

**POLITECHNIKA ŚLĄSKA
WYDZIAŁ CHEMICZNY
KATEDRA TECHNOLOGII CHEMICZNEJ ORGANICZNEJ
I PETROCHEMII**

mgr inż. Edyta Monasterska

Inżynieria chemiczna

ROZPRAWA DOKTORSKA

**Opracowanie innowacyjnych technologii otrzymywania
produktów na bazie aldehydu izomasłowego**

Development of innovative technologies for obtaining
products based on isobutyric aldehyde

Promotor pracy: prof. dr hab. inż. Anna Chrobok

Promotor pomocniczy: dr inż. Agnieszka Siewniak

Opiekun przemysłowy: dr Ewa Pankalla

GLIWICE 2024

**Praca współfinansowana przez Ministerstwo Edukacji i Nauki
w ramach programu „Doktorat wdrożeniowy”**

Składam serdeczne podziękowania moim promotorom: Pani prof. dr hab. inż. Annie Chrobok oraz Pani dr inż. Agnieszce Siewniak za cenne porady, zaangażowanie a także za cierpliwość i pomoc w trakcie przygotowania pracy.

Wyrazy podziękowania składam również Pani dr Ewie Pankalli za życzliwość i pomoc w trakcie przygotowania pracy.

Dziękuję także Koleżankom i Kolegom z Centrum Badawczo-Rozwojowego Grupy Azoty ZAK S.A. za pomoc w realizacji pracy badawczej.

Dziękuję również mojemu mężowi oraz córce za motywację do pracy.

Spis treści

Wykaz stosowanych skrótów:.....	6
1. Wstęp i cel pracy	8
2. Część literaturowa.....	11
2.1. <i>Aldehyd hydroksypiwalowy</i>	11
2.1.1. Podstawowe informacje i właściwości	11
2.1.2. Metody syntezy AHP - przegląd literaturowy	15
2.1.3. Zastosowanie katalizy przeniesienia międzyfazowego w syntezie aldehydu hydroksypiwalowego.....	22
2.1.4. Aldehyd hydroksypiwalowy jako surowiec do syntezy glikolu neopentylowego	26
2.2. <i>Estry na bazie glikolu neopentylowego</i>	29
2.2.1. Otrzymywanie estrów glikolu neopentylowego	30
2.2.2. Zastosowanie cieczy jonowych w reakcji estryfikacji.....	33
3. Omówienie wyników badań.....	41
3.1. <i>Zakres badań dla procesu syntezy aldehydu hydroksypiwalowego</i>	41
3.1.1. Badania procesu kondensacji aldolowej aldehydu izomasłowego z formaldehydem wobec immobilizowanego katalizatora PT.....	42
3.1.1.1. Wpływ ilości katalizatora PT	43
3.1.1.2. Wpływ temperatury	43
3.1.1.3. Wpływ stężenia zasady	44
3.1.1.4. Wpływ stosunku molowego substratów	45
3.1.1.5. Recykl katalizatora	46
4. Podsumowanie i wnioski	48
5. Wykaz dorobku naukowego	50
5.1. <i>Wykaz dorobku naukowego powiązanego z pracą doktorską</i> :.....	50
5.2. <i>Wykaz pozostałego dorobku naukowego</i>	51

6. Bibliografia 52

Wykaz stosowanych skrótów:

2-EHA -	kwas 2-etyloheksanowy
AHP -	3-hydroksy-2,2-dimetylopropanol, aldehyd hydroksypiwalowy
AIL -	aprotyczne ciecze jonowe
CTAB -	bromek cetylotrimetyloamoniowy
diester 2-EHA-NPG -	bis(2-etyloheksanian) 2,2-dimetylopropano-1,3-diylu, bis(2-etyloheksanian) glikolu neopentylowego
DVB -	diwinylobenzen
ET -	ester Tischenki
EtOH -	alkohol etylowy
FA -	formaldehyd
GC-FID -	chromatografia gazowa z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym
GC-MS -	chromatografia gazowa ze spektrometrią mas
GNP -	glikol neopentylowy
IL -	ciecz jonowa, <i>ang.</i> ionic liquid
IMA -	aldehyd izomasłowy, 2-metylopropanal
Katalizator PT -	katalizator przeniesienia międzyfazowego, <i>ang.</i> phase-transfer
MeOH -	alkohol metylowy
NPG -	glikol neopentylowy, 2,2-dimetylopropan-1,3-diol
PEG -	poli(glikol etylenowy), poli(oksyetylen)
PEG 600-PS -	poli(glikol etylenowy) o masie cząsteczkowej wynoszącej 600 g/mol osadzony na polistyrenie usieciowanym diwinylobenzenem

PFA -	paraformaldehyd
PIL -	protyczne ciecze jonowe
PS -	polistyren
PTC -	kataliza przeniesienia międzyfazowego, <i>ang.</i> phase-transfer catalysis
rpm -	obroty na minutę, <i>ang.</i> revolutions per minute
TEA -	trietyloamina
Q ⁺ X ⁻ -	sól tetralkiloamoniowa

1. Wstęp i cel pracy

Grupa Azoty ZAK S.A. jest jednym z największych producentów chemicznych w Polsce wchodzącym w skład Grupy Azoty. Biznes swój opiera na dwóch filarach działalności: nawozach azotowych oraz alkoholach oxo i plastyfikatorach. Działalność spółki to również produkcja innych chemikaliów dla wielu sektorów gospodarki. Oferta Grupy Azoty ZAK skierowana jest do branży rolniczej, budowlanej, przetwórstwa chemicznego i tworzyw sztucznych. W ofercie Spółki znajdują się produkty takie jak aldehydy (aldehyd n-masłowy i izomasłowy), alkohole (n-butanol, izobutanol oraz 2-etyloheksanol) oraz plastyfikatory do tworzyw sztucznych.

Głównym półproduktem syntezy oxo na bazie propylenu są aldehydy masłowe. W zależności od warunków prowadzenia syntezy, w szczególności od zastosowanego systemu katalitycznego, uzyskuje się różne proporcje tych aldehydów, przy czym dominuje aldehyd n-masłowy. Około 10% wytwarzanych aldehydów masłowych przez Grupę Azoty ZAK stanowi aldehyd izomasłowy (IMA). Część z tej ilości jest sprzedawana innym producentom sektora chemicznego, którzy wykorzystują go głównie do wytwarzania glikolu neopentylowego (2,2-dimetylopropan-1,3-diol, NPG). Pozostała część przerabiana jest na alkohol izobutyłowy. Obecnie rynki surowców nie wykazują zapotrzebowania na alkohol izobutyłowy i w efekcie występują okresowe kłopoty ze zbytem. W stosowanym obecnie reżimie technologicznym nie ma możliwości wyeliminowania aldehydu izomasłowego i w konsekwencji izobutanolu.

Najistotniejszym produktem, który może być wytwarzany z aldehydu izomasłowego jest glikol neopentylowy. NPG jest produktem handlowym, ale może też być wykorzystany jako półprodukt do wytwarzania innych produktów w Grupie Azoty ZAK S.A. np. estrów glikolu neopentylowego. Produktem przejściowym w syntezie glikolu neopentylowego jest aldehyd hydroksypiwalowy (AHP), który również może być przedmiotem obrotu handlowego lub przetwarzania w inne produkty.

Jednym z głównych celów Grupy Azoty ZAK S.A. jest poszerzenie portfolio o gamę produktów specjalistycznych bazujących na aldehydzie izomasłowym, który jest produktem o niskiej wartości handlowej i posiadającym mniejszy potencjał aplikacyjny niż aldehyd n-masłowy. Skuteczne przekształcenie aldehydu

izomastowego do wysoko przetworzonych produktów o wartości rynkowej może znacząco poprawić efektywność ekonomiczną wytwórni OXO a także pozwoli na wydłużenie łańcucha produktowego. Zgodnie ze strategią Grupy Azoty ZAK S.A. jednym z produktów otrzymywanym z aldehydu izomastowego będzie glikol neopentylowy. Glikol neopentylowy jako związek zawierający w swej strukturze dwie grupy hydroksylowe jest wykorzystywany głównie do wytwarzania żywic poliestrowych i epoksydowych oraz poliuretanów. Glikol stosowany jest również do produkcji plastyfikatorów i preparatów kosmetycznych. Wg patentu amerykańskiego [1] estry polioli, w tym glikolu neopentylowego, znalazły szerokie zastosowanie jako biokomponenty olejów i smarów plastycznych, jak również jako komponenty przy produkcji tworzyw sztucznych. Synteza glikolu neopentylowego opiera się głównie na uwodornieniu aldehydu hydroksypiwalowego, który z kolei otrzymuje się na drodze kondensacji aldehydu izomastowego i formaldehydu. Aldehyd hydroksypiwalowy, oprócz wykorzystania go do produkcji glikolu neopentylowego, znajduje również zastosowanie jako surowiec do produkcji tworzyw sztucznych oraz w przemyśle farb i lakierów.

Głównym celem pracy doktorskiej było opracowanie nowych metod otrzymywania aldehydu hydroksypiwalowego oraz estrów glikolu neopentylowego, z wykorzystaniem stosunkowo tanich, łatwo dostępnych i efektywnych katalizatorów, które umożliwiłyby uzyskanie produktów z wysoką wydajnością. Rozwój technologii syntezy tych produktów umożliwi zagospodarowanie aldehydu izomastowego pochodzącego z instalacji alkoholi oxo oraz przyczyni się do zwiększenia oferty Grupy Azoty ZAK S.A.

