	Olefina	$-\Delta H_r$ [kJ/mol]	$-\Delta H_r$ [kJ/g]
4	1-buten	1305,01	23,30375
6	1-heksen	1304,45	15,52917
10	1-decen	1301,41	9,295786
12	1-dodecen	1327,21	7,90006
16	1-heksadecen	1349,11	6,022813
19	1-nonadecen	1302,71	4,897406

5.7.6 Obliczenia bilansu energetycznego procesu utleniania olefin C30+

Poszczególne ciepła (energie) składowe obliczono z poniższych wzorów:

$$Q_1 = Q_R \cdot m_A$$

$$Q_2 = \overline{C_{wA}} \cdot m_A \cdot (T_R - T_0)$$

$$Q_3 = \Delta_t H_A \cdot \frac{m_A}{M_A}$$

$$Q_4 = \overline{C_{wHP}} \cdot m_{HP} \cdot (T_R - T_{00})$$

$$Q_5 = \overline{C_{wW}} \cdot m_W \cdot (T_R - T_0)$$

$$Q_6 = \overline{C_{wHC}} \cdot m_{HC} \cdot (T_K - T_0)$$

$$Q_7 = \Delta_{Rhp} H \cdot \frac{m_{HP}}{2M_{HP}} \cdot x_{HP}$$

$$Q_8 = \Delta_{Rfa} H \cdot \frac{m_{HP}}{2M_{HP}} \cdot x_{HP}$$

Gdzie (wg [96, 97, 98]):

$Q_R = 2,72$ kJ/g – ciepło reakcji utleniania olefin C30+; $m_A = 1000$ g – masa surowca olefinowego; $m_{HP} = 693,8$ g – masa roztworu 50% H₂O₂; $m_W = 8000$ g – masa wody; $m_{HC} = 3783,3$ g – masa węglowodoru C7; $M_A = 491$ g/mol – średnia masa molowa olefin C30+; $M_{HP} = 34$ g/mol – masa molowa H₂O₂; $C_{wA} = 1,86 \cdot 10^{-3}$ kJ/(g·K) – ciepło właściwe surowca olefinowego; $C_{wHP} = 3,35 \cdot 10^{-3}$ kJ/(g·K) – ciepło właściwe roztworu nadtlenu wodoru; $C_{wW} = 4,19 \cdot 10^{-3}$ kJ/(g·K) – ciepło właściwe wody; $C_{wHC} = 1,88 \cdot 10^{-3}$ kJ/(g·K) – ciepło właściwe węglowodoru C7 (MCH); $T_R = T_K = 363$ K – temperatura reakcji; $T_0 = 298$ K – temperatura surowca olefinowego i wody użytkowej; $T_{00} = 278$ K – temperatura nadtlenu wodoru; $\Delta_f H_A = 127,5$ kJ/mol – ciepło topnienia surowca olefinowego; $x_{HP} = 0,2$ – ułamek molowy H₂O₂ stanowiący nadmiar względem stechiometrii.

5.7.7 Obliczenia struktur kompleksów NHPI z anionem halogenkowym

Obliczenia wykonano za pomocą programu GAMESS z wykorzystaniem metod chemii kwantowej (DFT: B3LYP 6-31+G (d,p)). Wizualizację struktur wykonano w programie Gabedit.

5.8 Odczynniki

Odczynniki i materiały

W pracy wykorzystano następujące związki: 1-dodeken (93-95%, Acros Organics), Alpha Plus C30+ olefiny (Chevron-Phillips zawierające: 71,4% mas. n- α -olefin oraz 24,7% mas. rozgałęzionych α -olefin), nadtlenuk wodoru (50% r-r wodny, stabilizowany, Acros Organics; 30% r-r wodny POCH), *tert*-butylobenzen (Acros Organics), metylocykloheksan (Alfa Aesar), n-heptan (Chempur), kwas wolframowy - H₂WO₄ (Fluka AG Chemische Fabrik Buchs SG, puriss), chlorek cetylopirydyniowy monohydrat - CPC (Aldrich), *p*-toluenosulfonian cetylotrimetyloamoniowy - CTMAPTS (SIGMA), diwodorofosforan cetylodimetylo(2-hydroksyetylo)amoniowy - Luviquat mono CP AT1 (Aldrich 30% r-r wodny), wodorosiarczan metylotrioktyloamoniowy - MTOAHS (Sigma-Aldrich), wodorosiarczan

tetrabutylamoniowy - TBAHS (Merck-Schuchardt), bromek tetrabutylamoniowy (TBAB, Merck), bromek dimetylo-dioktadecylamoniowy (DMDOAB, Sigma-Aldrich), octan tetrabutylamoniowy (TBAA, Sigma-Aldrich), chlorek metylotrioktylamoniowy (MTOAC; Aldrich); 2-izopropenylnaftalen (2-IPN, ICP Warszawa), 4-fluoro- α -metylostyren (4FAMS, Aldrich), cykloheksen (Acros Organics), acetofenon (AcPh, Alfa Aesar), *N*-hydroksyftalimid (NHPI, Acros Organics), 2,2'-azobis(2-metylopropionitryl) (AIBN, Acros Organics), sole metali przejściowych zostały zakupione z firmy Merck.

Mieszanina wodorosiarczanu/siarczanu cetylopirydyniowego (CPS) została otrzymana poprzez działanie kwasem siarkowym na wodny roztwór CPC, z następczym odparowaniem HCl i wody. Fosforanowa żywica Dowex wykorzystana w roli katalizatora została otrzymana z handlowo dostępnej żywicy aniono-wymiennej Dowex 1X8 (forma Cl⁻) 100-200 mesh (Sigma-Aldrich) poprzez przemywanie jej w kolumnie za pomocą 1 M NaOH, następnie wodą dejonizowaną, następnie 0,5 M H₃PO₄ i ponownie wodą dejonizowaną. Usunięcie jonów Cl⁻ zostało potwierdzone w teście z AgNO₃. Ostatecznie żywica została wysuszona w 60°C.

α -Metylostyren (AMS, Sigma-Aldrich) oraz 4-metylo- α -metylostyren (4MeAMS, Sigma-Aldrich) zostały przedestylowane pod próżnią przed utlenianiem (w celu pozbycia się stabilizatorów).

Synteza 4-heksadekanoksykarbonylo-N-hydroksyftalimidu (C16-NHPI, wg [106])

W kolbie dwuszyjnej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną z rurką chlorowapniową umieszczono 4,2 g (20 mmol) chlorku bezwodnika trimelitowego, 10 ml toluenu. Mieszaninę mieszano przez 1 h w 0°C (łaznia lodowa). Następnie wprowadzono 1,6 ml (20 mmol) pirydyny w trzech porcjach. Do mieszaniny reakcyjnej dodano 4,84 g (20 mmol) heksadekanolu (rozdrobnionego w młódku) w 20 ml toluenu. Zawartość kolby mieszano przez 4 h w temperaturze pokojowej, 10 h w 85°C, 7 h w 100°C. Następnie odparowano toluen na wyparce, produkt bez oczyszczania wykorzystano do drugiego etapu. Do kolby zawierającej produkt z pierwszego etapu dodano 1,67 g (24 mmol) chlorowodoru hydroksyloaminy i 25 ml osuszonej pirydyny. Kolbę połączono z chłodnicą zwrotną z rurką chlorowapniową. Reagenty mieszano przez 15 h w 90°C. Następnie odparowano pirydynę na wyparce, dodano 15 ml wody, schłodzono do około 0÷5°C i zakwaszono kwasem solnym (35÷38%) do pH \approx 1 a następnie sączono. Zakwaszanie i sączenie powtórzono jeszcze dwukrotnie. Następnie produkt oczyszczano przez rekrystalizację z 30 ml metanolu, ponownie zakwaszono i odsączono osad, trzykrotnie krystalizowano go z metanolu (30 ml, 50 ml, 65 ml), jeszcze raz zakwaszono. Krystalizowano z 50 ml benzenu i następnie 50 ml metanolu.

4-Metoksy- α -metylostyren (4MeOAMS) został otrzymany dwuetapową metodą [107] polegającą na alkalicznym rozszczepieniu bisfenolu A do fenolu i 4-izopropenylofenolu, z następczym

alkilowaniem 4-izopropenylofenolu za pomocą siarcznanu dimetylu. Produkt oczyszczono poprzez destylację próżniową.

4-Metoksy- α -metylostyren. ^1H NMR (400 MHz, aceton- d_6) δ ppm 7,45-7,42 (dd, $J=2,2$ Hz, 7,0 Hz, 2H), 6,89-6,87 (dd, $J=2,4$ Hz, 9,2 Hz, 2H), 5,29-5,28 (dd, $J=0,8$ Hz, 1,6 Hz, 1H), 4,97-4,96 (dd, $J=1,6$ Hz, 2,8 Hz, 1H), 3,79 (s, 3H), 2,10-2,09 (dd, $J=0,8$ Hz, 1,6 Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, aceton- d_6) δ ppm 160,2, 143,4, 134,2, 127,3, 114,3, 110,7, 55,4, 21,9.

4-Heksadecyloksykarbonylo- N -hydroksyftalimid. ^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ ppm 11,02 (s, 1H), 8,35 (d, $J=7,7$ Hz, 1H), 8,16 (s, 1H), 7,96 (d, $J=7,8$ Hz, 1H), 4,31 (t, $J=6,3$ Hz, 2H), 1,68-1,77 (m, 2H), 1,20-1,38 (m, 26H), 0,83 (t, $J=6,6$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ ppm 164,9, 163,9, 135,9, 133,2, 130,1, 124,2, 123,3, 66,3, 32,0, 29,7, 29,4, 29,3, 28,7, 26,1, 22,8, 14,6; t.t. 110,7÷111,2°C.

