

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

Recenzja

pracy doktorskiej Pana mgr inż. Dariusza Pysznego pt. „Badania nad procesami utleniającego rozszczepienia alkenów z wykorzystaniem nadtlenu wodoru lub tlenu”

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

1. Aktualność i cel pracy

Przedstawiona do recenzji praca poświęcona jest głównie badaniom nad procesami utleniającego rozszczepienia wiązań podwójnych C=C w długołańcuchowych olefinach terminalnych (α -olefiny C₃₀+), za pomocą takich czynników utleniających, jak nadtlenek wodoru lub tlen, w odpowiednio dobranych warunkach i w obecności efektywnych układów katalitycznych, takich jak na przykład kwas wolframowy i fosforowy w kombinacji z katalizatorami przeniesienia międzyfazowego. Procesy te prowadzą do otrzymania produktu w formie polarnych wosków, znajdujących bardzo liczne zastosowania, między innymi w przemyśle budowlanym, w elektrotechnice, w rolnictwie, w kosmetyce i w produkcji polimerów.

Badania przedstawione w pracy są aktualne i dobrze wpisują się w nowoczesne trendy związane z rozwojem w przemyśle chemicznym przyjaznych środowisku naturalnemu technologii, wykorzystujących bezpieczne i stosunkowo tanie reagenty, często pozyskiwane również z odpadów. Do przyjaznych środowisku naturalnemu reagentów należą stosowane w pracy czynniki utleniające, takie jak: nadtlenek wodoru czy tlen. Natomiast utleniane w pracy długołańcuchowe olefiny terminalne mogą pochodzić nie tylko z krakingu termicznego wosków parafinowych, czy z procesu

oligomeryzacji etylenu, ale również mogą one być pozyskiwane z odpadowego polietylenu w procesie jego termicznego rozkładu. W przyszłości, badania te mogą stać się podstawą do powiększenia skali badanego procesu z laboratoryjnej do przemysłowej, na co wskazuje podjęta współpraca z firmą Keim-Additec Surface GmbH. Celowość podjętych badań, biorąc pod uwagę liczne zastosowania produktów utleniającego rozszczepienia wiązań podwójnych C=C w długołańcuchowych olefinach terminalnych, czyli polarnych wosków, jest uzasadniona.

Celem niniejszej pracy było zbadanie możliwości przeprowadzenia utleniającego rozszczepienia wiązań podwójnych w długołańcuchowych α -olefinach C30+, w wyniku którego powstaną produkty w postaci polarnych wosków o licznych zastosowaniach praktycznych. Badania służące realizacji tego celu były podzielone na kilka etapów, ponieważ Doktorant najpierw prowadził badania na związku modelowym, którym był 1-dodeken. Związek ten został wybrany ze względu na możliwość oznaczania produktów utleniającego rozszczepienia tego związku metodą chromatografii gazowej. Celem tego etapu było wyznaczenie najkorzystniejszych warunków do prowadzenia badanego procesu oraz dobór odpowiedniego katalizatora i utleniacza. Na podstawie wyników z tego etapu badań, Doktorant przeprowadził badania nad utleniającym rozszczepieniem wiązań podwójnych w α -olefinach C30+. Celem drugiego etapu badań było wyznaczenie najkorzystniejszych warunków do prowadzenia tego procesu, a także zbadanie wpływu rodzaju katalizatora PTC oraz dodatku kwasu mineralnego na zawartość grup karboksylowych i estrowych w produkcie utleniania i wyznaczenie efektów cieplnych dla badanego procesu. Celem trzeciego etapu pracy było sprawdzenie możliwości zastosowania metody opracowanej dla prowadzenia procesu utleniającego rozszczepienia wiązań podwójnych w α -olefinach C30+ do utleniającego rozszczepienia wiązań C=C w związkach zawartych w mikrowosku polietylenowym, otrzymanym z termicznego przetwarzania odpadowego polietylenu. Celem czwartego etapu pracy Doktoranta było zbadanie możliwości wykorzystania tlenu w reakcji utleniającego rozczepienia wiązań C=C w olefinach w obecności N-hydroksyftalimidu jako katalizatora w procesie z wykorzystaniem α -metylostyrenu, a także innych związków nienasyconych, w tym 1-dodekenu i w α -olefinach C30+.

Cele postawione w niniejszej pracy zostały zrealizowane. Realizacja ich wymagała od Doktoranta wysokiego poziomu wiedzy związanego z prowadzeniem procesów utleniania, a także z prowadzeniem procesów w warunkach katalizy przeniesienia

międzyfazowego oraz znajomości metod analitycznych potrzebnych do identyfikacji i ilościowego oznaczania składników mieszanin poreakcyjnych, w tym: chromatografii gazowej, chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas, czy spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego.