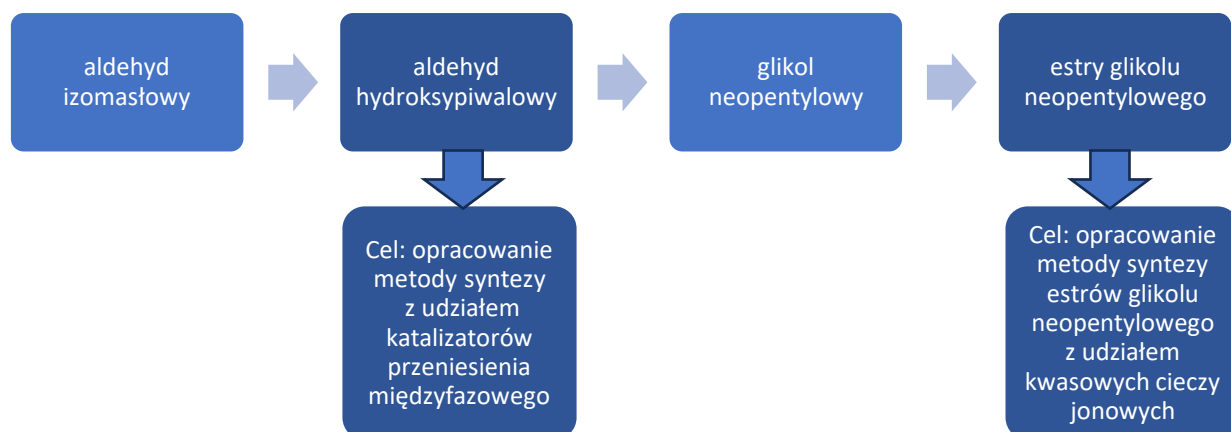
W szczególności w ramach badań skupiono się na dwóch zagadnieniach:

- 1) poszukiwaniu nowych układów katalitycznych do procesu otrzymywania aldehydu hydroksypiwalowego w wyniku kondensacji krzyżowej aldehydu izomastowego i formaldehydu. W procesie kondensacji aldolowej testowano układy katalityczne z zastosowaniem homo- i heterogenicznych katalizatorów przeniesienia międzyfazowego, które są dostępne na rynku, tanie oraz przyjazne dla środowiska. Katalizatory te ułatwiają przebieg reakcji w układzie dwufazowym i umożliwiają otrzymanie pożądanego produktu z wysoką wydajnością w stosunkowo łagodnych warunkach oraz ograniczenie

reakcji ubocznych. Zaproponowane innowacyjne układy katalityczne przyczyniają się do uproszczenia kosztownych operacji rozdzielenia mieszaniny poreakcyjnej. Ich wydzielenie po reakcji jest łatwe, a zawrót do kolejnego procesu efektywny.

- 2) opracowaniu nowych układów katalitycznych opartych na kwasowych cieczach jonowych do procesu wytwarzania estrów glikolu neopentylowego. Celem było opracowanie metody syntezy estru glikolu neopentylowego z udziałem aktywnych kwasowych cieczy jonowych, które pozwolą na uzyskanie estrów z wysoką wydajnością i zapewnią łatwy sposób wydzielenia produktów. Dodatkowo ciecze jonowe otrzymuje się w prosty sposób ze względnie tanich surowców. Zastosowanie w tym procesie katalizatorów jakimi są ciecze jonowe pozwolą na opracowanie nowej, innowacyjnej technologii.

Proponowane w pracy rozwiązania stworzą możliwość opracowania wstępnych podstaw technologii, na których bazie będzie możliwe w przyszłości uruchomienie produkcji nowego typu produktów, które do tej pory nie są wytwarzane w Grupie Azoty ZAK S.A. oraz przetworzenie aldehydu izomasłowego do produktów o wyższej marżowości a także wydłużenie łańcucha produktowego związanego z syntezą oxo.



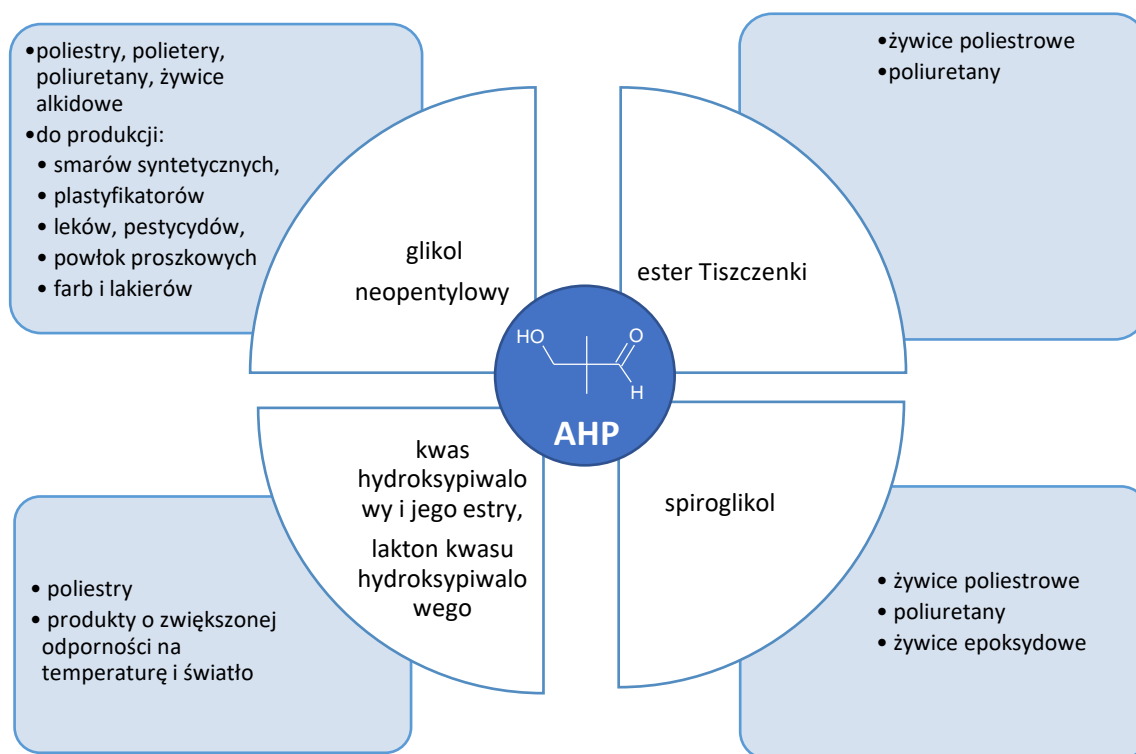
Rysunek 1. Główne cele pracy doktorskiej.

2. Część literaturowa

2.1. Aldehyd hydroksypiwalowy

2.1.1. Podstawowe informacje i właściwości

Rosnący popyt na wysokiej jakości materiały polimerowe wykorzystywane w różnych gałęziach przemysłu powoduje, że szczególnym zainteresowaniem cieszy się aldehyd hydroksypiwalowy. Stanowi on bowiem półprodukt do wytwarzania wielu cennych związków wykorzystywanych w produkcji tworzyw sztucznych jako dodatki podnoszące ich jakość, jak również w przemyśle farb i lakierów oraz w przemyśle farmaceutycznym (rysunek 2). Jednym z nich jest glikol neopentyłowy, który najczęściej otrzymuje się na drodze uwodornienia aldehydu hydroksypiwalowego.



Rysunek 2. Zastosowania aldehydu hydroksypiwalowego.

Glikol neopentyłowy jest białą, krystaliczną substancją stałą, która jest rozpuszczalna w wodzie, alkoholach, eterach, ketonach i estrach. Nie rozpuszcza się w węglowodorach alifatycznych, aromatycznych i halogenkach. Glikol neopentyłowy występuje na rynku w trzech różnych postaciach: płatki, w postaci stopionej oraz jako 90% wodna zawiesina, która jest najczęściej spotykaną formą. Obecnie rynek

NPG szacuje się na wartość 1,5 mld dolarów [2] i wciąż obserwuje się jego rozwój. Niemniej jednak jego zużycie jest zależne od sytuacji ekonomicznej panującej na świecie. Szczególnie ważnym kierunkiem zastosowań glikolu neopentylowego stanowią wysokiej jakości powłoki proszkowe [3,4], które są wykorzystywane, m.in. w branży automotive, budowlanej oraz konstrukcyjnej. Branże te są wrażliwe na wahania koniunktury. NPG ze względu na obecność w swej strukturze dwóch grup α -OH jest szeroko stosowany jako prekursor do syntezy poliestrów, polieterów, poliuretanów i wysokiej jakości żywic alkidowych [5]. Wprowadzenie do tych produktów struktury neopentyłowej, sprawia, że charakteryzują się one doskonałą stabilnością hydrolytyczną, odpornością na warunki atmosferyczne (poprawia stabilność cieplną oraz stabilność na promieniowanie UV), a także zapewnia dobrą równowagę pomiędzy twardością i elastycznością [6]. Ponad 70% otrzymywanego glikolu neopentylowego stosuje się do produkcji powłok proszkowych. Oprócz zastosowań w przemyśle motoryzacyjnym, budowlanym, okrętowym, lotniczym, powłoki proszkowe wykorzystywane są w produktach końcowych takich jak meble biurowe i medyczne, oprawy oświetleniowe, blaty i pokrywy pralek, meble ogrodowe czy ramy drzwi i okien.

Szerokie zastosowanie mają również nienasycone żywice poliestrowe otrzymywane na bazie glikolu neopentylowego. Wyróżnia się dwa rodzaje żywic poliestrowych takie jak wzmacniane włóknami oraz bez wzmocnienia. Niewzmocnione żywice poliestrowe zawierające glikol neopentyłowy stosuje się głównie do żelkotów (powłoki żelowe) a także znajdują zastosowanie w formowaniu przez prasowanie. Żelkoty wykorzystywane są w produktach narażonych na trudne warunki takich jak kadłuby łodzi. Inne zastosowania obejmują wanny i prysznice. Wzmocnione włóknem nienasycone żywice poliestrowe są łączone z włóknem szklanym w celu zwiększenia wytrzymałości mechanicznej. Stosowane są głównie w przemyśle automotive, morskim oraz tworzyw konstrukcyjnych, m.in. do produkcji odpornych na korozję zbiorników, rur i przewodów.

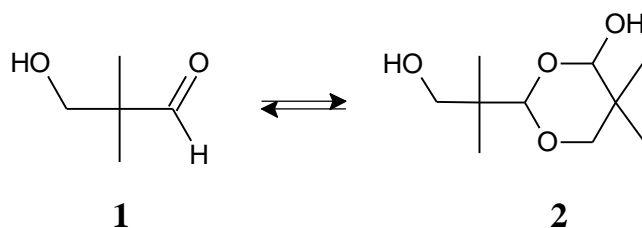
Ponadto, NPG wykorzystywany jest do produkcji smarów syntetycznych. Estry na bazie glikolu neopentylowego stosowane głównie jako oleje do turbin lotniczych, przemysłowe, ognioodporne płyny hydrauliczne, oleje sprężarkowe, oleje do walcowania metali i oleje chłodnicze. Największym i najszybszym rozwijającym się rynkiem są oleje do turbin lotniczych. Estry polioli wykazują dobrą lepkość w niskich

temperaturach, stabilność w wysokiej temperaturze, wysokie temperatury zapłonu (ważna cecha w płynach hydraulicznych) oraz niską lotność.

NPG używa się również w produkcji leków, pestycydów, plastyfikatorów do farb i lakierów, środków powierzchniowo czynnych [5-7]. Kluczowi producenci NPG to BASF SE, Eastman Chemical Company, Mitsubishi Gas Chemical Company, Oxea GMBH, TCI Chemicals, LG Chem [2].