6 Literatura

- [1] E. Krendlinger, U. Wolfmeier, H. Schmidt, F.-L. Heinrichs, G. Michalczyk, W. Payer, W. Dietsche, K. Boehlke, G. Hohner, J. Wildgruber, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, **2015**, pp. 1–63.
- [2] K. Griesbaum, A. Behr, D. Biedenkapp, H.-W. Voges, D. Garbe, C. Paetz, G. Collin, D. Mayer, H. Höke, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, **2000**.
- [3] K. Weissermel, H.-J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry: Important Raw Materials and Intermediates.*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [4] A. Finiels, F. Fajula, V. Hulea, 'Nickel-based solid catalysts for ethylene oligomerization – a review', *Catalysis Science & Technology* **2014**, *4*, 2412–2426.
- [5] P. Kuhn, D. Sémeril, D. Matt, M. J. Chetcuti, P. Lutz, 'Structure–reactivity relationships in SHOP-type complexes: tunable catalysts for the oligomerisation and polymerisation of ethylene', *Dalton Transactions*. **2007**, 515–528.
- [6] J. Aguado, D. P. Serrano, G. Vicente, N. Sánchez, 'Enhanced Production of α -Olefins by Thermal Degradation of High-Density Polyethylene (HDPE) in Decalin Solvent: Effect of the Reaction Time and Temperature', *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2007**, *46*, 3497–3504.
- [7] M. Artetxe, G. Lopez, G. Elordi, M. Amutio, J. Bilbao, M. Olazar, 'Production of Light Olefins from Polyethylene in a Two-Step Process: Pyrolysis in a Conical Spouted Bed and Downstream High-Temperature Thermal Cracking', *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2012**, *51*, 13915–13923.
- [8] D. J. Anneken, S. Both, R. Christoph, G. Fieg, U. Steinberner, A. Westfechtel, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, **2006**.
- [9] D. J. Anneken, S. Both, R. Christoph, G. Fieg, U. Steinberner, A. Westfechtel, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, **2006**.
- [10] R. Pappo, D. S. Allen, Jr., R. U. Lemieux, W. S. Johnson, 'Notes - Osmium Tetroxide-Catalyzed Periodate Oxidation of Olefinic Bonds', *The Journal of Organic Chemistry* **1956**, *21*, 478–479.
- [11] T. A. Foglia, P. A. Barr, A. J. Malloy, M. J. Costanzo, 'Oxidation of unsaturated fatty acids with ruthenium and osmium tetroxide', *Journal of the American Oil Chemists' Society* **1977**, *54*, A870–A872.
- [12] B. R. Travis, R. S. Narayan, B. Borhan, 'Osmium Tetroxide-Promoted Catalytic Oxidative Cleavage of Olefins: An Organometallic Ozonolysis', *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 3824–3825.
- [13] B. Borhan, B. R. Travis, J. M. Schomaker, *Catalytic Osmium-Assisted Oxidative Cleavage of Olefins*, **2004**, US6787671B2.
- [14] W. Yu, Y. Mei, Y. Kang, Z. Hua, Z. Jin, 'Improved Procedure for the Oxidative Cleavage of Olefins by OsO₄–NaIO₄', *Organic Letters* **2004**, *6*, 3217–3219.

- [15] K. C. Nicolaou, V. A. Adsool, C. R. H. Hale, 'An Expedient Procedure for the Oxidative Cleavage of Olefinic Bonds with $\text{PhI}(\text{OAc})_2$, NMO, and Catalytic OsO_4 ', *Organic Letters* **2010**, *12*, 1552–1555.
- [16] S. R. Hart, D. C. Whitehead, B. R. Travis, B. Borhan, 'Catalytic oxidative cleavage of olefins promoted by osmium tetroxide and hydrogen peroxide', *Organic & Biomolecular Chemistry* **2011**, *9*, 4741.
- [17] S. Rup, F. Zimmermann, E. Meux, M. Schneider, M. Sindt, N. Oget, 'The ultrasound-assisted oxidative scission of monoenic fatty acids by ruthenium tetroxide catalysis: Influence of the mixture of solvents', *Ultrasonics Sonochemistry* **2009**, *16*, 266–272.
- [18] U.-S. Bäumer, H. J. Schäfer, 'Cleavage of olefinic double bonds by mediated anodic oxidation', *Electrochimica Acta* **2003**, *48*, 489–495.
- [19] T. J. Fisher, P. H. Dussault, 'Alkene ozonolysis', *Tetrahedron* **2017**, *73*, 4233–4258.
- [20] A. Köckritz, A. Martin, 'Synthesis of azelaic acid from vegetable oil-based feedstocks', *European Journal of Lipid Science and Technology* **2011**, *113*, 83–91.
- [21] D. J. Anneken, S. Both, R. Christoph, G. Fieg, U. Steinberner, A. Westfechtel, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, **2006**.
- [22] D. Yang, C. Zhang, 'Ruthenium-Catalyzed Oxidative Cleavage of Olefins to Aldehydes', *The Journal of Organic Chemistry* **2001**, *66*, 4814–4818.
- [23] P. P. Thottumkara, T. K. Vinod, 'Oxidative Cleavage of Alkenes Using an In Situ Generated Iodonium Ion with Oxone as a Terminal Oxidant', *Organic Letters* **2010**, *12*, 5640–5643.
- [24] K. N. Parida, J. N. Moorthy, 'Oxidation cascade with oxone: cleavage of olefins to carboxylic acids', *Tetrahedron* **2014**, *70*, 2280–2285.
- [25] K. Miyamoto, Y. Sei, K. Yamaguchi, M. Ochiai, 'Iodomesitylene-Catalyzed Oxidative Cleavage of Carbon–Carbon Double and Triple Bonds Using *m*-Chloroperbenzoic Acid as a Terminal Oxidant', *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 1382–1383.
- [26] S. Warwel, M. Sojka, M. R. gen Klaas, in *Organic Peroxygen Chemistry* (Ed.: W.A. Herrmann), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1993**, pp. 79–98.
- [27] D. Xing, B. Guan, G. Cai, Z. Fang, L. Yang, Z. Shi, 'Gold(I)-Catalyzed Oxidative Cleavage of a C–C Double Bond in Water', *Organic Letters* **2006**, *8*, 693–696.
- [28] B. C. Ranu, S. Bhadra, L. Adak, 'Iridium(III) chloride-catalyzed oxidative cleavage of carbon–carbon multiple bonds by *tert*-butyl hydroperoxide in water—a safer alternative to ozonolysis', *Tetrahedron Letters* **2008**, *49*, 2588–2591.
- [29] C. D. Brooks, L. Huang, M. McCarron, R. A. W. Johnstone, 'Heterogeneously catalysed cleavage of carbon–carbon double bonds with hydrogen peroxide using calcined heteropolyacids on oxide supports', *Chemical Communications* **1999**, *0*, 37–38.
- [30] Z. P. Pai, N. V. Selivanova, P. V. Oleneva, P. V. Berdnikova, A. M. Beskopyl'nyi, 'Catalytic oxidation of α -alkenes with hydrogen peroxide to carboxylic acids in the presence of peroxopolyoxotungstate complexes', *Catalysis Communications* **2017**, *88*, 45–49.
- [31] Z. Saedi, S. Tangestaninejad, M. Moghadam, V. Mirkhani, I. Mohammadpoor-Baltork, 'MIL-101 metal–organic framework: A highly efficient heterogeneous catalyst for oxidative cleavage of alkenes with H_2O_2 ', *Catalysis Communications* **2012**, *17*, 18–22.

- [32] C.-M. Che, W.-P. Yip, W.-Y. Yu, 'Ruthenium-Catalyzed Oxidation of Alkenes, Alkynes, and Alcohols to Organic Acids with Aqueous Hydrogen Peroxide', *Chemistry – An Asian Journal* **2006**, *1*, 453–458.
- [33] Z. P. Pai, A. G. Tolstikov, P. V. Berdnikova, G. N. Kustova, T. B. Khlebnikova, N. V. Selivanova, A. B. Shangina, V. G. Kostrovskii, 'Catalytic oxidation of olefins and alcohols with hydrogen peroxide in a two-phase system giving mono- and dicarboxylic acids', *Russian Chemical Bulletin* **2005**, *54*, 1847–1854.
- [34] E. Antonelli, R. D'Aloisio, M. Gambaro, T. Fiorani, C. Venturello, 'Efficient Oxidative Cleavage of Olefins to Carboxylic Acids with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Methyltrioctylammonium Tetrakis(oxodiperoxotungsto)phosphate(3-) under Two-Phase Conditions. Synthetic Aspects and Investigation of the Reaction Course', *The Journal of Organic Chemistry* **1998**, *63*, 7190–7206.
- [35] M. Nourian, F. Zadehahmadi, R. Kardanpour, S. Tangestaninejad, M. Moghadam, V. Mirkhani, I. Mohammadpoor-Baltork, 'Highly efficient oxidative cleavage of alkenes and cyanosilylation of aldehydes catalysed by magnetically recoverable MIL-101', *Applied Organometallic Chemistry* **2018**, *32*, e3957.
- [36] S. Warwel, M. R. G. Klaas, *Production of Carboxylic Acids*, **1994**, US5321158.
- [37] Y. Ishii, K. Yamawaki, T. Ura, H. Yamada, T. Yoshida, M. Ogawa, 'Hydrogen peroxide oxidation catalyzed by heteropoly acids combined with cetylpyridinium chloride. Epoxidation of olefins and allylic alcohols, ketonization of alcohols and diols, and oxidative cleavage of 1,2-diols and olefins', *The Journal of Organic Chemistry* **1988**, *53*, 3587–3593.
- [38] W. A. Herrmann, T. Weskamp, J. P. Zoller, R. W. Fischer, 'Methyltrioxorhenium: oxidative cleavage of CC-double bonds and its application in a highly efficient synthesis of vanillin from biological waste', *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2000**, *153*, 49–52.
- [39] Y. Yoshimura, Y. Ogasawara, K. Suzuki, K. Yamaguchi, N. Mizuno, "Release and catch" catalysis by tungstate species for the oxidative cleavage of olefins', *Catalysis Science & Technology* **2017**, *7*, 1662–1670.
- [40] W. A. Herrmann, T. Weskamp, J. P. Zoller, R. W. Fischer, 'Methyltrioxorhenium: oxidative cleavage of CC-double bonds and its application in a highly efficient synthesis of vanillin from biological waste', *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2000**, *153*, 49–52.
- [41] C. Mi, X.-G. Meng, X.-H. Liao, X. Peng, 'Selective oxidative cleavage of terminal olefins into aldehydes catalyzed by copper(II) complex', *RSC Advances* **2015**, *5*, 69487–69492.
- [42] B. Tamami, S. Ghasemi, 'Modified crosslinked polyacrylamide anchored Schiff base–cobalt complex: A novel nano-sized heterogeneous catalyst for selective oxidation of olefins and alkyl halides with hydrogen peroxide in aqueous media', *Applied Catalysis A: General* **2011**, *393*, 242–250.
- [43] R. Kadyrov, D. Hackenberger, 'Oxidative Cleavage of Long Chain Olefins to Carboxylic Acids with Hydrogen Peroxide', *Topics in Catalysis* **2014**, *57*, 1366–1371.
- [44] K. Sato, M. Aoki, R. Noyori, 'A "Green" Route to Adipic Acid: Direct Oxidation of Cyclohexenes with 30 Percent Hydrogen Peroxide', *Science* **1998**, *281*, 1646–1647.
- [45] Y. Deng, Z. Ma, K. Wang, J. Chen, 'Clean synthesis of adipic acid by direct oxidation of cyclohexene with H₂O₂ over peroxytungstate–organic complex catalysts', *Green Chemistry*