2. Zakres pracy

Recenzowana praca napisana jest w układzie tradycyjnym i liczy 150 stron. Dysertacja jest ilustrowana 43 rysunkami, 37 wykresami, 10 załącznikami znajdującymi się na końcu pracy oraz 47 tabelami i zacytowano w niej 107 pozycji literaturowych (przy czym 33% publikacji zawartych w spisie literatury to publikacje, które ukazały się w latach 2010-2020). Część literaturową poprzedza spis skrótów oraz punkt będący wstępem do pracy, w którym omawiany jest również cel realizowanych badań. Po części literaturowej Doktorant prezentuje omówienie wyników, w którym również został omówiony zakres realizowanych w dysertacji prac badawczych oraz podsumowanie i wnioski. Po tych dwóch punktach głównych znajduje się część eksperymentalna, w której omówiono metody prowadzenia procesów utleniania, metody analityczne wykorzystywane podczas badań, a także przedstawiono sposób prowadzenia obliczeń oraz stosowane w pracy odczynniki. Na końcu pracy został przedstawiony wykaz literatury oraz dorobek naukowy Doktoranta, a także znajdują się tam załączniki do pracy.

W części literaturowej (punkt główny 2) w podpunkcie 2.1 Doktorant omówił szczegółowo główne przemysłowe metody otrzymywania długołańcuchowych olefin, w tym metodę krakingu termicznego wosków parafinowych i metodę oligomeryzacji etylenu. Wspomniał również o możliwości otrzymywania α -olefin w procesie termicznego rozkładu odpadowego polietylenu. W punkcie 2.2 zostały przedstawione różne metody otrzymywania kwasów karboksylowych z α -olefin, polegające na hydroformylowaniu, hydrokarboksylowaniu oraz na utlenianiu. Największą uwagę Doktorant poświęcił w tym punkcie procesom utleniającego rozczepienia wiązań podwójnych, omawiając szczegółowo zastosowanie w tych procesach OsO_4 oraz ozonu, a także przedstawiając wady i zalety związane z realizacją tych procesów. W następnych punktach części literaturowej omówiono szczegółowo procesy rozczepienia wiązań podwójnych za pomocą takich utleniaczy, jak: peroxymonosiarczanu potasu (nazwa handlowa Oxone), organiczne związki nadtlenowe, nadtlenek wodoru i tlen

cząsteczkowy. Zebrana literatura dotycząca zastosowania peroxymonosiarczanu potasu w rozczepieniu wiązań podwójnych w olefinach pokazuje, że związek ten był stosowany między innymi w obecności RuCl_3 i kwasu 4-jodobenzoesowego. Zastosowanie tego drugiego związku pozwoliło osiągnąć wysokie wydajności kwasów karboksylowych (do 90%) w stosunkowo łagodnych warunkach – temperatura 60°C i czas 8h, przy zastosowaniu mieszaniny acetonitrylu i wody w roli rozpuszczalnika. W przypadku organicznych związków nadtlenowych omówiono zastosowanie w rozczepieniu wiązań podwójnych w olefinach takich utleniaczy, jak: kwas m-chloronadtlenobenzoesowy, kwas nadtlenooctowy oraz wodoronadtlenek t-butylu. Jednak największą uwagę poświęcono zastosowaniu w tym procesie nadtlenku wodoru i tlenu cząsteczkowego, które uznaje się za ekologiczne utleniacze. W omawianych badaniach prowadzonych z użyciem nadtlenku wodoru przedstawiono najpierw zagadnienia związane z utlenianiem olefin alifatycznych, później olefin cyklicznych, a na końcu dane literaturowe dotyczące utleniania kwasów tłuszczowych i ich estrów. W przypadku olefin alifatycznych przedstawiono głównie wyniki badań nad utlenianiem 1-oktenu za pomocą nadtlenku wodoru do kwasu heptanowego lub heptanal. Najlepsze wyniki w tym procesie otrzymano w obecności takich katalizatorów jak: kwas 6-molibdeno-6-wolframofosforowy na nośniku w postaci MgO (wydajność kwasu heptanowego 100%), tereftalan chromu(III) o strukturze MOF (wydajność kwasu heptanowego 90%), czy związków wolframu, stosowanych w postaci peroksofosforowolframianów z kationami o charakterze czwartorzędowych soli alkiloamoniumowych, ale bez udziału rozpuszczalnika (wydajność kwasu heptanowego 80-96%). Natomiast inne badania literaturowe prowadzone z udziałem różnych czwartorzędowych soli amoniowych i fosfoniowych w reakcjach utleniania nadtlenkiem wodoru alifatycznych olefin terminalnych (C_{10} , C_{12} , C_{18}) i w obecności Na_2WO_4 i H_3PO_4 , pozwoliły również otrzymać odpowiednie kwasy karboksylowe. Badania te pokazały, że sole amoniowe pozwalają uzyskać wyższe wydajności dla wyższych olefin niż sole fosfoniowe oraz, że sole bromkowe katalizują rozkład nadtlenku wodoru. Podpunkt omawiający utlenianie olefin cyklicznych jest poświęcony głównie utlenianiu cykloheksenu do kwasu adypinowego za pomocą nadtlenku wodoru. W badaniach tych stosowano w roli katalizatora między innymi Na_2WO_4 z wodorosiarczanem metylo-tri-n-oktyloamoniumowym, Na_2WO_4 z kwasem szczawiowym, czy kwas wolframowy z dodatkiem kwasów mineralnych, co pozwoliło na osiągnięcie wydajności kwasu adypinowego powyżej 93%. Doniesienia literaturowe, dotyczące utleniania wiązań nienasyconych w kwasach