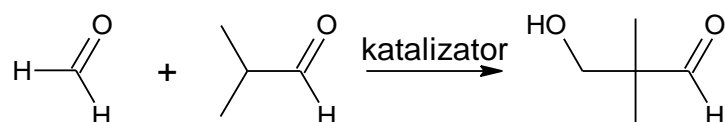
Kolejnym przykładem związku otrzymywanego z aldehydu hydroksypiwalowego jest monohydroksypiwalan glikolu neopentylowego (3-hydroksy-2,2-dimetylopropionian 2,2-dimetylopropan-1,3-diolu tzw. ester Tiszczenki, ET). Powstaje on w wyniku dysproporcjonowania AHP (reakcja Tiszczenki). Znajduje on zastosowanie głównie w produkcji wysokiej jakości, niezwykle odpornych żywic poliestrowych [8] i poliuretanów [9]. Z hydroksypiwaldehydu i pentaerytrytolu otrzymuje się spiroglikol (3,9-bis(1,1-dimetylo-2-hydroksyetylo)-2,4,8,10-tetraoksaspiro[5.5]undekan, SPG) [10-12]. Spiroglikol stosowany jest do syntezy m.in. żywic poliestrowych [13], poliuretanów [14], żywic epoksydowych [10]. Inne związki otrzymywane z AHP o znaczeniu przemysłowym to m.in. kwas hydroksypiwalowy i jego estry, lakton kwasu hydroksypiwalowego [15,16].

Aldehyd hydroksypiwalowy jest to związek 1 (rysunek 3), który łatwo dimeryzuje tworząc związek o strukturze 2 (rysunek 3) [17,18]. W wyższych temperaturach równowaga jest przesunięta w stronę monomeru, a po ochłodzeniu w kierunku dimeru [18]. Dimer występuje w postaci ciała stałego o temperaturze topnienia 89-90,5°C [18]. W roztworze stan równowagi zależy od użytego rozpuszczalnika. W patencie firmy Mitsubishi wykazano, że hydroksypiwalaldehyd i/lub jego dimer mogą być przechowywane przez długi czas bez spadku czystości, w postaci ciała stałego zawierającego ok. 60-90% mas. AHP i/lub dimeru oraz 10-40% mas. [16].



Rysunek 3. Aldehyd hydroksypiwalowy (1) i jego dimer (2).

Na skalę przemysłową aldehyd hydroksypiwalowy otrzymuje się w wyniku kondensacji krzyżowej aldehydu izomasłowego (IMA) z formaldehydem (FA) wobec katalizatorów zasadowych (rysunek 4). Reakcja kondensacji aldolowej może przebiegać w warunkach kwasowych lub zasadowych. Jednak głównie syntezę AHP prowadzi się w obecności zasadowego katalizatora, ponieważ AHP ma w swej strukturze zarówno grupę karbonylową, jak i grupę hydroksylową, a zatem łatwo może ulec konwersji do acetalu w warunkach kwasowych [16]. Według patentu [19] zastosowanie katalizatorów zasadowych takich jak: wodoronadtlenki i węglany metali alkalicznych oraz trzeciorzędowe alkiloaminy np. trimetyloamina, trietyloamina i tri-n-propyloamina, prowadzi do otrzymania AHP z wysokimi wydajnościami. Z drugiej strony katalizatory te wykazują szereg wad, które są związane ze skomplikowanym oddzielaniem od strumienia produktu, tworzeniem soli po neutralizacji i reakcjach ubocznych. Katalizatory te wykazują działanie korozyjotwórcze, toksyczne i/lub są łatwopalne. Najbardziej skuteczne okazały się katalizatory takie jak: trietyloamina i tri-n-propyloamina [19]. W tym przypadku niekorzystnym zjawiskiem jakie występuje przy zbyt wysokich zawartościach wody jest rozkład trzeciorzędowej alkiloaminy, co powoduje powstawanie produktów ubocznych, które są niepożądane i trudne do usunięcia z mieszaniny reakcyjnej [19]. W innym patencie [20] potrzebna jest dodatkowa reakcja oddestylowania katalizatora.



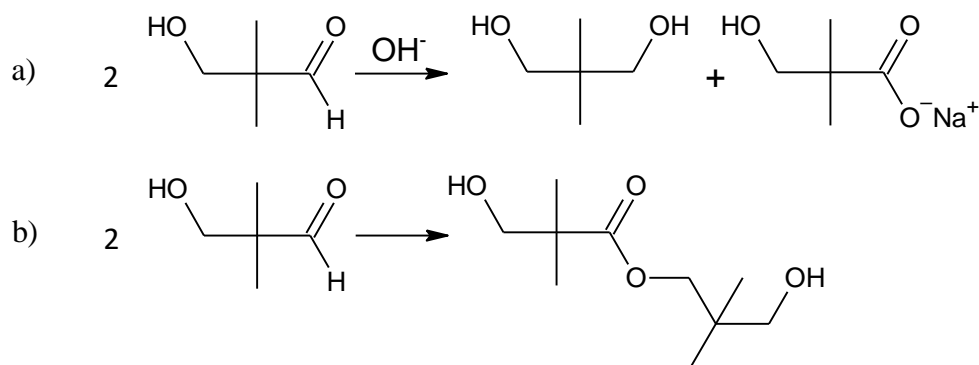
Rysunek 4. Schemat kondensacji krzyżowej aldehydu izomasłowego z formaldehydem.

Poniżej przedstawiono metody syntezy aldehydu hydroksypiwalowego w reakcji kondensacji aldolowej ze szczególnym uwzględnieniem stosowanych układów katalitycznych.

2.1.2. Metody syntezy AHP - przegląd literaturowy

Zasady nieorganiczne

Pierwsze opisane w literaturze metody syntezy AHP wykorzystywały zasady nieorganiczne jako katalizatory kondensacji FA z IMA. Wzmianki o syntezie AHP wobec węglanu potasu pojawiły się już w 1900 roku [21]. Wadą tych metod jest użycie stosunkowo dużych ilości zasady, co przekłada się na znaczną ilość ścieków alkalicznych, które muszą być poddane neutralizacji i utylizacji. Zastosowanie stężonych zasad może przyczyniać się do korozji aparatury oraz sprzyjać reakcjom ubocznym takim jak reakcja Cannizzaro czy reakcja Tiszczeni [22] (rysunek 5). W celu ich ograniczenia proces prowadzi się zwykle w temperaturach w zakresie 10-20°C [23,24]. Dodatkowo, w reakcji Cannizzaro, której łatwo ulegają występujące w układzie reakcyjnym aldehydy niezawierające atomów wodoru α , zużywa się katalizator zasadowy, gdyż tworzą się podczas niej sole kwasów karboksylowych. Sole kwasów należy usunąć ze strumienia przed destylacją i uwodornieniem, aby zapobiec rozpadowi produktu w kolumnie destylacyjnej i reaktorze uwodornienia [11].



Rysunek 5. a) Reakcja Cannizzaro na przykładzie aldehydu hydroksypiwalowego, b) Reakcja Tiszczeni na przykładzie aldehydu hydroksypiwalowego.

Firma Eastman Kodak Company przedstawiła modyfikację metod syntezy mieszanych aldoli, w tym AHP, z formaldehydu oraz alifatycznych aldehydów zawierający od 2-10 atomów węgla, z użyciem węglanu potasu jako katalizatora [24]. Reakcję prowadzi się w temperaturze od 60-75°C, stosując dwukrotny nadmiar aldehydu izomastowego w stosunku do FA oraz 40% roztwór węglanu potasu w ilości 4% masowych w odniesieniu do IMA. AHP otrzymuje się z wydajnością mieszczącą się w zakresie od 90 do 94%.

Zasady organiczne

Selektywność syntezy AHP z użyciem trzeciorzędowych amin jako katalizatorów jest zwykle większa w porównaniu z procesami prowadzonymi wobec zasad nieorganicznych [11,25]. Jednak, podobnie jak w przypadku zasad nieorganicznych, trzeciorzędowe aminy tworzą sole w reakcji z kwasami organicznymi, które głównie powstają w reakcji Cannizzaro w trakcie procesu kondensacji aldolowej lub są wprowadzane z surowcami, jak kwas mrówkowy z handlowego formaldehydu. Powstałych soli nie można oddzielić od hydroksyaldehydu poprzez destylację, w związku z tym są obecne w strumieniu kierowanym do reaktora uwodornienia hydroksyaldehydu. Sole te mogą dezaktywować katalizator metaliczny w reakcji uwodornienia. Ponadto mogą one sprzyjać rozkładowi produktu kondensacji aldolowej podczas destylacji mieszaniny poreakcyjnej w wysokich temperaturach, obniżając tym samym wydajność pożądanego produktu. Sole amin mogą również powodować niepożądany kolor i/lub nieprzyjemny zapach produktów otrzymywanych z AHP [11]. W typowych warunkach stężenie tych soli po procesie kondensacji aldolowej wynosi od 3000 ppm do 5000 ppm [25], ale wartość ta może się różnić w zależności od parametrów zastosowanych w reakcji kondensacji aldolowej i od użytych surowców.

W patencie [20] opisano metodę otrzymywania aldehydu hydroksypivalowego w kondensacji aldolowej formaldehydu i aldehydu izomasłowego wobec III-rzędowych amin jako katalizatorów. Aldehyd izomasłowy używa się w ilości od 1 do 1,3 mol na 1 mol formaldehydu, który stosuje się w postaci 38% wodnego roztworu z zawartością od 0,1 do 15% mas. metanolu. Katalizator, korzystnie trietyloaminę, wprowadza się w ilości od 0,03 do 0,06 mol na 1 mol FA. Proces przebiega w temperaturze 70-90°C w atmosferze azotu pod ciśnieniem 0,07-0,28 MPa przez 1-3 h. Po reakcji przeprowadza się przeciwprądową ekstrakcję mieszaniny produktu kondensacji oktaniem, dzięki czemu usuwa się większość soli trialkiloamin i kwasów organicznych oraz nieprzereagowanych surowców ze strumienia produktu kondensacji aldolowej. Ekstrakcję prowadzi się w temperaturze od 30 do 70°C. Następnie roztwór AHP po ekstrakcji kieruje się do kolumny destylacyjnej, gdzie odparowuje się niskowrzące reagenty.

Firma Eastman Chemical zaproponowała rozwiązanie dotyczące ulepszenia procesu syntezy hydroksyaldehydów z formaldehydu i innych aldehydów w obecności

katalizatora trialkiloaminowego [11,25]. W metodzie tej stosuje się promotor alkaliczny, którego zadaniem jest ułatwienie usuwania soli powstających w procesie wytwarzania hydroksyaldehydu z użyciem katalizatora aminowego. Zastosowanie promotora zmniejsza również zużycie katalizatora trialkiloaminowego oraz poprawia jego odzysk. Promotorem mogą być między innymi węglany, wodorowęglany i wodorotlenki metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych tj. Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , CaCO_3 , LiHCO_3 , NaHCO_3 , KHCO_3 , NaOH , LiOH , KOH i $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Promotor można stosować jako roztwór wodny o stężeniu w zakresie od 5% do około 50%. Ilość dodanego promotora powinna być wystarczająca, aby doprowadzić do obniżenia całkowitej zawartości azotu w strumieniu kierowanym do uwodornienia do 25 ppm lub mniej [25]. Promotor dodaje się do strumienia produktów uzyskanych w reakcji kondensacji aldolowej, a jego ilość najczęściej mieści się w zakresie od 50-5000 ppm.