- 1999**, *1*, 275–276.
- [46] M. J. Ford, H. Kohlhepp, S. Miller, S. Riess, J. P. Schmidt, L. Wisplinghoff, ‘Oxidative Cleavage of Functionalized Cyclic Olefins with H₂O₂ Using a Peroxotungstate Complex’, *Organic Process Research & Development* **2011**, *15*, 883–885.
- [47] K. Fujitani, T. Mizutani, T. Oida, T. Kawase, ‘Oxidative Cleavage with Hydrogen Peroxide: Preparation of Polycarboxylic Acids from Cyclic Olefins’, *Journal of Oleo Science* **2009**, *58*, 37–42.
- [48] Y. Wen, X. Wang, H. Wei, B. Li, P. Jin, L. Li, ‘A large-scale continuous-flow process for the production of adipic acid via catalytic oxidation of cyclohexene with H₂O₂’, *Green Chemistry* **2012**, *14*, 2868–2875.
- [49] S. E. Turnwald, M. A. Lorier, L. J. Wright, M. R. Mucalo, ‘Oleic Acid Oxidation Using Hydrogen Peroxide in Conjunction with Transition Metal Catalysis’, *Journal of Materials Science Letters* **1998**, *17*, 1305–1307.
- [50] A. Godard, P. De Caro, S. Thiebaud-Roux, E. Vedrenne, Z. Mouloungui, ‘New Environmentally Friendly Oxidative Scission of Oleic Acid into Azelaic Acid and Pelargonic Acid’, *Journal of the American Oil Chemists’ Society* **2013**, *90*, 133–140.
- [51] A. Behr, N. Tenhumberg, A. Wintzer, ‘Efficient ruthenium-catalysed oxidative cleavage of methyl oleate with hydrogen peroxide as oxidant’, *RSC Advances* **2013**, *3*, 172–180.
- [52] V. Benessere, M. E. Cucciolo, A. De Santis, M. Di Serio, R. Esposito, F. Ruffo, R. Turco, ‘Sustainable Process for Production of Azelaic Acid Through Oxidative Cleavage of Oleic Acid’, *Journal of the American Oil Chemists’ Society* **2015**, *92*, 1701–1707.
- [53] E. Santacesaria, A. Sorrentino, F. Rainone, M. Di Serio, F. Speranza, ‘Oxidative Cleavage of the Double Bond of Monoenic Fatty Chains in Two Steps: A New Promising Route to Azelaic Acid and Other Industrial Products’, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2000**, *39*, 2766–2771.
- [54] M. A. Oakley, S. Woodward, K. Coupland, D. Parker, C. Temple-Heald, ‘Practical dihydroxylation and C–C cleavage of unsaturated fatty acids’, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1999**, *150*, 105–111.
- [55] A. Bieser, G. Borsotti, F. Digioia, A. Ferrari, A. Pirocco, *Continuous Process for the Production of Derivatives of Saturated Carboxylic Acids*, **2017**, EP3239128A1.
- [56] R. Noyori, M. Aoki, K. Sato, ‘Green oxidation with aqueous hydrogen peroxide’, *Chemical Communications* **2003**, *0*, 1977–1986.
- [57] C. Venturello, M. Ricci, ‘Oxidative cleavage of 1,2-diols to carboxylic acids by hydrogen peroxide’, *The Journal of Organic Chemistry* **1986**, *51*, 1599–1602.
- [58] V. Nardello, J. Marko, G. Vermeersch, J. M. Aubry, ‘183W NMR Study of Peroxotungstates Involved in the Disproportionation of Hydrogen Peroxide into Singlet Oxygen (1O₂, 1Δg) Catalyzed by Sodium Tungstate in Neutral and Alkaline Water’, *Inorganic Chemistry* **1998**, *37*, 5418–5423.
- [59] Z. Zhu, R. Tain, C. Rhodes, ‘A study of the decomposition behaviour of 12-tungstophosphate heteropolyacid in solution’, *Canadian Journal of Chemistry* **2003**, *81*, 1044–1050.
- [60] E. Lassner, W.-D. Schubert, *Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds*, Springer US, **1999**.

- [61] F. Minisci, 'Free-radical additions to olefins in the presence of redox systems', *Accounts of Chemical Research* **1975**, *8*, 165–171.
- [62] Md. M. Hossain, S.-G. Shyu, 'Selective copper(II)-catalyzed aerobic oxidative cleavage of aromatic gem-disubstituted alkenes to carbonyl compounds under neutral and mild conditions', *Tetrahedron* **2014**, *70*, 251–255.
- [63] A. Gonzalez-de-Castro, J. Xiao, 'Green and Efficient: Iron-Catalyzed Selective Oxidation of Olefins to Carbonyls with O₂', *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137*, 8206–8218.
- [64] T. Wang, N. Jiao, 'TEMPO-catalyzed Aerobic Oxygenation and Nitrogenation of Olefins via C=C Double-Bond Cleavage', *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 11692–11695.
- [65] A. Wang, H. Jiang, 'Palladium-Catalyzed Direct Oxidation of Alkenes with Molecular Oxygen: General and Practical Methods for the Preparation of 1,2-Diols, Aldehydes, and Ketones', *The Journal of Organic Chemistry* **2010**, *75*, 2321–2326.
- [66] Y. Deng, X.-J. Wei, H. Wang, Y. Sun, T. Noël, X. Wang, 'Disulfide-Catalyzed Visible-Light-Mediated Oxidative Cleavage of C=C Bonds and Evidence of an Olefin–Disulfide Charge-Transfer Complex', *Angewandte Chemie International Edition* **2017**, *56*, 832–836.
- [67] C.-X. Miao, B. Yu, L.-N. He, 'Tert-butyl nitrite: a metal-free radical initiator for aerobic cleavage of benzylic CC bonds in compressed carbon dioxide', *Green Chemistry* **2011**, *13*, 541–544.
- [68] R. Lin, F. Chen, N. Jiao, 'Metal-Free, NHPI Catalyzed Oxidative Cleavage of C–C Double Bond Using Molecular Oxygen as Oxidant', *Organic Letters* **2012**, *14*, 4158–4161.
- [69] Y. H. Lin, I. D. Williams, P. Li, 'Selective oxidation of styrenes under oxygen catalyzed by cobalt chloride', *Applied Catalysis A: General* **1997**, *150*, 221–229.
- [70] F. R. Mayo, A. A. Miller, 'The Oxidation of Unsaturated Compounds. VI. The Effect of Oxygen Pressure on the Oxidation of α -Methylstyrene^{1,*}', *Journal of the American Chemical Society* **1958**, *80*, 2480–2493.
- [71] X. Zhou, H. Ji, 'Highly Efficient Oxidative Cleavage of Carbon-Carbon Double Bond over meso-Tetraphenyl Cobalt Porphyrin Catalyst in the Presence of Molecular Oxygen', *Chinese Journal of Chemistry* **2012**, *30*, 2103–2108.
- [72] G.-Z. Wang, X.-L. Li, J.-J. Dai, H.-J. Xu, 'AIBN-Catalyzed Oxidative Cleavage of gem-Disubstituted Alkenes with O₂ as an Oxidant', *The Journal of Organic Chemistry* **2014**, *79*, 7220–7225.
- [73] Y. Hayashi, M. Takeda, Y. Miyamoto, M. Shoji, 'Oxidative Double Bond Cleavage of α -Substituted Styrenes with Molecular Oxygen', *Chemistry Letters* **2002**, *3*, 414–414.
- [74] S. Hirashima, Y. Kudo, T. Nobuta, N. Tada, A. Itoh, 'Aerobic photo-oxidative cleavage of the C–C double bonds of styrenes', *Tetrahedron Letters* **2009**, *50*, 4328–4330.
- [75] M. Lara, F. G. Mutti, S. M. Glueck, W. Kroutil, 'Biocatalytic Cleavage of Alkenes with O₂ and *Trametes hirsuta* G FCC 047', *European Journal of Organic Chemistry* **2008**, *2008*, 3668–3672.
- [76] I. Hajnal, K. Faber, H. Schwab, M. Hall, K. Steiner, 'Oxidative Alkene Cleavage Catalysed by Manganese-Dependent Cupin TM1459 from *Thermotoga maritima*', *Advanced Synthesis &*

Catalysis **2015**, *357*, 3309–3316.