tłuszczowych i ich estrach, zostały przedstawione podpunkcie 2.5.3. części literaturowej. Badania te dotyczyły głównie kwasu oleinowego, który przekształcano do kwasu azelainowego i pelargonowego. Wykazano w nich, że proces utleniającego rozszczepienia kwasu oleinowego może być realizowany procesie jednoetapowym z zastosowaniem np. katalizatora perokso-tris(cetylopirydyno)-12-wolframofosforanwolframowego lub kompleksów peroksowolframowych, które zostały wytworzone in-situ z odpowiednich czwartorzędowych soli amoniowych i $H_3PW_{12}O_{40}$ w 30% H_2O_2 . W pierwszym przypadku uzyskano kwas azelainowy i pelargonowy z sumaryczną wydajnością 57% po 5 h reakcji i w temperaturze $90^\circ C$, natomiast w drugim przypadku, największe wydajności kwasu azelainowego (powyżej 80%) uzyskano wobec katalizatora posiadającego kationy cetylopirydyniowe po 5 h reakcji i w temperaturze $85^\circ C$. Kwas oleinowy można również poddawać procesowi utleniającego rozszczepienia w 2 etapach, to znaczy, przekształcając go najpierw w diol – w tym etapie stosowany jest jako utleniacz nadtlenek wodoru a jako katalizator kwas wolframowy, a następnie w drugim etapie utlenianie prowadzone jest już za pomocą tlenu i również w obecności kwasu wolframowego (proces ciśnieniowy). Przy czym w obu etapach katalizatorem jest kwas wolframowy. Kwas azelainowy w tym sposobie prowadzenia procesu uzyskuje się z wydajnością 52,5% po 4,5 h prowadzenia procesu.

Osobny podpunkt w części literaturowej (podpunkt 2.6) został poświęcony utlenianiu olefin wobec katalizatorów wolframowych. Przedstawiono w nim najpierw etapy utleniającego rozszczepienia wiązań $C=C$ w reakcji z nadtlaniem wodoru, a później omówiono mechanizmy utleniania wiązań podwójnych i grup hydroksylowych nadtlaniem wodoru w obecności katalizatora wolframowego.

Podpunkt 2.7 części literaturowej został poświęcony zagadnieniom związanym z rozszczepieniem wiązań podwójnych za pomocą tlenu cząsteczkowego, natomiast punkt 2.8 utlenianiu olefin tlenem wobec N-hydroksyftalimidu. W pierwszym z tych podpunktów Doktorant przedstawił głównie procesy związane rozszczepieniem wiązań podwójnych w α -metylostyrenie, prowadzące do powstania acetofenonu. Procesy te były prowadzone zarówno bez udziału katalizatora, jak i w obecności katalizatorów w postaci związków metali przejściowych lub organokatalizatorów. Porównanie wyników uzyskanych w przedstawionych procesach pokazało, że największą wydajność acetofenonu uzyskano wobec kompleksu chlorku miedzi(II) z fenantroliną i wynosiła ona 91%. Przy czym istotną rolę w tym procesie odgrywał rozpuszczalnik (tetrahydrofuran),

który w reakcji z O_2 przekształcał się w wodoronadtlenek, który reagował z α -metylostyrenem. W przypadku badań nad utlenianiu olefin tlenem wobec N-hydroksyftalimidu Doktorant, na podstawie doniesień literaturowych, przedstawił wady i zalety stosowania tego związku w reakcjach utleniania tlenem trypletowym, a następnie omówił, głównie na przykładzie α -metylostyrenu, procesy rozszczepienia wiązań C=C pod działaniem tlenu i w obecności N-hydroksyftalimidu. W podpunkcie tym został też omówiony mechanizm rozszczepienia olefin aromatycznych (w tym α -metylostyrenu) w obecności N-hydroksyftalimidu i tlenu. Według tego mechanizmu w pierwszym etapie wytwarzany jest rodnik PINO, który reaguje ze związkiem olefinowym i wytwarzany jest addukt, który później reaguje z tlenem tworząc rodnik peroksyłowy, rozpadający się w następnym etapie do dioksetanu z odtworzeniem rodnika PINO. Z dioksetanu powstają następnie keton i formaldehyd.