Mitsubishi Gas Chemical Company przedstawiła inną metodę otrzymywania aldehydu hydroksypivalowego o wysokiej czystości z formaldehydu i aldehydu izomasłowego. Polega ona na ekstrakcji mieszaniny poreakcyjnej aldehydem w warunkach zasadowych, a następnie otrzymany ekstrakt bogaty w AHP poddaje się destylacji w obecności wody [26]. Proces syntezy AHP z aldehydu izomasłowego użytego w nadmiarze 1,1 mol w stosunku do FA (40% roztwór formaldehydu) wobec ok. 5% molowych trietyloaminy prowadzi się w temperaturze 90°C przez 2 h. Powstające w reakcji produkty uboczne, w tym sole amin i kwasów karboksylowych, oddziela się od produktu poprzez ekstrakcję aldehydem np. izomasłowym. W tym celu do mieszaniny poreakcyjnej dodaje się od 0,5 do 4-krotnego nadmiaru masowego aldehydu izomasłowego w stosunku do AHP oraz wodę w ilości od 0,15 do 3-krotnego nadmiaru. Ekstrakcję prowadzi się w warunkach zasadowych utrzymując pH w zakresie od 8-11. Najkorzystniej do tego celu użyć zasady, która była używana jako katalizator w syntezie AHP. Temperaturę podczas ekstrakcji utrzymuje się w zakresie od 15-65°C. Następnie ekstrakt zawierający AHP poddaje się destylacji w obecności wody w ilości od 100 do 2000 części w odniesieniu do całego strumienia po ekstrakcji. Podczas destylacji usuwa się IMA oraz niskowrzące zanieczyszczenia a AHP oddziela się od stałych zanieczyszczeń.

Inny sposób syntezy aldehydu hydroksypivalowego i/lub jego dimeru o wysokiej czystości zaproponowany również przez Firmę Mitsubishi polega na krystalizacji AHP z surowego wodnego roztworu otrzymanego po oddestylowaniu składników o niskiej

temperaturze wrzenia z mieszaniny po reakcji IMA z FA [17]. Sam proces kondensacji aldolowej korzystnie jest prowadzić wobec III-rzędowych amin jako katalizatorów takich jak trimetyloamina, trietyloamina, N-metylopiperydyna, N-etylopiperydyna, itp., użytych w ilości od 0,01 do 0,20 mol w stosunku do IMA. Reakcję prowadzi się w temperaturze od 70 do 95°C w czasie od 20 min do 3 h. Po procesie składniki o niskiej temperaturze wrzenia, takie jak nieprzereagowany aldehyd izomasłowy, formaldehyd, metanol i trietyloamina, oddestylowuje się w temperaturze od 40 do 80°C pod ciśnieniem ok. 25-95 kPa, otrzymując w ten sposób surowy wodny roztwór AHP, który zawiera również wodę, glikol neopentylowy, formaldehyd, trietyloaminę, kwas mrówkowy, ester Tiszczenki i inne składniki. Następnie, do mieszaniny dodaje się wodę w celu obniżenia stężenia produktu głównego w granicach od 15 do 22% mas. oraz trietyloaminę, aby wartość pH wynosiła powyżej 6. Ważne też, aby stężenie formaldehydu mieściło się w zakresie od 0,2 do 2,5% mas., gdyż większa ilość FA hamuje krystalizację AHP. Krystalizację przeprowadza się w temperaturze z zakresu od 20 do 45°C. Po pierwszej krystalizacji otrzymuje się aldehyd hydroksypivalowy o czystości 98,8% mas. Kolejne cykle krystalizacji pozwalają uzyskać AHP o czystości 99,8%, jednak prowadzenie kilkunastokrotnej krystalizacji jest kosztochłonne.

W konwencjonalnych metodach wytwarzania AHP, w których stosuje się zwykle wodny roztwór formaldehydu, powstają znaczne ilości ścieków, zawierających zanieczyszczenia estrowe i kwasowe oraz sole, które zwykle usuwane są poprzez ekstrakcję i destylację, co powoduje, że etap oczyszczania produktu jest materiałowo i kosztochłonny. W patencie [27] opisano metodę otrzymywania AHP z aldehydu izomasłowego i z użyciem paraformaldehydu (PFA) zamiast wodnego roztworu formaldehydu. Proces prowadzi się w obecności trialkiloaminy oraz tlenku metalu jako katalizatorów, w temperaturze wrzenia IMA przez 1-6 h w atmosferze gazu obojętnego. Stosunek molowy IMA:PFA:ditlenek tytanu:trietyloamina wynosi 1:1:0,01:(0,04-0,05). Otrzymuje się AHP z selektywnością w zakresie 85-90% przy konwersji IMA 85-90%. Ditlenek tytanu można oddzielić od mieszaniny poreakcyjnej poprzez dekantację lub filtrację. Następnie mieszaninę po dodatku metanolu kieruje się bezpośrednio do reaktora uwodornienia.

Katalizatory heterogeniczne

Katalizatory homogeniczne wykazują szereg wad związanych z trudnością oddzielenia ich od strumienia produktów, a węzeł oczyszczania produktu jest z reguły energochłonny i kosztowny. Powstaje też duża ilość odpadów, które muszą być przetworzone i usunięte [28]. Ponadto, katalizatory mogą przyczyniać się do korozji aparatury, mogą być też łatwopalne i/lub toksyczne [29]. Dlatego też szczególnie w ostatnich latach obserwuje się rozwój badań nad opracowaniem heterogenicznych katalizatorów, które można łatwo wydzielić z mieszaniny poreakcyjnej i zastosować w reaktorach przepływowych. Wśród nich wymienić można zasadowe żywice jonowymienne, uwodniony tlenku magnezu, glinki modyfikowane zasadą, a także warstwowe podwójne wodorotlenki.

W patencie firmy ClearWaterBay Technology [6] opisano metodę syntezy AHP z zastosowaniem stałego katalizatora zasadowego w postaci np. żywicy jonowymiennej, zeolitów. Ze względu na ograniczoną rozpuszczalność aldehydu izomasłowego w wodnym roztworze FA, substraty powinny być wprowadzane do reaktora w postaci homogenicznego roztworu. Można to uzyskać na poprzez zachowanie odpowiedniego stosunku IMA:FA oraz wody lub poprzez dodatek rozpuszczalnika, np. metanol, etanol, izopropanol, glikol etylenowy czy NPG, w którym rozpuszczałby się zarówno aldehyd izomasłowy, jak i woda. Dodatek NPG jest preferowany, gdyż unika się w ten sposób wprowadzania kolejnego rozpuszczalnika do mieszaniny. NPG wprowadza się w ilości 10-30% mas. Stosując jako katalizator Amberlyst A21 osiągnięto wysoką konwersję FA (89%) i selektywność (95%). Proces prowadzono w temperaturze 80°C pod ciśnieniem atmosferycznym.

Mahajani i współ. [30] opisali zastosowanie żywic jonowymiennych z anionem OH⁻ takich jak Amberlite IRA-400, Indion-830 i Indion-860 jako katalizatorów reakcji aldehydu izomasłowego z wodnym roztworem formaldehydu. Spośród żywic najaktywniejsza okazała się słabo zasadowy Indion-860. Użycie go w ilości 30% mas. w reakcji prowadzonej w temperaturze 60°C przez 4 h, przy zastosowaniu 4-krotnego nadmiaru aldehydu izomasłowego w stosunku do formaldehydu, pozwala na otrzymanie AHP z selektywnością 98%, przy całkowitej konwersji formaldehydu. Katalizator zachowuje swoją aktywność w 4 cyklach reakcyjnych. Nieprzereagowany aldehyd izomasłowy odzyskuje się przez destylację i zwraca się do procesu. Proces

proceeds in the presence of isopropanol and water as solvents. Isopropanol is used for the homogenization of the reaction mixture. Moreover, the use of isopropanol and the appropriate amount of water inhibits the Tishchenko reaction [30].

In the synthesis of AHP, perovskites [29,31] and metal azides [29] were used as heterogeneous basic catalysts in the synthesis of AHP. Based on the studies conducted in a batch reactor, it was found that among the tested perovskites with the general formula ABO_3 , where $A = Ca, Sr, Ba$, and $B = Ti, Zr, Ce$, the highest AHP yield (53%) at 91% aldehyde conversion was obtained for the catalysts $SrZrO_3$ and $BaZrO_3$. However, the activity of $BaZrO_3$ decreased in the next process, which is most likely caused by the leaching of barium from the perovskite structure. Among the metal azides ($AlN, TiN, Si_3N_4, Ti(C,N)$ and TaN), aluminum nitride (AlN) was the most active catalyst, yielding AHP with a yield of 52% at 88% IMA conversion. Moreover, AlN showed stable activity in three consecutive reaction cycles. The stability studies of AlN conducted in a flow reactor (pressure 30 bar, 150°C, 16% vol. isopropanol for homogenization of substrates) showed that selectivity and IMA conversion remained at the same level for 150 h of process duration, achieving 46% AHP yield.

Eastman Chemical Company proposed the use of hydrated magnesium oxide as a catalyst for the aldol condensation reaction [32]. The catalyst can be hydrated before the reaction (15 h, 20°C) or during the aldol condensation. The synthesis of AHP can be carried out at atmospheric pressure, while the process proceeds at a temperature of 55 to 65°C for 4 h 30 min to 5 h 40 min or at 5.27 MPa at a temperature of 75 to 85°C for 2 h 30 min. In the first case, the best result was obtained with a 10-fold excess of IMA relative to FA (AHP 97% mol) after 4 h 30 min at 65°C. In the second case, 95% mol AHP was obtained using a 3-fold excess of IMA and conducting the process at 75°C. The catalyst can be easily separated from the reaction mixture, for example, by filtration.

In another method proposed by Eastman Chemical Company, the catalyst for the aldol condensation reaction was modified clay [28]. For example, in the reaction conducted in the presence of montmorillonite of the KSF

modyfikowanego LiOH w temperaturze otoczenia, po 3 godzinach osiągnięto 61% konwersję formaldehydu z 95,8% selektywnością do hydroksypiwaldehydu. Po 24 godzinach konwersja wyniosła 99%, przy zachowanej selektywności. Stosując dodatek rozpuszczalnika, np. metanolu, który homogenizuje mieszaninę substratów można skrócić czas reakcji i już po 2,5 godzinach osiąga się 93% konwersję formaldehydu przy 89,8% selektywności hydroksypiwaldehydu.