- [77] M. Kojima, M. Nakajoh, C. Matsubara, S. Hashimoto, 'Photooxygenation of aromatic alkenes in zeolite nanocavities', *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **2002**, 1894–1901.
- [78] S. Warwel, M. Sojka, M. R. gen Klaas, in *Organic Peroxygen Chemistry* (Ed.: W.A. Herrmann), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1993**, pp. 79–98.
- [79] K. Kaneda, S. Haruna, T. Imanaka, K. Kawamoto, 'Ruthenium-catalysed oxidative cleavage reaction of carbon–carbon double bonds using molecular oxygen', *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1990**, 1467–1468.
- [80] R. S. Murthy, M. Bio, Y. You, 'Low energy light-triggered oxidative cleavage of olefins', *Tetrahedron Letters* **2009**, *50*, 1041–1044.
- [81] R. Amorati, M. Lucarini, V. Mugnaini, G. F. Pedulli, F. Minisci, F. Recupero, F. Fontana, P. Astolfi, L. Greci, 'Hydroxylamines as Oxidation Catalysts: Thermochemical and Kinetic Studies', *The Journal of Organic Chemistry* **2003**, *68*, 1747–1754.
- [82] C. Ueda, M. Noyama, H. Ohmori, M. Masui, 'Reactivity of Phthalimide-*N*-oxyl : A Kinetic Study', *Chemical & Pharmaceutical Bulletin* **1987**, *35*, 1372–1377.
- [83] I. Hermans, J. Van Deun, K. Houthoofd, J. Peeters, P. A. Jacobs, 'Silica-immobilized *N*-hydroxyphthalimide: An efficient heterogeneous autoxidation catalyst', *Journal of Catalysis* **2007**, *251*, 204–212.
- [84] Y. Ishii, S. Sakaguchi, T. Iwahama, 'Innovation of Hydrocarbon Oxidation with Molecular Oxygen and Related Reactions', *Advanced Synthesis & Catalysis* **2001**, *343*, 393–427.
- [85] K. Matsunaka, T. Iwahama, S. Sakaguchi, Y. Ishii, 'A remarkable effect of quaternary ammonium bromide for the *N*-hydroxyphthalimide-catalyzed aerobic oxidation of hydrocarbons', *Tetrahedron Letters* **1999**, *40*, 2165–2168.
- [86] X. Yang, L. Zhou, Y. Chen, C. Chen, Y. Su, H. Miao, J. Xu, 'A promotion effect of alkaline-earth chloride on *N*-hydroxyphthalimide-catalyzed aerobic oxidation of hydrocarbons', *Catalysis Communications* **2009**, *11*, 171–174.
- [87] Z. Du, Z. Sun, W. Zhang, H. Miao, H. Ma, J. Xu, 'A free radical process for oxidation of hydrocarbons promoted by nonmetal xanthone and tetramethylammonium chloride under mild conditions', *Tetrahedron Letters* **2009**, *50*, 1677–1680.
- [88] W. Deng, Y. Wan, H. Jiang, W.-P. Luo, Z. Tan, Q. Jiang, C.-C. Guo, 'Solvent-Free Aerobic Oxidation of Toluene over Metalloporphyrin/NHPI/CTAB: Synergy and Mechanism', *Catalysis Letters* **2014**, *144*, 333–339.
- [89] N. Taha, Y. Sasson, 'Superior Performance of NHPI Cocatalyst in the Autoxidation of Methylbenzenes under Solvent-Free Phase Transfer Conditions', *Organic Process Research & Development* **2010**, *14*, 701–704.
- [90] T. Iwahama, S. Sakaguchi, Y. Ishii, 'Epoxidation of alkenes using dioxygen in the presence of an alcohol catalyzed by *N*-hydroxyphthalimide and hexafluoroacetone without any metal catalyst', *Chemical Communications* **1999**, 727–728.
- [91] X.-W. Wu, B.-D. Li, 'Preparation of high purity 1,2-diols by catalytic oxidation of linear terminal alkenes with H₂O₂ in the presence of carboxylic acids under solvent-free conditions', *Chinese Chemical Letters* **2014**, *25*, 459–462.

- [92] A. Campanella, M. A. Baltanás, 'Degradation of the oxirane ring of epoxidized vegetable oils in liquid-liquid systems: I. Hydrolysis and attack by H₂O₂', *Latin American applied research* **2005**, *35*, 205–210.
- [93] J. P. Guthrie, P. A. Cullimore, 'Effect of the acyl substituent on the equilibrium constant for hydration of esters', *Canadian Journal of Chemistry* **1980**, *58*, 1281–1294.
- [94] D. G. Lee, Yongfei. Yan, W. David. Chandler, 'Measurement of equilibrium constants for the formation of esters from aliphatic carboxylic acids and alcohols', *Analytical Chemistry* **1994**, *66*, 32–34.
- [95] <https://www.sigmaaldrich.com/poland.html>, (dostęp 25.10.2019).
- [96] J. S. Chickos, W. E. Acree, J. F. Liebman, 'Estimating Solid–Liquid Phase Change Enthalpies and Entropies', *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **1999**, *28*, 1535–1673.
- [97] P. A. Giguère, J. L. Carmichael, 'Heat Capacities for Water-Hydrogen Peroxide Systems between 25° and 60° C.', *Journal of Chemical & Engineering Data* **1962**, *7*, 526–527.
- [98] 'NIST Chemistry WebBook', <https://webbook.nist.gov/chemistry/>, (dostęp 25.10.2019)
- [99] <https://www.euroceras.com/de/home/>, (dostęp 25.10.2019)
- [100] S. R. Sandler, M. P. Sandler, W. Karo, *Polymer Synthesis*, Gulf Professional Publishing, **1992**.
- [101] N. Sawatari, T. Yokota, S. Sakaguchi, Y. Ishii, 'Alkane Oxidation with Air Catalyzed by Lipophilic N-Hydroxyphthalimides without Any Solvent', *The Journal of Organic Chemistry* **2001**, *66*, 7889–7891.
- [102] L. Bauer, S. V. Miarka, 'The Chemistry of N-Hydroxyphthalimide', *Journal of the American Chemical Society* **1957**, *79*, 1983–1985.
- [103] LászlóJ. Csányi, K. Jáky, 'Liquid-phase oxidation of hydrocarbons in the presence of different types of phase-transfer reagents', *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1997**, *120*, 125–138.
- [104] F. Recupero, C. Punta, 'Free Radical Functionalization of Organic Compounds Catalyzed by N-Hydroxyphthalimide', *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 3800–3842.
- [105] J. A. Riddick, 'Acid-Base Titrations in Nonaqueous Solvents', *Analytical Chemistry* **1958**, *30*, 793–805.
- [106] K. Kasperczyk, B. Orlińska, J. Zawadiak, 'Aerobic oxidation of cumene catalysed by 4-alkyloxycarbonyl-N-hydroxyphthalimide', *Central European Journal of Chemistry* **2014**, *12*, 1176–1182.
- [107] J. Kahovec, H. Pivcová, J. Pospíšil, 'Synthesis and properties of 2-alkyl- and 2,6-dialkyl-4-isopropenylphenols', *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* **1971**, *36*, 1986–1994.

7 Dorobek naukowy

Publikacje:

Oxidative cleavage of long-chain terminal alkenes to carboxylic acids,

Dariusz Pyszny, Tomasz Piotrowski, Beata Orlińska;

Organic Process Research & Development, 2019, 23, 3, 309-319.

Badania reakcji utleniającego rozszczepienia α -metylostyrenu tlenem wobec *N*-hydroksyftalimidu w alternatywnych rozpuszczalnikach,

Gabriela Dobras, Dawid Lisicki, Dariusz Pyszny, Beata Orlińska;

Przemysł Chemiczny, 2019, 98, 4, 610-615.

Solvent-free aerobic oxidative cleavage of alkenes catalyzed by *N*-hydroxyphthalimide,

Dariusz Pyszny, Beata Orlińska;

Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 2018, 124, 123–138.

Patenty:

Sposób utleniania wyższych alfa-olefin do kwasów karboksylowych wraz z oczyszczaniem produktu i oddzieleniem od katalizatora

Dariusz Pyszny, Beata Orlińska, Jan Zawadiak, Tomasz Piotrowski, Agata Jakubik-Kolon.

Patent nr 230814, udzielony dn. 2018-11-13.

Wyniki pracy prezentowane na konferencjach krajowych oraz międzynarodowych:

Utlenianie α -metylostyrenu w sprężonym dwutlenku węgla, poster

Dawid Lisicki, Dariusz Pyszny, Beata Orlińska;

Ochrona środowiska. XVIII Konferencja naukowo-techniczna, Ustroń-Jaszowiec, 08-10 listopada 2017 r.

Oxidation of long chain olefins with H₂O₂ to carboxylic acids, poster

Dariusz Pyszny, Beata Orlińska, Jan Zawadiak

15th International Congress of Young Chemists "YoungChem2017", Lublin 2017.