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

Omówienie wyników zawarte w pracy Doktoranta (punkt główny 3) zawiera na początku podpunkt omawiający zakres prac zrealizowanych przez Doktoranta. Następnie Doktorant zaprezentował wyniki badań dotyczące utleniania 1-dodekenu za pomocą nadtlenu wodoru. W tym **pierwszym etapie** pracy Doktorant przeprowadził najpierw badania nad doбором odpowiedniego układu utleniacz-katalizator dla procesu utleniającego rozszczepienia wiązań podwójnych C=C w 1-dodekenu. Badaniom zostały poddane następujące utleniacze z katalizatorami: wodoronadtlenek t-butylu z chlorkiem indu(III) i peroksymonosiarczan potasu (Oxone) z kwasem 4-jodobenzoowym. Jednak te wybrane układy utleniacz-katalizator nie sprawdziły się w badanym procesie, ze względu na niską wydajność kwasu undekanowego (odpowiednio 3% i 6%) mimo zastosowania czasu reakcji wynoszącego 8h. W kolejnych badaniach tego etapu pracy Doktorant zastosował nadtlenek wodoru jako czynnik utleniający oraz katalizatory oparte na pierwiastkach bloku d (wolframowe, molibdenowe i renowe) wraz z chlorkiem cetylopirydyniowym w roli katalizatora przeniesienia międzyfazowego, ponieważ procesy były prowadzone w układzie dwufazowym bez udziału dodatkowych rozpuszczalników. W badaniach tych, najlepsze wyniki uzyskano stosując kwas wolframowy (H_2WO_4) jako katalizator. Zastosowanie tego katalizatora pozwoliło osiągnąć wydajność kwasu undekanowego wynoszącą 49%, przy konwersji surowca wynoszącej 100%. Następnie do badań utleniającego rozszczepienia wiązania C=C w 1-

dodekenie za pomocą nadtlenu wodoru zostały zastosowane: kwas fosfomolibdenowy ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$), kwas fosforowolframowy ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) oraz układy katalityczne złożone z tych kwasów w różnym stosunku Mo:W z dodatkiem chlorku cetylopirydyniowego w roli katalizatora przeniesienia międzyfazowego. Najlepsze wyniki w reakcji utleniającego rozszczepienia wiązania C=C w 1-dodekenie uzyskano wobec katalizatorów wolframowych, a w szczególności wobec H_2WO_4 z H_3PO_4 . Dlatego dalsze badania nad tą reakcją prowadzono z udziałem nadtlenu wodoru oraz mieszanin kwasu wolframowego i ortofosforowego, z których *in situ* tworzyły się heteropolikwasy. Badania te pokazały, że oprócz produktu głównego (kwasu undekanowego), jako produkty uboczne w badanym procesie powstawały undekanal, 1,2-epoksydodekan, 1,2-dodekanodiol, a także stwierdzono obecność estrów kwasu undekanowego, acetalu i hemiacetalu, natomiast konwersja 1-dodekenu osiągnęła wartość 100% po około 400 minutach prowadzenia procesu. Badania wpływu dodatku odpowiedniego kwasu do mieszaniny reakcyjnej (H_3PO_4 , HCOOH , p-toluenosulfonowego oraz H_2SO_4) wykonywane w następnej kolejności pokazały, że największą wydajność produktów rozszczepienia wiązania C=C, to znaczy kwasu undekanowego (47%) i undekanal (14%), a także pełną konwersję 1-dodekenu uzyskuje się, gdy w postaci dodatku zastosujemy kwas ortofosforowy. Badania wpływu stężenia nadtlenu wodoru (30%, 50% i 60% roztwory wodne) oraz jego ilości (stosunek molowy nadtlenek wodoru/olefina 4-6) pokazały, że najkorzystniej jest stosować 50% roztwór nadtlenek wodoru i stosunek molowy nadtlenek wodoru/olefina 5 lub 6 (biorąc pod uwagę wydajność kwasu undekanowego). Badania wpływu temperatury przeprowadzono dla temperatur 70, 80 i 90°C. Badania te pokazały, że podwyższanie temperatury znacząco przyspiesza reakcje tworzenia kwasu undekanowego, natomiast obniżenie temperatury reakcji pozwala osiągnąć wyższe wydajności kwasu karboksylowego. Ponadto, wyższa temperatura powoduje szybszy rozkład H_2O_2 , dlatego aby osiągnąć w wyższej temperaturze wyższe wydajności kwasu undekanowego, należy zastosować duży nadmiar nadtlenu wodoru. Natomiast badania nad doбором odpowiedniego katalizatora przeniesienia międzyfazowego wykazały, że dobór tego katalizatora (biorąc pod uwagę zarówno budowę anionu jak i kationu) ma istotne znaczenie dla przebiegu utleniającego rozszczepienia wiązania C=C w 1-dodekenie. Zastosowanie 5 z 9 badanych przez Doktoranta katalizatorów przeniesienia międzyfazowego pozwoliło osiągnąć pełną konwersję 1-dodekenu. Były to p-toluenosulfonian cetylotrimetyloamoniowy, Luviquat (diwodorofosforan

cetylodimetylo(2-hydroksyetylo)amoniowy), chlorek cetylopirydyniowy, bromek dimetylodioktadecyloamoniowy i Aliquat336 (chlorek metylotrioktyloamoniowy). Przy czym, zastosowanie p-toluenosulfonianu cetylotrimetyloamoniowego, pozwoliło uzyskać najwyższą wydajność produktów rozszczepienia wiązania C=C w 1-dodekenie. Dla kwasu undekanowego wydajność wynosiła bowiem 52%, a dla undekanal 16%.