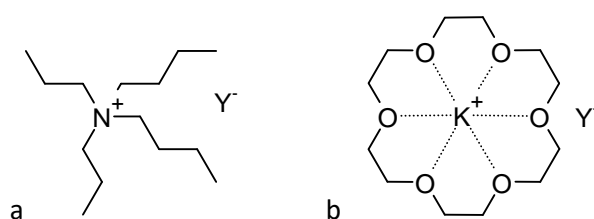
Jako katalizator do otrzymywania aldehydu hydroksypiwalowego użyto zasadowego stałego katalizatora apatytowego o wzorze: $A_x[PO_4]_yZ_2$, gdzie A jest dwuwartościowym lub jednowartościowym kationem np. Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Zr^{2+} , Ba^{2+} , Na^+ , K^+ , Ag^+ . Jako Z stosuje się jony F^- , OH^- albo Cl^- . Stosunek molowy y do x wynosi od 1/100 do 2/3. Reakcja zachodzi w temperaturze w zakresie od 40 do 60°C pod ciśnieniem 0,1 do 1,0 MPa, a czas reakcji wynosi od 3 do 5 godzin. Zaletami użytego katalizatora jest możliwość uzyskania wysokiego stopnia konwersji aldehydu izomastowego (95%) oraz wydajności aldehydu hydroksypiwalowego (85%). Katalizator można w łatwy sposób wydzielić z reakcji, odzyskać i zawrócić do procesu. Dodatkowo jest tani i przyjazny środowisku [32].

Podsumowanie

Stale pojawiające się doniesienia literaturowe, zwłaszcza patentowe, świadczą, że poszukiwania nowych metod syntezy aldehydu hydroksypiwalowego są ciągle aktualne. Główne wyzwania dotyczą opracowania wydajnej metody z użyciem selektywnych i łatwych do wydzielenia katalizatorów, pozwalającej na otrzymanie AHP z wysoką czystością. Wiele z proponowanych rozwiązań skupia się na rozwijaniu metod wykorzystujących stosowane dotąd katalizatory. W szczególności udoskonala się operacje rozdziału i oczyszczania produktu. Z drugiej strony poszukuje się nowych katalizatorów, które pozwalałyby na łatwe oddzielenie od mieszaniny reakcyjnej i otrzymanie produktu z wysoką selektywnością i wydajnością. Proponowane heterogeniczne zasady jako katalizatory w większości przypadków nie spełniają jeszcze wszystkich oczekiwań, często charakteryzuje je zbyt mała aktywność, a czasy reakcji z ich udziałem są zwykle długie. Stanowią one jednak jeden z obiecujących kierunków poszukiwań efektywnych metod syntezy AHP.

2.1.3. Zastosowanie katalizy przeniesienia międzyfazowego w syntezie aldehydu hydroksypiwalowego

Kataliza przeniesienia międzyfazowego (PTC) jest efektywną techniką w syntezie organicznej, mającą zastosowanie głównie do reakcji zachodzących pomiędzy anionami nieorganicznymi lub organicznymi a niepolarnymi reagentami organicznymi [34-37]. Kataliza prowadzona jest w układach dwufazowych ciecz-ciecz lub ciecz-ciało stałe, w których reagent organiczny sam lub w rozpuszczalniku niepolarnym tworzy ciekłą fazę organiczną, natomiast druga faza: roztwór wodny lub sproszkowana faza stała jest źródłem anionów tzw. reagujących, lub zasad nieorganicznych, które są wykorzystywane do generowania tych anionów w trakcie reakcji. W takich układach reakcje pomiędzy reagentami znajdującymi się w wzajemnie niemieszających się fazach praktycznie nie zachodzą lub przebiegają bardzo wolno. Reakcje te są jednak są możliwe do zrealizowania dzięki obecności katalizatora przeniesienia międzyfazowego (PT) takiego jak np. lipofilowa sól tetralkiloamoniowa (Q^+X^-). Katalizator PT poprzez utworzenie lipofilowych par jonowych kationów (Q^+) z reagującymi anionami, przenosi te aniony w sposób ciągły do fazy organicznej, gdzie zachodzą oczekiwane reakcje [38]. Często jako katalizatory PT stosuje się również etery koronowe i polieteracykliczne, które tworzą kompleksy z kationami metali związków znajdujących się w fazie nieorganicznej, dzięki czemu zwiększa się ich lipofilowość (rysunek 6). Katalizatory PT często też osadza się na nierozpuszczalnych nośnikach.



Rysunek 6. a) Lipofilowa para jonowa Q^+Y^- , gdzie Q^+ to kation katalizatora PT, Y^- anion reagujący, b) kompleks z eterem koronowym [34].

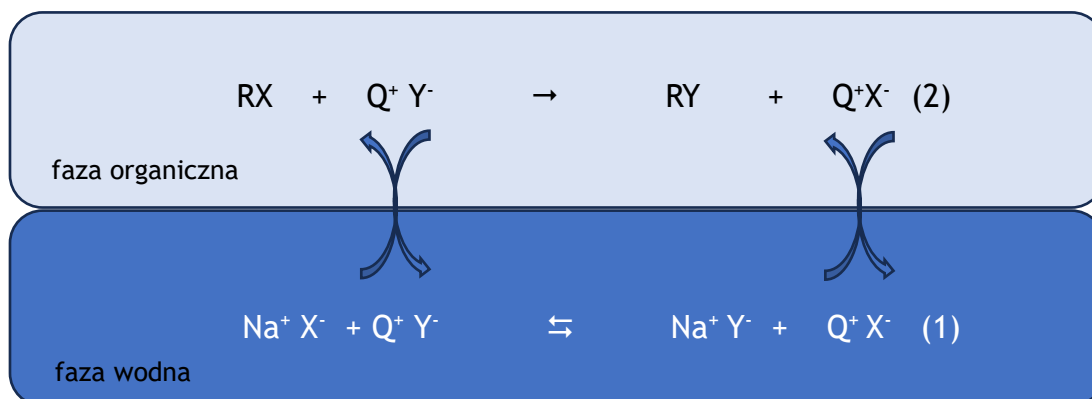
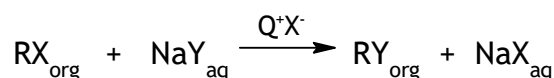
Ogólnie reakcje z katalizatorami przeniesienia międzyfazowego można podzielić na dwie grupy. Do pierwszej zalicza się reakcje pomiędzy reagującymi anionami, które występują w postaci soli w fazie nieorganicznej np. NaCN czy CH_3COONa . Drugą grupę stanowią reakcje, w których reagujące aniony powstają *in situ* z odpowiednich

prekursorów np. CH, OH kwasów, na skutek działania zasady znajdującej się w fazie nieorganicznej.

Przebieg reakcji substytucji nukleofilowej zachodzących w układzie dwufazowym ciecz-ciecz, należących do pierwszej grupy, opisuje mechanizm zaproponowany przez Starksa [34,39]. Mechanizm takiej reakcji pomiędzy reagentem organicznym (RX) a anionem reagującym w postaci soli (NaY) z udziałem soli tetraalkiloamoniowej (Q^+X^-) przedstawiony jest na rysunku 7.

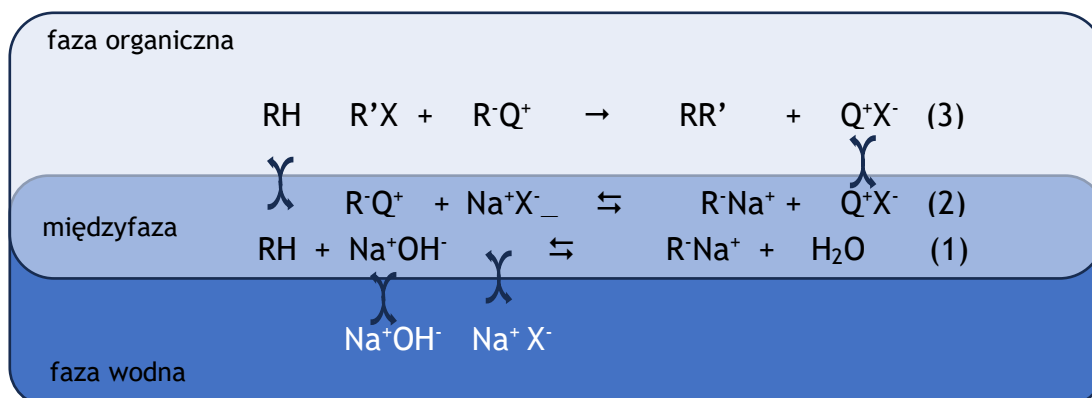
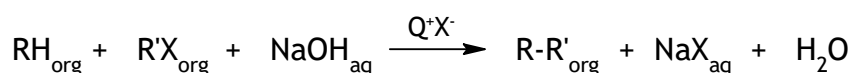
W mechanizmie zakłada się, że aniony Y^- są wprowadzane do fazy organicznej w postaci lipofilowych par jonowych z kationem katalizatora (Q^+Y^-). Pary jonowe powstają w procesie wymiany jonowej zachodzącej w fazie wodnej (reakcja 1 na rysunku 7). Przeniesiony do fazy organicznej anion Y^- reaguje z reagentem organicznym RX (reakcja 2 na rysunku 7), a odtworzony katalizator PT bierze udział w kolejnym cyklu reakcyjnym [34,39].

Położenie równowagi wymiany jonowej (reakcja 1 na rysunku 7) wyznacza stosunek energii solwatacji i hydratacji anionów X^- i Y^- , odpowiednio w fazie organicznej i wodnej. Sukces katalizy PT jest możliwy wówczas, jeśli anion X^- będzie charakteryzował się większą energią hydratacji od anionu reagującego Y^- . Dlatego, reakcja będzie możliwa, jeśli anion X^- będzie się znajdował po lewej stronie od anionu Y^- w szeregu anionów o malejącej energii hydratacji $OH^- > SO_4^{2-} > F^- > Cl^- > CN^- > Br^- > I^- > ClO_4^- > SCN^-$. W przeciwnym razie stężenie anionów reagujących Y^- w fazie organicznej zgodnie z reakcją 1 (rysunek 7) staje się nieistotne i obserwuje się zjawisko autoinhibicji [38].



Rysunek 7. Mechanizm reakcji substytucji nukleofilowej w układzie ciecz-ciecz - mechanizm Starksa [34,39].

Dla reakcji należących do drugiej grupy, czyli w których reagujący anion generowany jest w trakcie reakcji, zaproponowano inny mechanizm, nazywany mechanizmem międzyfazowym Mąkoszy (Rysunek 8) [34,40,41].



Rysunek 8. Mechanizm międzyfazowy Mąkoszy dla reakcji z udziałem jonów OH^- w układzie ciecz-ciecz [34,40,41].