Solvent-free aerobic cleavage of C-C double bonds catalyzed by *N*-hydroxyphthalimide, poster

Beata Orlińska, Dariusz Pyszny

6th EuCheMS Chemistry Congress, Sewilla (Hiszpania) 11-15,09.2016

Solvent-free oxidation of olefins catalyzed by *N*-hydroxyphthalimide and alkylammonium salts, poster

Dariusz Pyszny, Beata Orlińska, Jan Zawadiak, Krzysztof Fojt

6th EuCheMS Chemistry Congress, Sewilla (Hiszpania) 11-15,09.2016

Utleniające rozszczepienie α -metylostyrenu katalizowane *N*-hydroksyftalimidem, poster

Dariusz Pyszny, Beata Orlińska, Agnieszka Tobała

8.Kongres Technologii Chemicznej, Rzeszów 2015.

Utleniające rozszczepienie α -metylostyrenu wobec układu złożonego z *N*-hydroksyftalimidu i soli metali przejściowych, poster

Dariusz Pyszny, Beata Orlińska

Konferencja "Platforma Wymiany Wiedzy i Doświadczenia" ICSO „Blachownia” Kędzierzyn-Koźle 2015.

Oxidative cleavage of α -olefins with green oxidants, poster

Dariusz Pyszny, Beata Orlińska, Jan Zawadiak

12th International Congress of Young Chemists "YoungChem2014", Szczecin 2014.

Udział w projektach:

Prace badawcze w ramach projektu finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki (grant Opus 7 nr UMO-2014/13/B/ST8/04256).

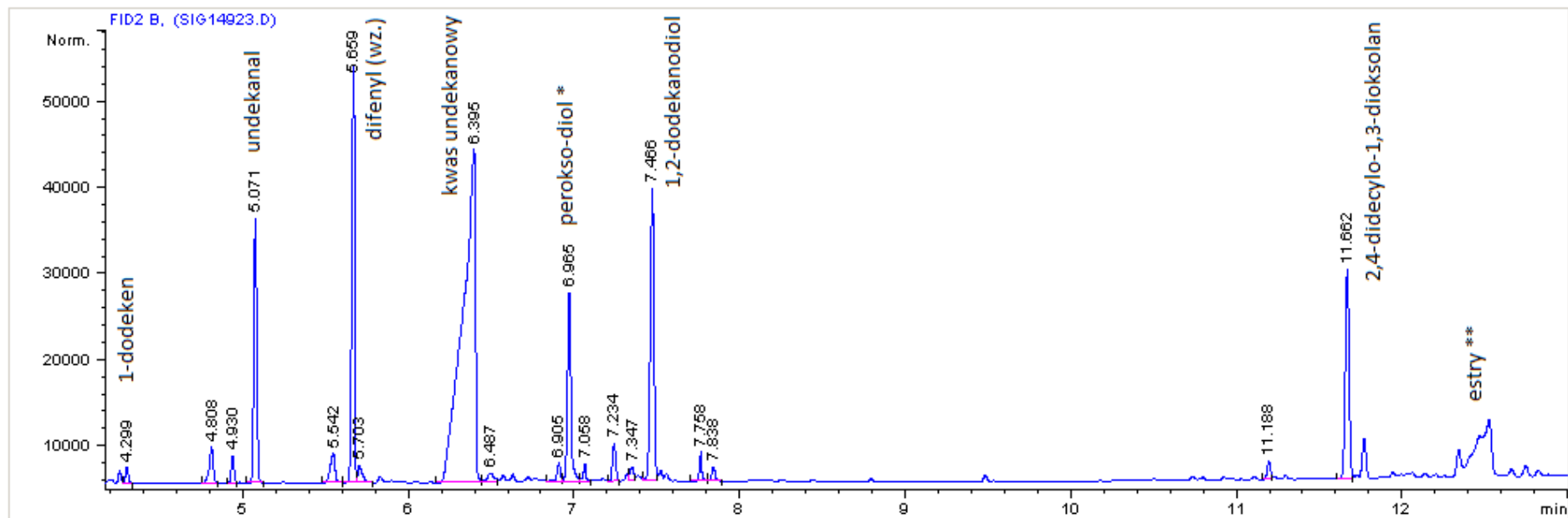
Współpraca z firmami i jednostkami naukowymi:

Współpraca z firmą Keim-Additec Surface GmbH.

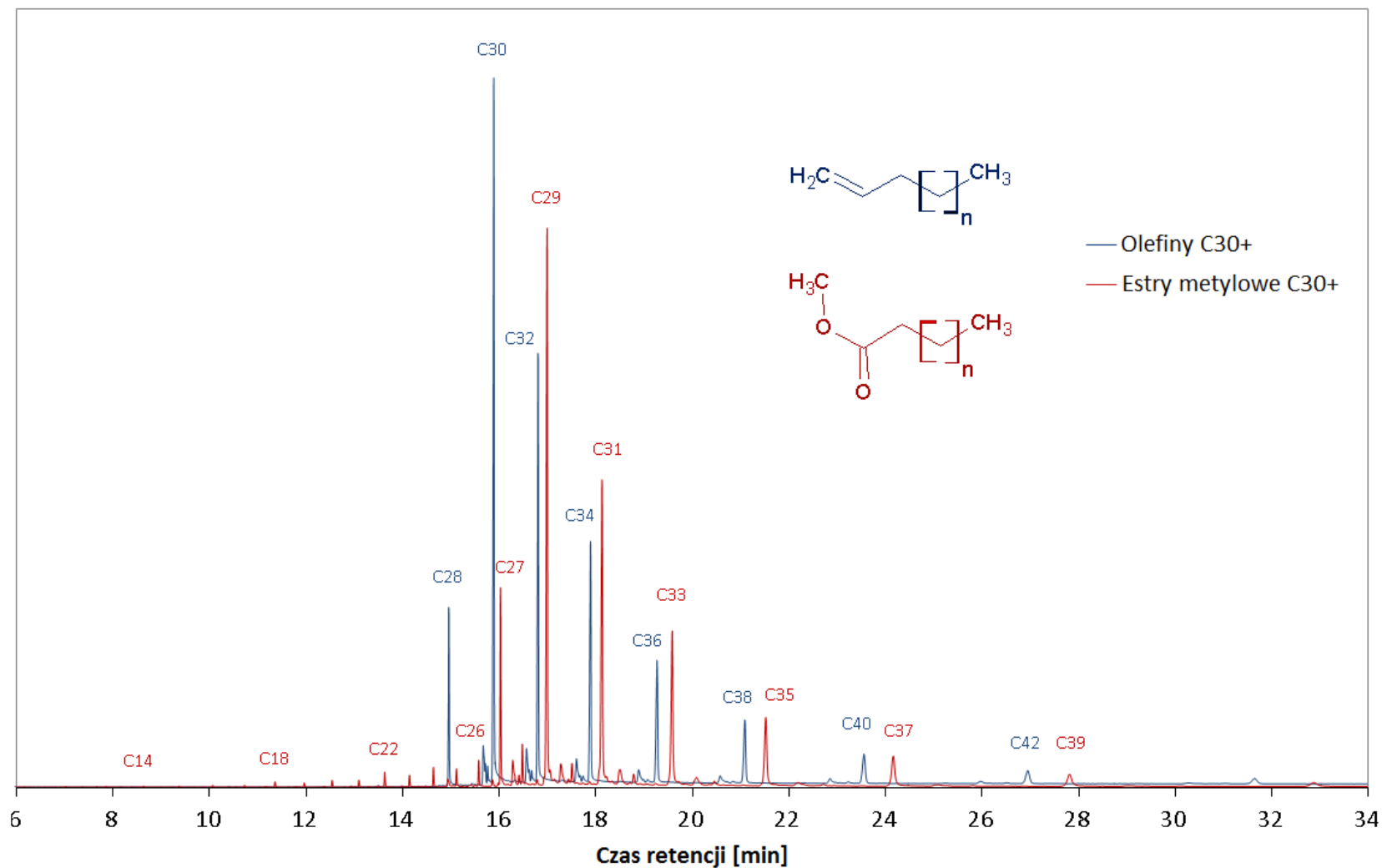
Stypendia:

Stypendium w ramach projektu DoktoRIS – Program stypendialny na rzecz innowacyjnego Śląska współfinansowanego przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego.