Podsumowując pierwszy etap pracy Doktoranta, należy stwierdzić, że badania nad utleniającym rozszczepieniem 1-dodekenu pokazały, że najkorzystniej jest w tym procesie zastosować nadtlenek wodoru o stężeniu 50%, przy czym stosunek molowy nadtlenek wodoru/olefina powinien wynosić co najmniej 5:1, a jako katalizatory powinny być stosowane w tym procesie H_2WO_4 oraz H_3PO_4 w ilości 3% mol w obecności 3% mol p-toluenosulfonianu cetylotrimetyloamoniowego stosowanego w roli katalizatora przeniesienia międzyfazowego. Natomiast najkorzystniejszą temperaturą do prowadzenia tego procesu jest temperatura 80°C. Badania przeprowadzone w tych warunkach, ale w większej skali pozwoliły po czasie 200 minut uzyskać konwersję 1-dodekenu bliską 100%, a wydajność kwasu undekanowego osiągnęła wartość 90% po 800 minutach prowadzenia procesu.

Wyniki otrzymane podczas badań utleniającego rozszczepienia 1-dodekenu (pierwszy etap badań) zostały wykorzystane przez Doktoranta **w drugim etapie** badań do wyznaczenia najkorzystniejszych warunków prowadzenia procesu utleniającego rozszczepienia α -olefin C30+ za pomocą nadtlenku wodoru w celu otrzymywania produktów o charakterze polarnych wosków. W badaniach wykorzystano α -olefiny C30+ firmy Chevron-Philips, zawierające 71,4% n- α -olefin oraz 24,7% rozgałęzionych α -olefin. Podczas tych badań zbadano wpływ szybkości mieszania, ilości i rodzaju katalizatora przeniesienia międzyfazowego, ilości H_2WO_4 , H_2O_2 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , dodatku rozcieńczalnika oraz temperatury. Przebieg reakcji badano poprzez określenie zawartości kwasów karboksylowych i estrów tj. oznaczając liczbę kwasową oraz liczbę zmydlania. Badania prowadzone w drugim etapie pracy pokazały, że szybkość mieszania 500 rpm jest wystarczająca w przypadku procesu utleniającego rozszczepienia prowadzonego bez rozpuszczalnika, natomiast zastosowanie rozcieńczalnika pozwala obniżyć wymaganą dla tego procesu szybkość mieszania do 300 rpm. W badaniach nad wpływem ilości i rodzaju katalizatora przeniesienia międzyfazowego wykorzystano handlowo dostępne sole amoniowe, takie jak: p-toluenosulfonian cetylotrimetyloamoniowy, diwodorofosforan cetylodimetylo(2-

hydroksyetylo)amoniowy (Luviquat), wodorosiarczan tetrabutylamoniowy oraz chlorek cetylopirydyniowy. Z badań tych wynika, że najkorzystniej jest stosować *p*-toluenosulfonian cetylotrimetyloamoniowy (CTMAPTS) w ilości 2,5%, a stosowanie katalizatora przeniesienia międzyfazowego zawierającego jony halogenkowe nie jest korzystne, za względu na nieefektywny rozkład nadtlenu wodoru. Badania nad wpływem ilości i rodzaju kwasu mineralnego (H_3PO_4 i H_2SO_4), w których również zastosowano żywicę jonowymienną DOWEX 1X8, pokazały, że w obecności *p*-toluenosulfonianu cetylotrimetyloamoniowego dodatek H_2SO_4 zwiększa ilość długołańcuchowych estrów, natomiast dodatek H_3PO_4 poprawia wydajność procesu utleniania olefin C30+ do kwasów karboksylowych. Badania nad wpływem ilości nadtlenu wodoru (w zakresie od 4-8 moli nadtlenu wodoru na mol wiązań C=C) i stężenia nadtlenu wodoru (w zakresie 30%÷50%) pokazały, że korzystnie jest stosować 5 moli nadmiaru H_2O_2 na 1 mol wiązań C=C i, że biorąc pod uwagę koszty prowadzenia procesu utleniania i jego bezpieczeństwo, korzystnie jest w tym procesie zastąpić 50% H_2O_2 - 30% H_2O_2 , wiąże się to jednak z używaniem większych objętości roztworu 30% H_2O_2 i ze zmniejszeniem wydajności produktu z jednostki objętości reaktora. Badania wpływu ilości kwasu wolframowego w ilości 0,5-3% pokazały, że najkorzystniej jest prowadzić proces utleniania olefin C30+ w obecności 1,5% tego katalizatora i w obecności *p*-toluenosulfonianu cetylotrimetyloamoniowego. Badania utleniania olefin C30+ w temperaturach 90°C oraz 100°C (bez rozpuszczalnika) pokazały, że wraz ze wzrostem temperatury zwiększały się wartości liczby zmydlania (94 mgKOH/g) i liczby estrowej (31 mgKOH/g), ale otrzymywano niską wartość liczby kwasowej (64 mgKOH/g). Ze względu na krzepnięcie oraz duże lepkości mieszaniny poreakcyjnej uzyskiwanej w procesach utleniania olefin C30+, Doktorant zdecydował się na zbadanie możliwości zastosowania w nim dodatku rozcieńczalnika w postaci alifatycznych lub aromatycznych węglowodorów. Do badań wybrane zostały: metylocykloheksan, heptan oraz tert-butylbenzen, a stosunek masy rozcieńczalnika do masy olefiny wynosił 4/5. Badania te pokazały, że zastosowanie już niedużych ilości rozcieńczalników pozwala na prowadzenie procesu utleniania w 80°C bez krzepnięcia lub przegrzewania mieszaniny reakcyjnej. Najlepsze wyniki uzyskano stosując metylocykloheksan jako rozcieńczalnik i prowadząc proces w obecności 2,5% *p*-toluenosulfonianu cetylotrimetyloamoniowego i 3% kwasu wolframowego. Zastosowanie takiego rozcieńczalnika i wymienionych wyżej ilości katalizatora PTC i kwasu wolframowego pozwoliło osiągnąć wartość LK=65