Anion reagujący tworzy się w wyniku deprotonowania prekursora RH pod wpływem zasady, np. $NaOH$, które zachodzi w międzyfazie pomiędzy fazą organiczną i wodną (reakcja 1 na rysunku 8). Następnie w wyniku wymiany jonowej z katalizatorem PT tworzy się para jonowa składająca się karboanionu i kationu katalizatora PT (reakcja 2, rysunek 8). Dzięki lipofilowości pary jonowej karboanion R^- transportowany jest do fazy organicznej, gdzie zachodzi reakcja z reagentem $R'X$

tworząc pożądaný produkt (reakcja 3, rysunek 8). W tym ostatnim procesie uwalnia się katalizator PT, który może ponownie wziąć udział reakcji 2 i przenieść kolejny karboanion do fazy organicznej [34,40,41].

Od momentu ukazania się pierwszych prac opisujących wykorzystanie katalizatorów przeniesienia międzyfazowego w syntezie organicznej, stale obserwuje się rosnące zainteresowanie zarówno wśród badaczy, jak i w przemyśle [39,42-45]. Wykazują szereg cech, dzięki którym z powodzeniem jest wykorzystywana m.in. w przemyśle farmaceutycznym, polimerowym, agrochemicznym, do produkcji barwników, zapachów i aromatów i wielu innych [34,46]. Najważniejsze z nich to: ich wysoka aktywność i selektywność zapewniająca otrzymanie produktów z wysokimi wydajnościami w łagodnych warunkach oraz zwiększanie efektywności wykorzystania surowców. Katalizatory przeniesienia międzyfazowego wpływają również na możliwość wykorzystania tańszych surowców i redukują nadmiar odczynników. Stężenie reagujących anionów w fazie organicznej nie może przekraczać stężenia katalizatora PT, które zwykle plasuje się na poziomie 1% molowego względem reagentów. Z tego powodu większość reakcji można przeprowadzić bez rozpuszczalnika organicznego pod warunkiem, że substraty organiczne są cieciami i mogą posłużyć jako rozpuszczalniki dla reagujących związków, które są w niskim stężeniu [38]. Ponadto, w reakcjach z prekursorami anionów, gdzie do deprotonacji stosuje się zasady, użycie w PTC tanich i dostępnych zasad nieorganicznych takich jak NaOH, K₂CO₃ pozwala na zastąpienie niebezpiecznych toksycznych reagentów jak na przykład NaH, NaNH₂, t-butanolanu potasu, których użycie wymaga bezwodnych warunków. To wszystko sprawia, że PTC to technika energo- i materiałooszczędna zapewniająca możliwość pozyskania produktów wysokiej jakości [34,44-46].

W syntezie AHP wykorzystano jako katalizatory czwartorzędowe sole amoniowe lub fosfoniowe, w szczególności zawierające anion OH [47,48]. Sole te jednocześnie spełniają rolę katalizatora zasadowego oraz katalizatora przeniesienia międzyfazowego ułatwiając kontakt aldehydu izomasłowego z formaldehydem znajdującym się w fazie wodnej. Proces prowadzi się z zastosowaniem wodorotlenku benzylotrimetyloamoniowego jako katalizatora w ilości 4% mol oraz 10% molowym nadmiarem IMA w odniesieniu do FA, w temperaturze 20°C przez 90 min. Zastosowane warunki pozwoliły na uzyskanie prawie 100% konwersji aldehydu izomasłowego oraz

wysokiej selektywności hydroksypiwaldehydu. Katalizator można łatwo odzyskać przez ekstrakcję odpowiednim rozpuszczalnikiem [48].

W innej metodzie otrzymywania AHP wykorzystano heterogeniczny zasadowy katalizator w postaci uwodnionych warstwowych podwójnych wodoronadtlenków re- $\text{Ca}_4\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{-LDHs}$ i re- $\text{Ca}_4\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{-LDHs}$ (LDHs - *ang.* layered double hydroxides, re - *ang.* rehydrated)[49]. Proces prowadzono w atmosferze argonu, w temperaturze 70°C przez 8 h. Oprócz LDH jako kokatalizator stosowano bromek cetylotrimetyloamoniowy (CTAB), który spełniał rolę katalizatora przeniesienia międzyfazowego, ułatwiającego migrację IMA z fazy organicznej do fazy wodnej. Katalizatory oparte na Ga wykazały wyższą aktywność katalityczną w kondensacji aldehydu izomasłowego i formaldehydu niż katalizatory zawierające w swej strukturze In. Użycie uwodnionego re- $\text{Ca}_4\text{Al}_{0,90}\text{Ga}_{0,10}\text{-LDH}$ pozwoliło na otrzymanie hydroksypiwaldehydu z wydajnością 72% i selektywnością 79%. Katalizator re- $\text{Ca}_4\text{Al}_{0,90}\text{Ga}_{0,10}\text{-LDH}$ był zawracany do procesu. Po 5 cyklach zarówno konwersja, jak i selektywność spadły o ok. 10%. Analiza XRD wykazała obecność CaCO_3 , który odpowiada za częściową dezaktywację katalizatora. Podobne warunki reakcji zastosowano w syntezie AHP z użyciem innych uwodnionych warstwowych podwójnych wodoronadtlenków o wzorze re- $\text{M}_x\text{Al-LDH}$, gdzie $\text{M} = \text{Ca}, \text{Mg}$ [50]. Stosując re- $\text{Ca}_4\text{Al}_1\text{-LDH}$ otrzymano hydroksypiwaldehyd z wydajnością 61,5% i selektywnością 75,6% po 6 h. Jako produkty uboczne obserwowano głównie NPG, 3-hydroksy-2,2,4-trimetylohpentanal i produkty polimeryzacji. Wprowadzenie do katalizatora re- $\text{Ca}_x\text{Al-LDH}$ pierwiastka Mn przyczyniło się do zwiększenia jego aktywności katalitycznej w kondensacji krzyżowej [51]. Hydroksypiwaldehyd otrzymano z wydajnością 70,3% przy konwersji IMA 85,9% wobec katalizatora re- $\text{Ca}_4\text{Mn}_{0,5}\text{Al-LDH}$. Katalizatory tego typu opisano również w patencie [52].

2.1.4. Aldehyd hydroksypiwalowy jako surowiec do syntezy glikolu neopentylowego

Glikol neopentylowy otrzymuje się zwykle w dwutapowej metodzie. W pierwszym etapie wytwarza się aldehyd hydroksypiwalowy poprzez krzyżową kondensację aldolową aldehydu izomasłowego z formaldehydem lub paraformaldehydem. Następnie aldehyd hydroksypiwalowy można przekształcić w NPG w reakcji Cannizzaro z formaldehydem lub w reakcji uwodornienia. Większe

znaczenie przemysłowe ma druga metoda, gdyż w reakcji Cannizzaro powstaje NPG i równomolowa ilość kwasu mrówkowego, który jest zobojętniany przez katalizator alkaliczny. Sól powstająca w tym procesie nie ma żadnego użytecznego zastosowania, dlatego metoda ta nie jest pożądana przemysłowo. Reakcję uwodornienia aldehydu hydroksypiwalowego najczęściej przebiega w temperaturze od 50 do 250°C i ciśnieniu 0,1 do 30 MPa. Proces można prowadzić w obecności rozpuszczalnika lub mieszaniny rozpuszczalników. W procesie uwodornienia stosuje się katalizatory metaliczne np. Cu, Ni, Ru. Produkt po procesie uwodornienia poddaje się oczyszczaniu poprzez destylację, ekstrakcję lub krystalizację.

Jak wykazano wyżej w syntezie aldehydu izomasłowego z formaldehydem stosuje się zasadowe katalizatory takie jak: trialkiloaminy, węglan sodu lub potasu, żywice jonowymienne lub dwuwarstwowe wodorotlenki. Selektywność syntezy aldehydu hydroksypiwalowego z wykorzystaniem amin trzeciorzędowych jest zazwyczaj wyższa w porównaniu do procesów prowadzonych z zasadami nieorganicznymi [11]. Wykorzystane w procesie aminy trzeciorzędowe, podobnie jak zasady nieorganiczne, mogą tworzyć sole w reakcji z kwasami organicznymi. Kwasy te mogą być wprowadzane do reakcji z surowcami np. kwas mrówkowy zawarty w formaldehydzie albo powstają w reakcji Cannizzaro. Powstałe w ten sposób sole są trudne do usunięcia z mieszaniny reakcyjnej, dlatego często są kierowane wraz z aldehydem do procesu uwodornienia. Jednak ich obecność w strumieniu reakcyjnym może prowadzić do dezaktywacji katalizatora metalicznego, który stosowany jest w procesie uwodornienia. Sole te mogą wpływać także na rozkład produktu kondensacji aldolowej podczas destylacji mieszaniny reakcyjnej wysokich temperaturach, zmniejszając w ten sposób wydajność pożądanego produktu. Sole amin mogą także niekorzystnie wpłynąć na kolor i/lub zapach produktów końcowych [11]. Podczas reakcji kondensacji aldolowej może wystąpić również inna uboczna reakcja Tiszchenki, która szczególnie łatwo zachodzi w wyższej temperaturze.

Surowy aldehyd hydroksypiwalowy przed skierowaniem do reakcji uwodornienia może być czasem oczyszczany przez destylację lub ekstrakcję. W patencie firmy ClearWaterBayTechnology opisana jest metoda syntezy glikolu neopentylowego, w której po etapie kondensacji aldolowej wobec żywicy jonowymiennej, mieszaninę poreakcyjną destyluje się w celu usunięcia nieprzereagowanych substratów, które zawraca się z powrotem do reaktora [53].

W patencie firmy LG Chemicals uzyskano glikol neopentylowy o czystości wynoszącej $\geq 98\%$ [20]. Produkt o tak wysokiej czystości otrzymano dzięki usunięciu nieprzereagowanych surowców, pozostałości katalizatora (trialkolioaminy) oraz produktów ubocznych po etapie kondensacji aldolowej. Aldehyd hydroksypiwalowy poddaje się ekstrakcji alkoholem alifatycznym a następnie destylacji w celu usunięcia związków o temperaturze wrzenia niższej niż aldehyd hydroksypiwalowy. Tak oczyszczony aldehyd hydroksypiwalowy jest kierowany do reaktora uwodornienia.

Firma Eastman opracowała niskociśnieniową metodę uwodornienia NPG przy użyciu katalizatora z chromitu miedzi wzbogaconego tlenkiem manganu ($\text{CuO}:\text{CuCr}_2\text{O}_4$) [54]. Niskie ciśnienie wodoru zapewnia dobrą wydajność glikolu neopentylowego na poziomie 90,6%. Surowy aldehyd hydroksypiwalowy wraz z produktami ubocznymi reakcji kondensacji aldolowej może być bezpośrednio stosowany w reaktorze uwodornienia. Niemniej jednak, po reakcji kondensacji aldolowej odzyskiwano nieprzereagowany aldehyd izomastowy i trietyloaminę w kolumnie destylacyjnej, które były zawracane do reaktora kondensacji aldolowej.