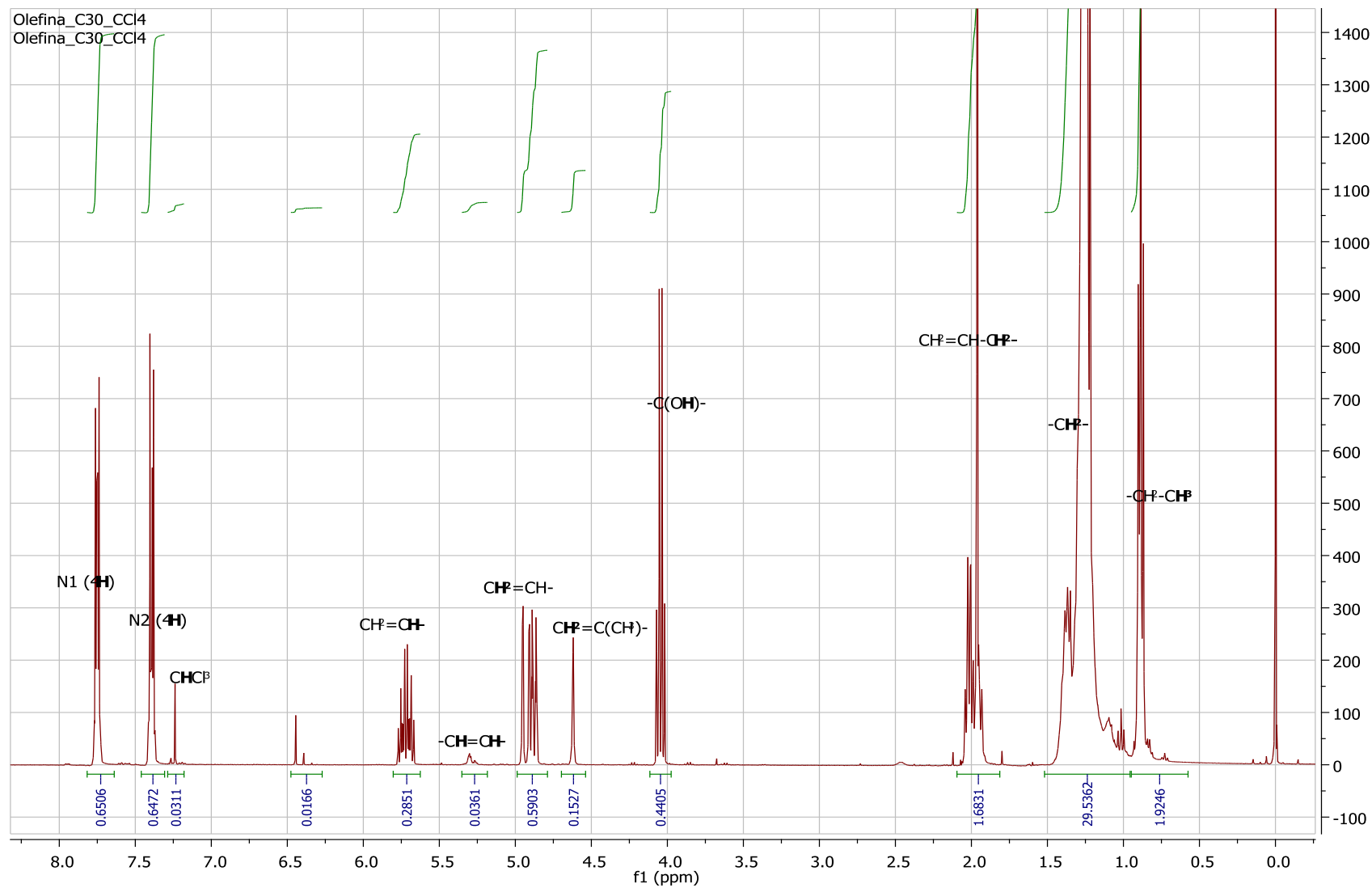
8 Załączniki



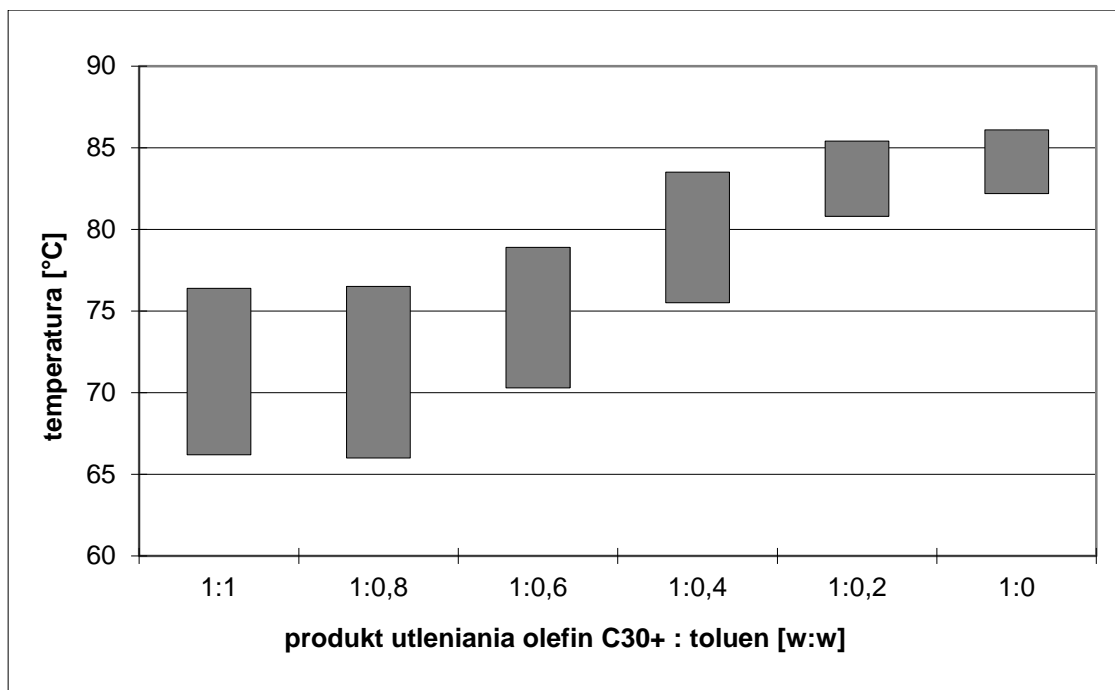
Załącznik 1. Chromatogram GC-FID z utleniania 1-dodekenu. *związki które częściowo degradują do 1,2-dodekanodiolu podczas analizy chromatograficznej.
**głównie estry kwasu undekanowego i 1,2-dodekanodiolu.



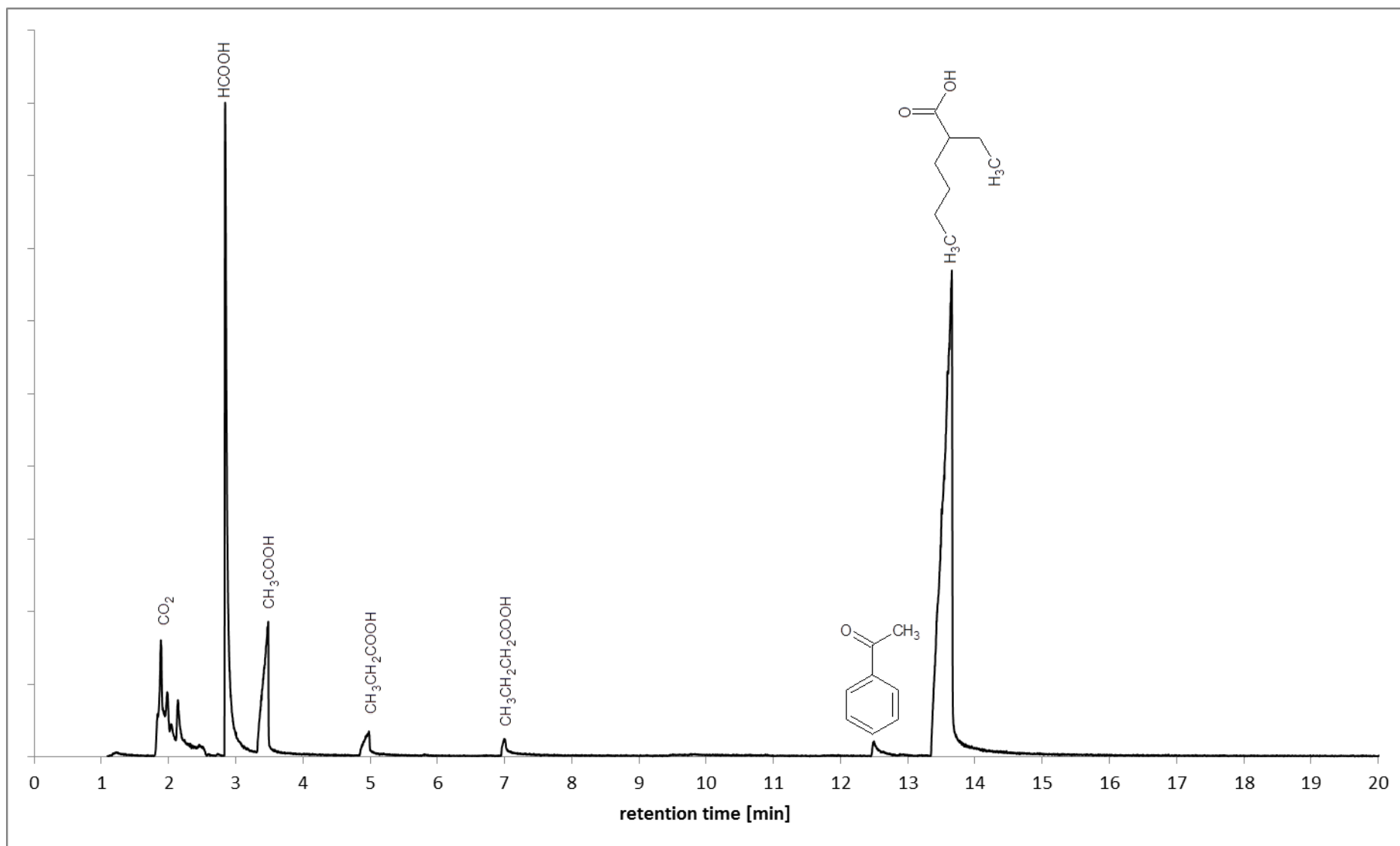
Załącznik 2. Chromatogramy GC-MS surowca (olefin C30+) oraz estryfikowanego produktu (estrów metylowych kwasów karboksylowych C30+). Liczbę atomów węgla w olefinach i kwasach karboksylowych (nie estrach!) podano nad pikami.



Załącznik 3. Widmo $^1\text{H-NMR}$ α -olefin C30+ w CCl_4 (400 MHz NMR).



Załącznik 4. Wpływ rozcieńczalnika na zakres temperatur topnienia produktu utleniania olefin C30+.



Załącznik 5. Chromatogram GC-MS fazy wodnej otrzymanej po 10 h utleniania olefin C30+.