mgKOH/g i LZ=81 mgKOH/g. Drugi etap badań Doktoranta uwzględniał również: oczyszczanie produktu utleniania α -olefin C30+, określenie efektów cieplnych utleniającego rozszczepienia α -olefin C30+, a także przedstawienie wstępnych założeń technologicznych procesu utleniania α -olefin C30+. Oczyszczanie produktu utleniania α -olefin C30+ Doktorant prowadził najpierw przez przemywanie na gorąco wodą mieszaniny poreakcyjnej w celu usunięcia rozpuszczalnych w wodzie kwasów karboksylowych, a także kwasu fosforowego lub siarkowego. Kolejny etap oczyszczania polegał na usuwaniu katalizatora wolframowego w wyniku: 1) przemywania produktu odpowiednimi rozpuszczalnikami – przy czym najlepsze wyniki w tej metodzie oczyszczania uzyskał prowadząc krystalizację z heptanu, 2) na absorpcji na aktywnym tlenku glinu oraz 3) na ekstrakcji prowadzonej z udziałem metylocykloheksanu. Określenie wstępnych założeń technologicznych procesu utleniania α -olefin C30+ obejmowało: charakterystykę stosowanych surowców i otrzymywanego produktu, opis schematu ideowego prowadzenia tego procesu (bez i z rozcieńczalnikiem) i oczyszczania produktu oraz szczegółowy opis reaktora wymaganego w tym procesie, w którego skład wchodziło szybkoobrotowe mieszadło z wirnikiem łopatkowym stosowane w celu dobrej homogenizacji mieszaniny reakcyjnej oraz mieszadło wolnoobrotowe w kształcie ramki, stosowane po to, aby nie dopuścić do powstawania martwych stref na ścianie reaktora. Zaletą tego reaktora jest to, że może on być zastosowany w kolejnym etapie tego procesu, tzn. w oczyszczaniu produktu przez przemywanie wodą – dzięki obecności w nim obrotowego dna sitowego, a także w oczyszczaniu produktu z katalizatora wolframowego metodą krystalizacji.

Badania przedstawione w drugim etapie stały się podstawą badań przedstawionych w **trzecim etapie** pracy Doktoranta. Miały one na celu sprawdzenie możliwości otrzymania długołańcuchowych kwasów karboksylowych z α -olefin zawartych w tzw. mikrowosku polietylenowym otrzymywanym w procesie krakingu odpadowego polietylenu. Badania były prowadzone z użyciem mikrowosku polietylenowego z firmy Euroceras, który zawierał węglowodory liniowe od C6 do około C40 (ok. 61% masy), spośród których około 50% stanowiły α -olefiny, resztę natomiast stanowiły alkany oraz inne olefiny. Badania te wykazały, że możliwe jest przeprowadzenie utleniającego rozszczepienia wiązań C=C w olefinach zawartych w mikrowosku polietylenowym za pomocą 50% H₂O₂ jako utleniacza i w obecności H₂WO₄, H₃PO₄ i katalizatora przeniesienia międzyfazowego. Natomiast rozdził mieszaniny

reakcyjnej, zawierającej głównie kwasy karboksylowe C₆-C₂₀ oraz wyższe alkany, wymagałyby opracowania odpowiedniej metody w zależności od planowanych zastosowań produktów.