Patent firmy Aristech Chemical opisuje metodą pozwalającą na uzyskanie NPG z dużą wydajnością i czystością [55]. Produkt po procesie kondensacji aldolowej w obecności trietyloaminy jest mieszany z niższym alkoholem alifatycznym w celu ułatwienia procesu uwodornienia i uzyskania produktu o wyższej czystości. Dzięki tej metodzie unika się stosowania dodatkowych procesów oczyszczania NPG z zanieczyszczeń takich jak zmydlanie, neutralizacja i ekstrakcja.

W patencie [56] została zaproponowana aparatura składająca się z reaktora do procesu kondensacji aldolowej, który może być reaktorem płaszczowym lub szeregiem od 2 do 5 ciągłych reaktorów zbiornikowych z mieszaniem. Reakcję prowadzi się w temperaturze 70 - 95°C w obecności katalizatora jakim jest trzeciorzędowa amina. Powstały produkt poddaje się ekstrakcji alkoholem niemieszającym się z wodą np. 2-etyloheksanolem. Następnie ekstrakt kierowano do kolumny destylacyjnej, gdzie oddzielane są głównie nieprzereagowane substraty i katalizator. Oczyszczony strumień aldehydu hydroksypiwalowego kierowany jest do uwodornienia w obecności katalizatora na bazie miedzi np. CuO/BaO na nośniku krzemionkowym w reaktorze ze złożem stałym.

Ważne jest utrzymanie odpowiedniej temperatury wsadu do reaktora uwodornienia. Zbyt niska temperatura powoduje wytrącanie kryształów aldehydu hydroksypivalowego, co utrudnia przepływ. Natomiast zbyt wysoka temperatura sprzyja reakcjom ubocznym, głównie jest to reakcja Tiszczenki. Reakcje uboczne wpływają na obniżenie selektywności i efektywności procesu oraz skracają żywotność katalizatora. W patencie firmy LG [57] zaproponowano, aby surowy strumień aldehydu hydroksypivalowego łączyć z strumieniem nawrotowym z reaktora uwodornienia i w taki sposób zapewnić odpowiednią temperaturę. Skład strumienia na wejściu: 6-30% mas. HPA, 35-70% mas. NPG, 10-30% mas. wody. Proces uwodornienia prowadzi się pod ciśnieniem od 10 do 25 MPa i w temperaturze od 100 do 250°C. W procesie użyto katalizator na bazie miedzi np. CuO (60-99% wag.) / BaO (1-40% wag.), który może być związany z nośnikiem np. tlenkiem krzemu i tlenkiem glinu. Konwersja aldehydu hydroksypivalowego wynosiła 99,2-99,8% a wydajność glikolu neopentylowego 99,2-99,7%.

2.2. Estry na bazie glikolu neopentylowego

Jak wspomniano w rozdziale 2.1.1 estry na bazie glikolu neopentylowego ze względu na jego strukturę (obecność czwartorzędowego atomu węgla w cząsteczce) mają szereg interesujących cech. Są bardziej odporne na utlenianie i hydrolizę w porównaniu do estrów naturalnych. Charakteryzują się stabilnością termiczną i mają niskie temperatury topnienia. Wykazują też zdolność do biodegradacji w warunkach tlenowych i beztlenowych [58-60]. Z tego powodu są uważane za potencjalnie przyjazne dla środowiska estry, które znajdują szerokie zastosowania. W szczególności można je stosować jako biokomponenty olejów i smarów plastycznych [61-63]. Estry powstające w reakcji glikolu neopentylowego i kwasów takich jak: kaprylowy, pelargonowy i kaprynowy stosuje się w produkcji kosmetyków. Estry te stosuje się jako emolienty, czyli środki kondycjonujące skórę oraz dodatki zwiększające lepkość kosmetyku. Emolienty są stosowane w wielu formułacjach kosmetycznych, gdzie występują w dużym udziale procentowym. Działają zarówno jako środki odżywiające skórę, środki powierzchniowo czynne w szamponach i środki zagęszczające w kremach, balsamach czy produktach do makijażu [64]. Diheptanian glikolu neopentylowego wykorzystuje się w branży kosmetycznej. Ester jest alternatywną dla krytycznie ocenianych cyklicznych

związków silikonowych takich jak cyklosiloksany (D4-D6). Producenci kosmetyków wykorzystują go do produkcji kosmetyków kolorowych, pielęgnacji skóry, pielęgnacji włosów, pielęgnacji przeciwsłonecznej i preparatów antyperspiracyjnych. Diheptanian glikolu neopentylowego wykazuje doskonałe właściwości takie jak niskie napięcie powierzchniowe, wysoką smarowność i niską lepkość. Dzięki temu można uzyskać formuły o dobrej płynności i jedwabistej, nietłustej konsystencji [65].

Estry najczęściej otrzymuje się w procesie, w której kwas karboksylowy reaguje z alkoholem pod wpływem mocnych kwasów, takich jak kwas siarkowy(VI), kwas metanosulfonowy czy kwas *p*-toluenosulfonowy, tworząc ester [66]. Jest to reakcja równowagowa i aby ją przesunąć w stronę tworzenia produktu najczęściej odbiera się w trakcie prowadzenia procesu destylacji ester, wodę lub mieszany azeotropowe. Operacje te wymagają stosowania wysokich temperatur. Proces prowadzi się w zakresie temperatur 140-165°C. W wyższych temperaturach mogą zachodzić niepożądane reakcje degradacji alkoholi do olefin bądź eterów. W reakcji można stosować również nieco niższe ciśnienie, które ułatwia lepsze oddestylowanie azeotropu woda-alkohol. Proces ten może być prowadzony autokatalitycznie z zastosowaniem temperatury powyżej 200°C, natomiast otrzymuje się wówczas znaczące ilości monoestru, które należy oddzielić z mieszaniny poreakcyjnej. Inny problem jaki napotyka się w procesach z zastosowaniem mocnych kwasów jako katalizatorów jest korozja aparatury.

2.2.1. Otrzymywanie estrów glikolu neopentylowego

Glikol neopentyłowy jest uniwersalnym substratem do otrzymywania estrów o rozgałęzionych łańcuchach, a w reakcji z liniowymi lub rozgałęzionymi kwasami karboksylowymi może powstać mono lub diester. Dla przykładu reakcja estryfikacji z kwasem propionowym jest prowadzona w obecności katalizatora, jakim jest heterogeniczna żywica (Dowex 50WX 2). Proces prowadzony jest w atmosferze wstępnie ogrzanego przepływającego azotu. Dzięki takim warunkom maksymalizowano uzyskanie monoestru, jednak diester również powstawał w tej reakcji [67].

Glikol neopentyłowy poddano estryfikacji z kwasem heksanowym. Otrzymany diester może być zastosowany w produkcji smarów czy kosmetyków. Jako katalizator stosowano kwas siarkowy(VI). Optymalne warunki określone podczas badań to:

temperatura 150°C, ciśnienie 0,5 kPa, ilość katalizatora 0,5% mas., natomiast stosunek kwasu heksanowego do glikolu wynosił 3:1. W tych warunkach konwersja NPG wynosiła 99% [68].

Do syntezy estrów na bazie glikolu neopentyłowego, glikolu etylenowego i kwasów tłuszczowych użyto jako katalizator żywicę jonowymienną z grupami -SO₃H. Reakcje prowadzono w obecności toluenu jako rozpuszczalnika. Wydajności estrów na poziomie 82-90% uzyskano w następujących warunkach reakcji: stosunek molowy kwasu do glikolu neopentyłowego 3:1, temperatura reakcji 120-220°C, czas reakcji 5 godzin. W procesie otrzymywania syntetycznych estrów tłuszczowych w sposób ciągły usuwano, poprzez destylację, wodę tworzącą się w procesie jako produkt uboczny. W tym celu stosowano dodatek toluenu jako środka azeotropującego, co ułatwiało usuwanie wody z mieszaniny poreakcyjnej [69].

W syntezie estrów NPG jako katalizatory można też stosować enzymy. Opracowano enzymatyczną metodę syntezy estru kwasu heptanowego i glikolu neopentyłowego wobec biokatalizatora, jakim był Novozym 435 - lipaza B z *Candida antarctica*, unieruchomiona na makroporowatej żywicy kopolimeru DVB/metakrylan. Wydajność otrzymywania diheptanianu glikolu neopentyłowego wynosiła 90% przy zastosowaniu stężenia katalizatora wynoszącego 7,5% mas. i w temperaturze 70°C. To co wyróżnia tę metodę to brak konieczności stosowania rozpuszczalnika oraz nadmiaru kwasu. Reakcję prowadzono z użyciem stechiometrycznych ilości substratów, a wysoką wydajność diestru uzyskano dzięki stopniowemu dodatkowi kwasu w 4 porcjach. Dzięki temu, po prostym wydzieleniu katalizatora poprzez filtrację, można uzyskać produkt, który może być używany do produkcji kosmetyków bez dodatkowego oczyszczania [58].

Kolejnym przykładem, w którym wykorzystano enzymy w roli katalizatorów to synteza estrów dikaprylanu/dikaprynianu glikolu neopentyłowego. Jest to oleista mieszanina rozgałęzionych diestrów o niskiej temperaturze topnienia, która działa w formułacjach kosmetycznych jako środek o właściwościach zmiękczających, kondycjonujących skórę oraz regulator lepkości. Estryfikacja kwasów glikolem neopentyłowym była prowadzona w układzie bezrozpuszczalnikowym, a katalizatorem stosowanym w tym procesie był Lipozyme 435. Jest to immobilizowana pochodna lipazy B z *Candida antarctica* na nośniku Lewatit VP OC

1600. Reakcja była przeprowadzana w reaktorze zbiornikowym w temperaturze 80°C w obecności katalizatora w ilości 2,5% wag. Stosunek molowy mieszanina kwasów:glikol neopentylowy wynosił 3:1. W artykule zbadano możliwość ponownego wykorzystania biokatalizatora. Wyniki pokazały że immobilizowana lipaza zachowała 95,13% pierwotnej aktywności po pięciu cyklach [70].

W patencie [71] przedstawiono sposób otrzymywania estrów glikolu neopentylowego z kwasami takimi jak: kwas izomasłowy, kwas 2-etyloheksanowy oraz kwas 3,5,5-trimetyloheksanowy. Estry te mają zastosowanie w przemysłowych środkach smarnych, np. w olejach chłodniczych. Reakcje estryfikacji przeprowadzono wobec tetrabutoksytanu jako katalizatora, w temperaturze 180-220°C, stosując barbotaż azotu. Po zakończeniu reakcji zawartość reaktora mieszano jeszcze przez 5 h w temperaturze 180°C i pod zmniejszonym ciśnieniem 2,4 kPa w celu usunięcia nieprzereagowanego kwasu.