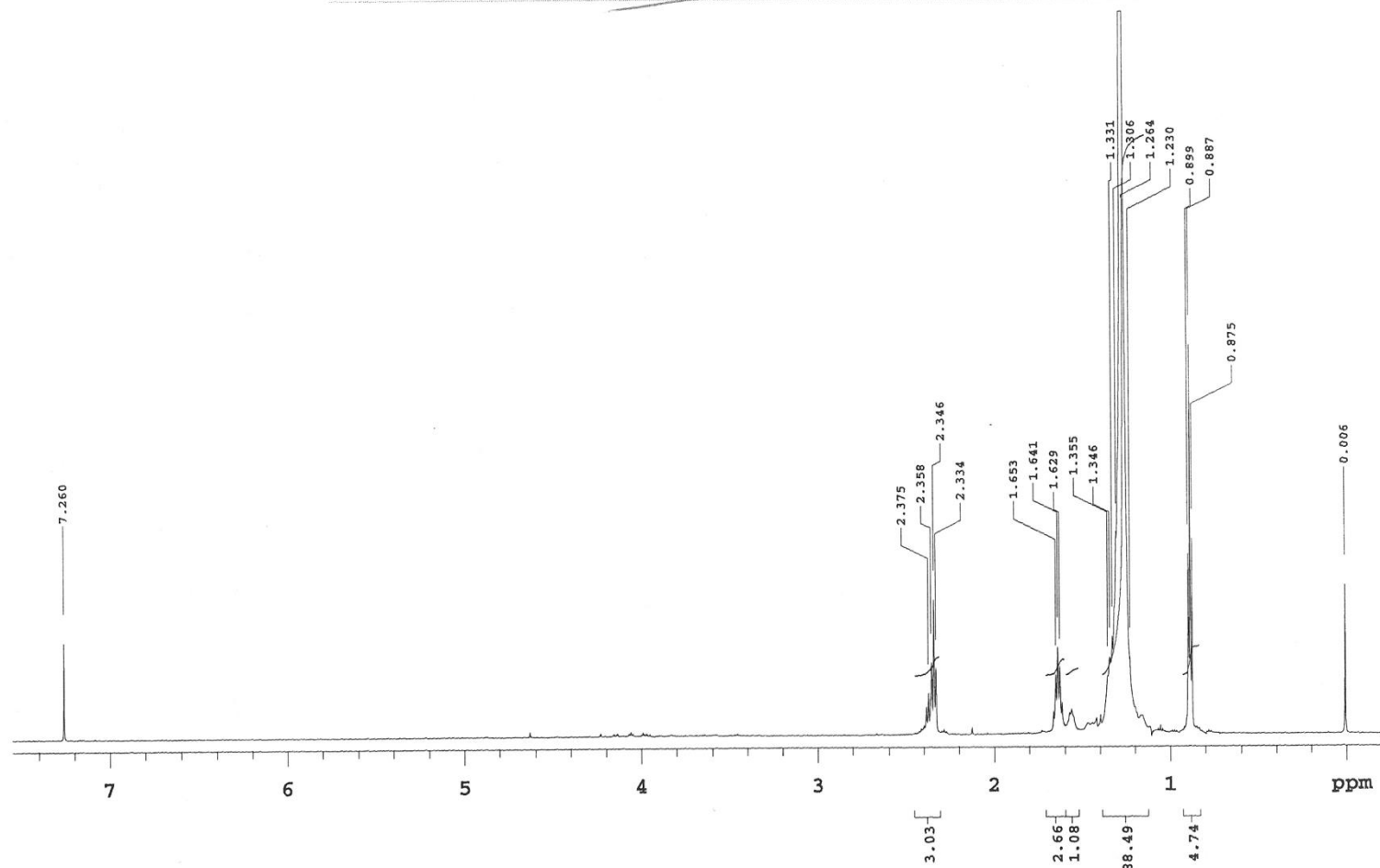
A0C30_0507H

Sample Name: A0C30_0507H
Date collected: 2018-10-01

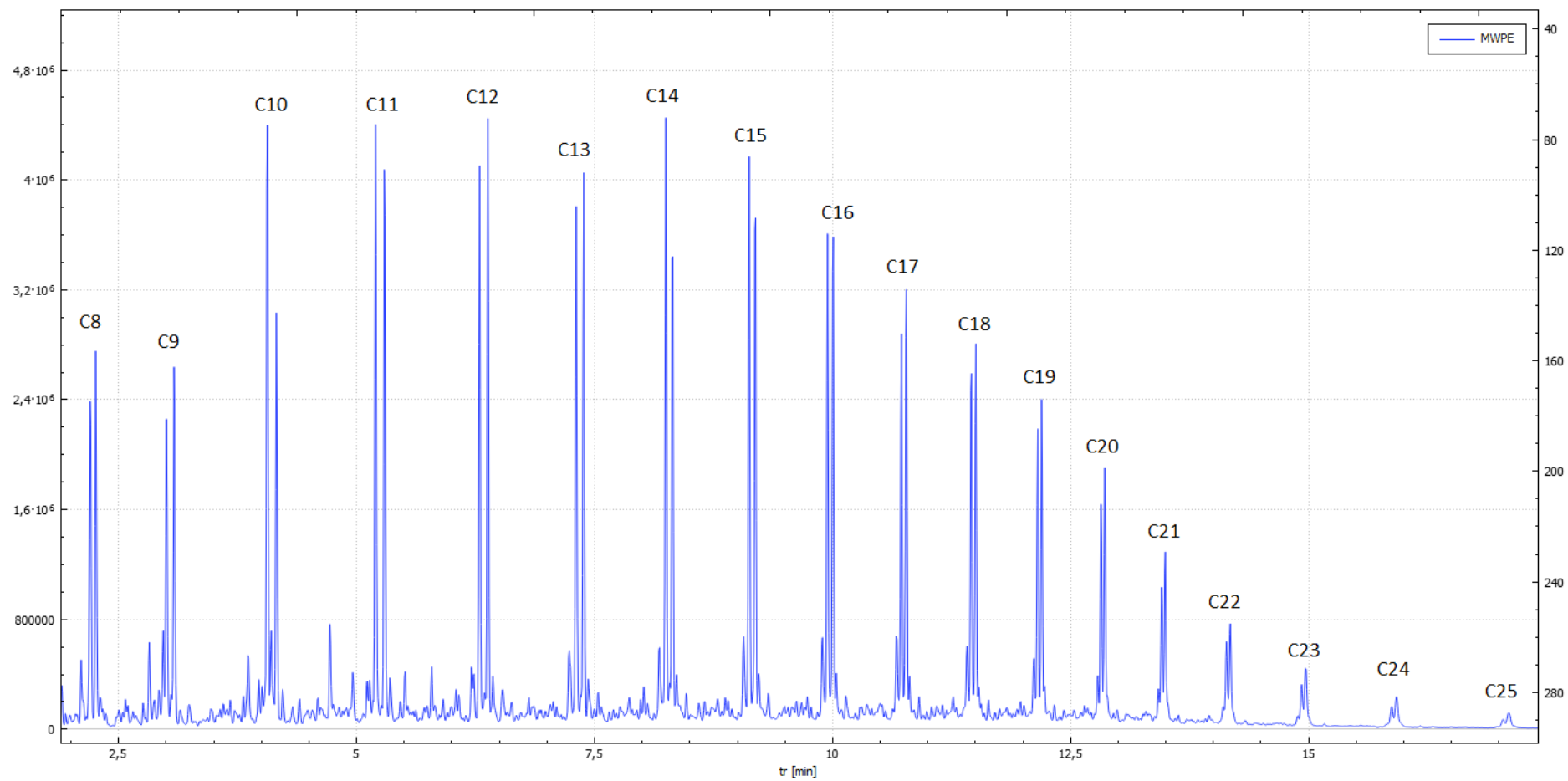
Pulse sequence: PROTON
Solvent: cdcl3

Temperature: 40
Spectrometer: nmr600-vnmrs600

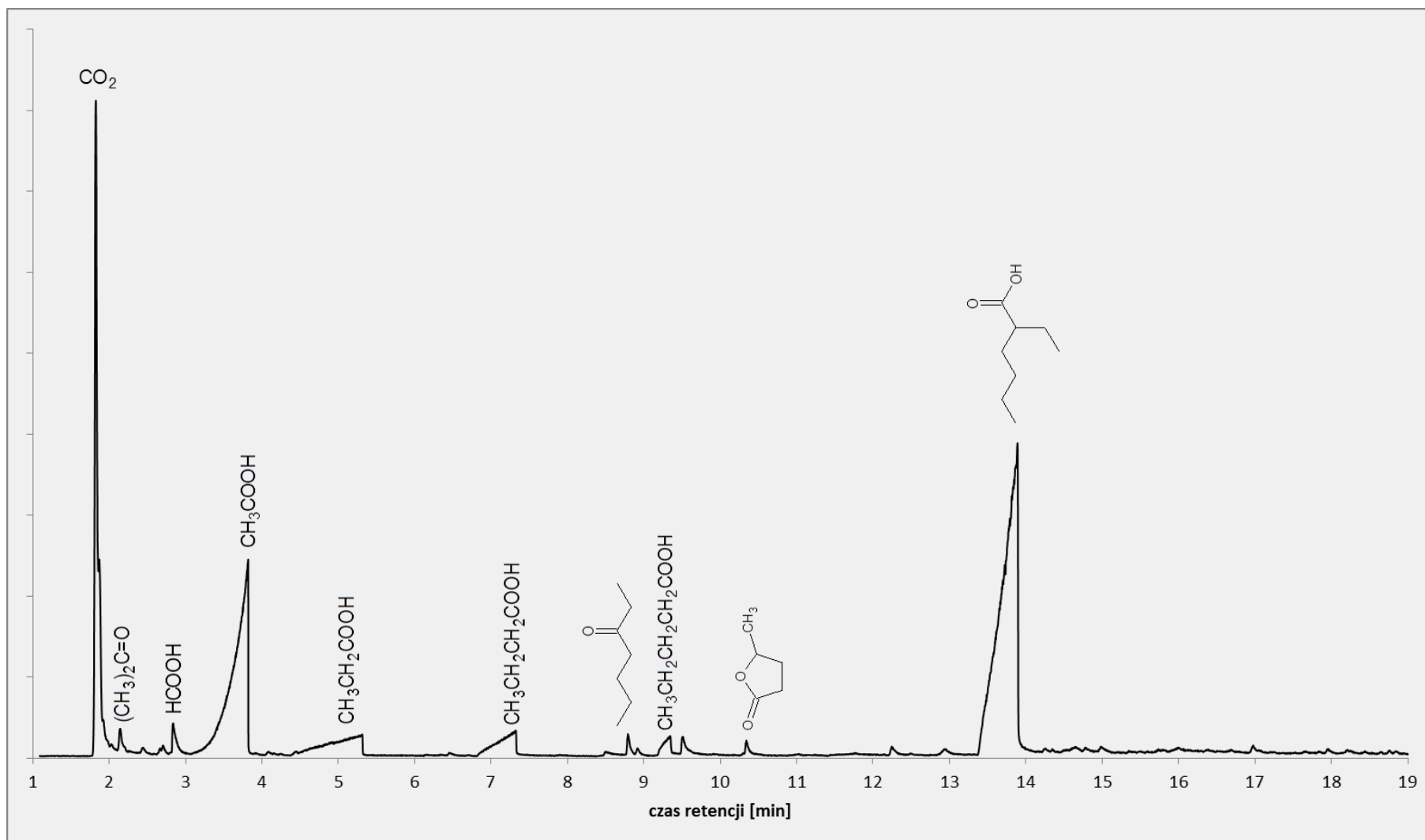
Study owner: vnmr1
Operator: vnmr1



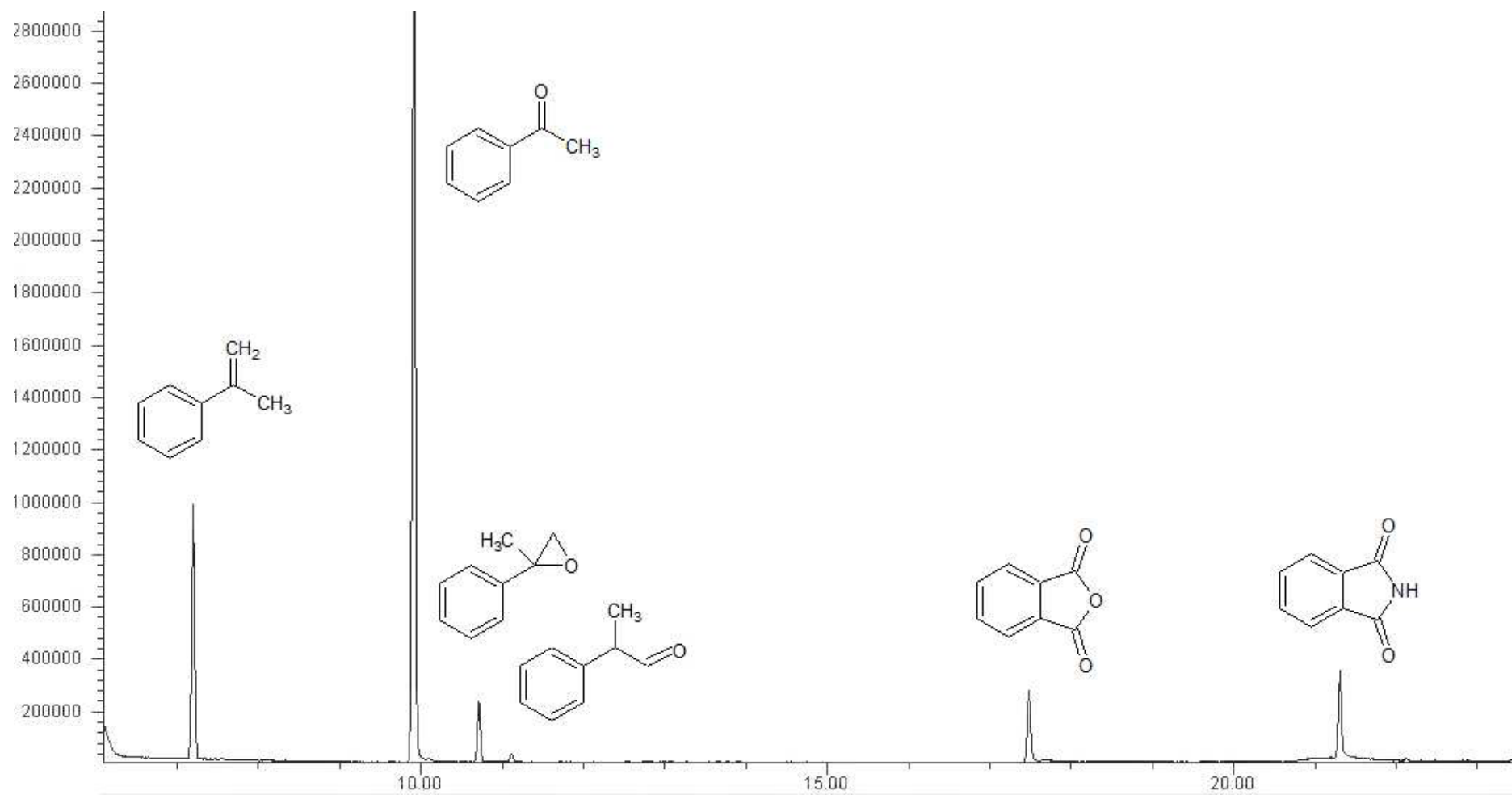
Załącznik 6. Widmo $^1\text{H-NMR}$ utlenionego produktu (kwasy karboksylowe C30+) w CDCl_3 . (pomiar w 40°C). Nieobecność pików charakterystycznych dla protonów w sąsiedztwie wiązań $\text{C}=\text{C}$ oznacza pełną konwersję olefin.



Załącznik 7. Chromatogram GC-MS mikrowosku polietylenowego (MWPE). Wartości nad pikami oznaczają liczbę atomów węgla w parach pików α -olefina i alkan.