Czwarty etap pracy Doktoranta polegał na sprawdzenia możliwości wykorzystania O₂ jako czynnika utleniającego w reakcji rozszczepienia wiązań C=C w obecności N-hydroksymidów jako katalizatorów. Do badań tych, jako związek modelowy został wybrany α -metylostyren. Badania z tego etapu pokazały, że jest możliwe przeprowadzenie tego procesu z zastosowaniem 1% mol N-hydroksyftalimidu jako katalizatora, bez dodatku polarnych rozpuszczalników, w obecności 2,2'-azobis(izobutyronitrylu), związku metalu przejściowego (takiego jak: Co²⁺, Cu²⁺ czy Mn²⁺) lub soli alkiloamonowej. Jednak zastosowanie tej metody w reakcjach utleniającego rozszczepienia tlenem w obecności N-hydroksyftalimidu w przypadku 1-dodekenu i cykloheksenu nie pozwoliło uzyskać pozytywnych wyników, gdyż uzyskano śladowe ilości produktów rozszczepienia wiązania C=C, stąd metoda ta nie może być stosowana do rozszczepienia wiązań C=C w α -olefinach C₃₀+. Jednak korzystnym rozwiązaniem może być przeprowadzenie utleniającego rozszczepienie α -olefin C₃₀+ dwuetapową metodą, w której najpierw prowadzi się utlenianie nadtlakiem wodoru w obecności kwasu wolframowego i katalizatora przeniesienia międzyfazowego w postaci *p*-toluenosulfonianu cetylotrimetyloamonowego, a następnie tlenem w obecności acetyloacetonianu kobaltu i w obecności lub bez N-hydroksyftalimidu.

Dorobek naukowy Doktoranta obejmuje: 3 artykuły w czasopismach z listy JCR, 1 patent i 7 prac prezentowanych na konferencjach krajowych i międzynarodowych. Ponadto Doktorant uczestniczył w realizacji 1 projektu naukowo-badawczego finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

3. Ocena pracy

Do oryginalnych osiągnięć recenzowanej pracy doktorskiej należy zaliczyć:

- 1) opracowanie efektywnej metody utleniającego rozszczepienia wiązania C=C w 1-dodekenu przy zastosowaniu 50% roztworu nadtlaku wodoru w roli utleniacza i układu katalitycznego złożonego z H₂WO₄, H₃PO₄ oraz katalizatora przeniesienia międzyfazowego w postaci *p*-toluenosulfonianu

cetylotrimetyloamoniowego, która stała się podstawą do opracowania metody utleniającego rozczepienia wiązań C=C w α -olefinach C30+.

- 2) opracowanie laboratoryjnej metody produkcji wosków, które zawierają głównie długołańcuchowe kwasy karboksylowe C30+ oraz ich estry z alkoholami C30+ przez utleniające rozczepienia wiązań C=C w α -olefinach C30+ przy zastosowaniu jako utleniacza 50% lub 30% roztworu wodnego nadtlenu wodoru i układu katalitycznego złożonego z H_2WO_4 , H_3PO_4 oraz katalizatora przeniesienia międzyfazowego w postaci *p*-toluenosulfonianu cetylotrimetyloamoniowego. W tym również opracowanie metody efektywnego oczyszczania otrzymywanego w tym procesie produktu utleniania.
- 3) wykazanie możliwości zastosowania opracowanej, laboratoryjnej metody produkcji wosków przez utleniające rozczepienie wiązań C=C w α -olefinach C30+ do utleniania olefin zawartych w tzw. mikrowosku polietylenowym otrzymywanym przez rozkład termiczny odpadowego polietylenu.
- 4) przeprowadzenie badań wstępnych dotyczących prowadzenia utleniającego rozczepienia wiązań C=C w α -olefinach C30+ metodą dwuetapową, w której najpierw prowadzi się utlenianie nadtlakiem wodoru w obecności kwasu wolframowego i katalizatora przeniesienia międzyfazowego w postaci *p*-toluenosulfonianu cetylotrimetyloamoniowego, a następnie tlenem w obecności acetyloacetonianu kobaltu i w obecności lub bez *N*-hydroksyftalimidu.

Opracowanie i analiza uzyskanych wyników badań wskazują na to, że Doktorant jest dobrze przygotowany do prowadzenia badań doświadczalnych. Recenzowaną pracę cechuje staranność formy i jasne formułowanie wniosków, jednak odnosząc się do pracy należy wnieść kilka uwag:

- 1) Cel i zakres pracy powinien być głównym punktem pracy, a nie stanowić część składową wstępu i być podpunktem omówienia wyników. Powinien on się znajdować po części literaturowej i być wprowadzeniem do badań przedstawionych w części eksperymentalnej i w omówieniu wyników.

Czytającemu pracę, byłoby wtedy łatwiej zapoznać się z zakresem badań w zawartych części doświadczalnej.

- 2) W punkcie 2.5.1 dotyczącym utleniania olefin alifatycznych za pomocą nadtlenu wodoru Doktorant napisał, że: „Zainteresowanie nadtlaniem wodoru jako czynnikiem utleniającym stale rośnie ze względu na nowe metody wytwarzania oraz dużą skalę produkcji.” Myślę, że ten fragment pracy należałoby znacząco rozszerzyć, omawiając szczegółowo obecnie stosowane metody wytwarzania tego związku, pokazując gdzie znajdują się instalacje produkujące ten związek i podając wielkość jego produkcji. Moim zdaniem podkreśliłoby to dodatkowo celowość prowadzonych przez Doktoranta badań.
- 3) W punkcie 2.5.3 przedstawiono badania dotyczące utleniającego rozszczepienia kwasu oleinowego do kwasu azelainowego i pelargonowego. Pokazano w nich, że proces utleniającego rozszczepienia kwasu oleinowego może być realizowany procesie jednoetapowym z zastosowaniem np. katalizatora perokso-tris(cetylopirydyno)-12-wolframofosforanwolframowego lub kompleksów perokswolframowych, które zostały wytworzone *in situ* z odpowiednich czwartorzędowych soli amoniowych i $H_3PW_{12}O_{40}$ w 30% H_2O_2 . W pierwszym przypadku uzyskano kwas azelainowy i pelargonowy z sumaryczną wydajnością 57% po 5 h reakcji i w temperaturze 90°C, natomiast wyniki dla drugiego sposobu prowadzenia tego procesu zestawiono w Tabeli 2.3. Ostatnie dwie kolumny tej tabeli pokazują osobno wydajności dla kwas azelainowego i pelargonowego. Nie jest jednak zrozumiałe dlaczego suma wydajności tych dwóch kwasów przekracza 100%.
- 4) W punkcie 2.5.3 Doktorant opisuje 2 etapowy proces utleniającego rozszczepienia kwasu oleinowego. Myślę, że w pierwszym etapie tego procesu możemy mówić raczej o epoksydowaniu wiązania podwójnego, a później o hydrolizie grupy epoksydowej i tworzeniu diolu, a nie o reakcji dihydroksylowania – szczególnie, że w środowisku reakcji jest obecna woda powstająca w wyniku przemian nadtlenu wodoru.
- 5) Na rysunku 3.1 pokazano reakcje uboczne zachodzące podczas utleniającego rozczepienia wiązania podwójnego w 1-dodekenie. W tym miejscu, przed rysunkiem 3.1 należałoby również pokazać reakcje główne zachodzące w

badanym procesie. Byłoby to dobrym wprowadzeniem do reakcji zaprezentowanych na rysunku 3.1 i wyjaśniałoby tworzenie odpowiednich produktów ubocznych. Ponadto na rysunku 3.1 Doktorant nie zdefiniował podstawnika „R”.

- 6) W pracy nie podano warunków prowadzenia analiz metodą chromatografii gazowej przy wykorzystaniu detektora FID i warunków prowadzenia analiz metodą chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas.

Inne uwagi (głównie edytorskie):

- 1) Numeracja rysunków, wykresów i tabel nie powinna być związana z numerem punktu głównego pracy. Moim zdaniem powinna zostać zachowana ciągłość numeracji rysunków, wykresów i tabel w całej pracy.
- 2) Nie wszystkie reakcje przedstawione w pracy bilansują się, np. reakcje przedstawione na rysunku 2.3, 2.4, 2.6, 2.8, 2.9 itd.
- 3) W punkcie 2.1 słowo „dehydrochlorowanie” można zastąpić słowem „odchlorowodorowanie”.
- 4) W tytule tabeli 2.2. oraz w samej tabeli nie podano źródła literaturowego z którego pochodzą cytowane wyniki. Podobnie sytuacja występuje w tabeli 2.3.
- 5) Poprawny zapis grupy hydroksylowej w tekście to „-OH”, a nie „OH” (np. strona 55).
- 6) Temperatura nie „spada” tylko „obniża się (np. str. 66).
- 7) Rysunek pokazany na stronie 75 powinien mieć numer 3.7 a nie 3.8, w konsekwencji następne rysunki też mają przesuniętą numerację.
- 8) Nie podano odnośnika literaturowego do metody oznaczania liczby zmydlania, podobnie nie podano odnośnika literaturowego do metody oznaczania nie przereagowanego nadtlenu wodoru.

Powyższe uwagi zostały poczynione z obowiązku recenzenta i nie podważają w żaden sposób pozytywnej oceny przedstawionej do recenzji pracy doktorskiej. Należy podkreślić bardzo szeroki zakres badań i w związku z tym bardzo duży wkład pracy włożony przez Doktoranta w realizację rozprawy doktorskiej. W mojej ocenie, praca

doktorska Doktoranta stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego i potwierdza, że posiada on umiejętność samodzielnego prowadzenia badań naukowych.

4. Wniosek końcowy

W posumowaniu niniejszej recenzji stwierdzam, że rozprawa doktorska Pana mgr inż. **Dariusza Pysznego pt. „Badania nad procesami utleniającego rozszczepienia alkenów z wykorzystaniem nadtlenu wodoru lub tlenu”** ma charakter nowatorski i wnosi wiele istotnych wartości poznawczych oraz oryginalnych wniosków. Uważam, że przedstawiona do recenzji praca spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim i wnioskuję o dopuszczenie mgr inż. Dariusza Pysznego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Agnieszka Wróblewska

Szczecin, dnia 10 września 2020 roku