Załącznik 8. Chromatogram GC-MS fazy wodnej otrzymanej po utlenianiu MWPE.



Załącznik 9. Chromatogram GC-MS produktu utleniania AMS.

NHPI-aceton

Sample Name:
AA-F-B-f7f14
Data Collected on:
nmr400-vnmrs400
Archive directory:

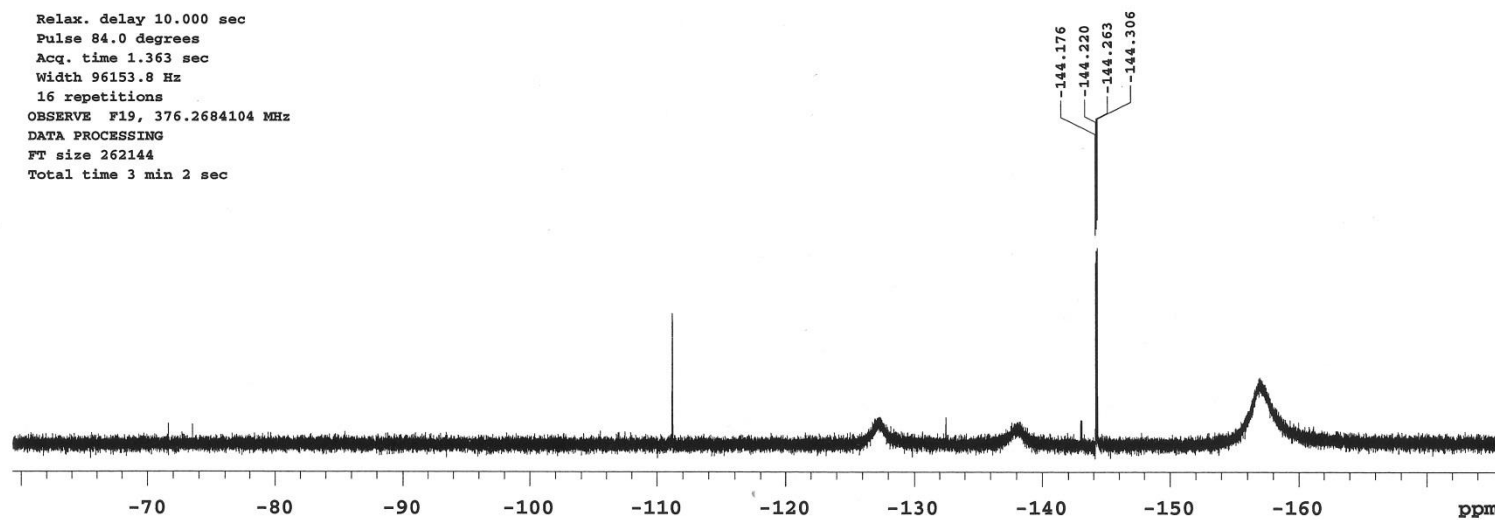
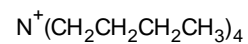
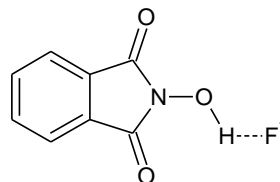
Sample directory:

FidFile: FLUORINE

Pulse Sequence: FLUORINE (s2pul)
Solvent: acetone
Data collected on: Jun 7 2016

Temp. 26.0 C / 299.1 K
Operator: main

Relax. delay 10.000 sec
Pulse 84.0 degrees
Acq. time 1.363 sec
Width 96153.8 Hz
16 repetitions
OBSERVE F19, 376.2684104 MHz
DATA PROCESSING
FT size 262144
Total time 3 min 2 sec



Załącznik 10. Widmo ^{19}F NMR dla kompleksu TBAF-NHPI w acetonie- d_6 .