Estry glikolu neopentylowego stosowane są jako środki smarne, czyli takie które zmniejszają tarcie pomiędzy stykającymi się powierzchniami metalowymi. Estry wytwarzane z glikolu neopentylowego oraz kwasu 10-undecylowego (UDA) oraz mieszaniny kwasów tłuszczowych pozyskiwanych z oleju tamanu (CFA) opisane są w publikacji [63]. Środki smarne na bazie estrów glikolu neopentylowego są przyjazne dla środowiska, biodegradowalne oraz ogniodporne i mają bardzo dobre właściwości smarne. Kwas tłuszczowy był zsyntezowany na drodze hydrolizy zasadowej oleju tamanu. Olej tamanu zawiera kwas palmitynowy (15,23%), stearynowy (15,93%), kwas oleinowy (37,57%) i kwas linolowy (27,78%). Reakcja przebiegała w temperaturze 120-130°C. Podczas prowadzenia reakcji stosowano nasadkę Dean-Starka i toluen jako rozpuszczalnik w celu usuwania wody podczas reakcji. Stosowano stosunek molowy alkohol:kwas 1:2,5. Czas reakcji wynosił około 4,5 do 5 godzin po czym uzyskano konwersję na poziomie 89%. Katalizatorem użytym w tej reakcji był kwas p-toluenosulfonowy, którego stosowano 1% mas. W tych samych warunkach przeprowadzono reakcję otrzymywania syntetycznego estru na bazie kwasu 10-undecylowego (UDA) i oceniono ich właściwości pod kątem smarnym. Następnie obydwie estry porównano z handlowym olejem pod nazwą Spintek. Badania wykazały że zsyntezowane estry miały lepsze właściwości niż produkt handlowy (tabela 1).

Tabela 1. Porównanie zsyntezowanych estrów z produktem handlowym [63].

Właściwości	Estry glikolu neopentylowego		Oleje handlowe	
	CFA	UDA	Spintek (VG-10)	Spintek (VG-12)
Gęstość [g/cm ³] w 25 °C	0,9623	0,9283	0,860	0,860
Liczba kwasowa [mg KOH/g]	0,20	0,31	-	-
Lepkość kinematyczna W 40 C [mm ² /s] W 100 C [mm ² /s]	13,65 3,96	10,51 3,31	10 -	12 -
Wskaźnik lepkości [VI]	208,6	212,8	85	85
Temperatura zapłonu [°C]	198	254	150	168
Punkt zapłonu [°C]	202	263	-	-
Temperatura mętnienia [°C]	-3,8	-8,4	-	-
Temperatura krzepnięcia [°C]	-16	-35,5	-6	-6

2.2.2. Zastosowanie cieczy jonowych w reakcji estryfikacji

Metody estryfikacji są dobrze znane, jednak wciąż szuka się bardziej efektywnych i przyjaznych dla środowiska katalizatorów. Optymalizacja procesu pod kątem stosowanego katalizatora wpływa na wyższą wydajność procesów oraz ich bezpieczeństwo. Alternatywą dla tych procesów może być prowadzenie reakcji estryfikacji z zastosowaniem cieczy jonowych. Ciecze jonowe ze względu na swoją różnorodność mogą pełnić w tym procesie rolę rozpuszczalnika, katalizatora bądź obie te role na raz.

W ostatnich latach obserwuje się duże zainteresowanie badaniami dotyczącymi poszukiwań nowych dróg produkcji związków organicznych. Metody te powinny spełniać wymagania stawiane zrównoważonym technologiom oraz spełniać wymogi

12 zasad zielonej chemii. W produkcji chemicznej obserwuje się stały trend do obniżania uciążliwości procesów chemicznych dla środowiska. Jednym z parametrów, który opisuje to zjawisko jest E-factor. Jest to wskaźnik, który wyraża stosunek ilości produktów ubocznych do ilości powstałego w danym procesie produktu pożądanego [72]. Tak więc, im większy E-factor tym bardziej proces jest uciążliwy dla środowiska. Z analizy danych wynika, że najwięcej zanieczyszczeń wytwarza przemysł lekkiej syntezy i farmaceutyczny [73].

Co powoduje, że w przemyśle lekkiej syntezy i farmaceutycznym pojawia się duża ilość odpadów, choć tonażowo produkcje te są o wiele mniejsze niż w przemyśle petrochemicznym. Okazuje się, że przyczyną jest duża różnorodność produkcji, a więc konieczność stosowania wielu substancji pomocniczych. Powodują one wzmożenie generacji odpadów, które pojawiają się w ściekach, glebie i atmosferze. Wśród nich znajdują się lotne rozpuszczalniki organiczne. Szczególnie duże ilości rozpuszczalnika na jednostkę produktu zużywane są w przemyśle lekkiej syntezy i farmaceutycznym [74].

Eliminacja emisji rozpuszczalników organicznych stała się obiektem wielu intensywnych badań. Obecnie już na bardzo wczesnym stadium projektowania technologii chemicznej niezbędna jest ocena ryzyka nie tylko pod kątem efektywności procesu, ale i pod kątem ilości odpadów, oddziaływania procesu na środowisko, bezpieczeństwa procesu oraz zużycia energii w procesie. Rozważania te obejmują również problematykę stosowanych w technologii rozpuszczalników.

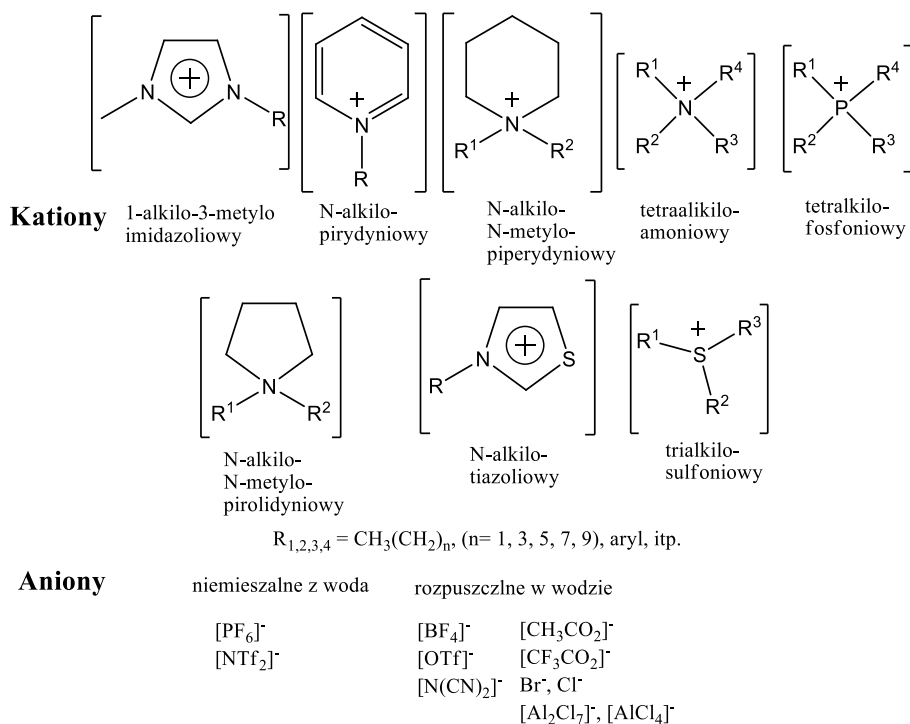
„Zielona chemia” dotyczy nowego podejścia do zagadnienia syntezy, przeróbki i wykorzystania związków chemicznych tak, aby zredukować lub wyeliminować zużycie i generowanie substancji niebezpiecznych dla zdrowia człowieka i środowiska. W świetle definicji zielonej chemii mieści się idea tzw. „zielonych rozpuszczalników”. Istotnymi czynnikami, które należy wziąć pod uwagę poszukując „zielonego rozpuszczalnika” jest możliwość jego wielokrotnego użytku, biodegradacji oraz możliwość prostego wydzielania produktu z mieszaniny poreakcyjnej. Ważnym czynnikiem jest również toksyczność stosowanych rozpuszczalników. W literaturze można odnaleźć kilka kierunków badawczych, które dążą do wyeliminowania negatywnego wpływu rozpuszczalników na środowisko naturalne, np. można zaobserwować ogólną tendencję do zastępowania

węglowodorów i chlorowanych rozpuszczalników alkoholami i ketonami oraz działania zmierzające do zastąpienia klasycznych rozpuszczalników związkami takimi jak: woda oraz gazy w stanie nadkrytycznym (np. CO₂), woda w stanie nadkrytycznym, ciecze jonowe, naturalne rozpuszczalniki (np. mleczan etylu), poli(tlenek etylenu), węglan dimetylu i inne [75-78].

Wszystkie te działania wpisują się również w Agendę 2030 na rzecz zrównoważonego rozwoju podpisaną przez wszystkie kraje członkowskie ONZ oraz ideę Europejskiego Zielonego Ładu [79].

Ciecze jonowe (ILs, *ang.* ionic liquids) są to sole, które cieszą się coraz to większym zainteresowaniem zarówno w świecie nauki, jak i przemysłu. Są związkami chemicznymi, które zbudowane są anionu, nieorganicznego lub organicznego, i organicznego kationu. Mają one szerokie zastosowanie w procesach syntezy organicznej, biokatalizie czy waloryzacji biomasy. Ze względu na wysoką przewodność jonową, którą charakteryzują się ciecze jonowe, stosuje się je także jako elektrolity w bateriach litowo-jonowych i superkondensatorach. Ciecze jonowe wykorzystuje się także w produkcji środków leczniczych [80-83]. ILs wykazują szereg ciekawych właściwości między innymi ich temperatura topnienia jest niższa od temperatury wrzenia wody pod normalnym ciśnieniem. Charakteryzują się wysoką stabilnością termiczną - ich temperatura wrzenia jest również temperaturą rozkładu (zakres temperatury 250-400 °C). Występują w stanie ciekłym w szerokim zakresie temperatur. Mogą być stosowane w reakcji jako rozpuszczalnik lub/i katalizator. Wykazują wysoką zdolność rozpuszczania szerokiej gamy związków np. alkoholi, polimerów czy soli nieorganicznych. Dodatkową ich zaletą jest fakt, że można dobrać odpowiednio ich anion i kation, tak aby móc utworzyć nowy związek o wybranych pożądanych właściwościach fizyko-chemicznych [84-88]. Ciecze jonowe posiadają jeszcze inne wyjątkowe cechy, jak znikoma palność i niska prężność par w porównaniu do innych rozpuszczalników. Te wyjątkowe właściwości cieczy jonowych powodują coraz większe zainteresowanie przemysłu tymi związkami [82,89]. W 2002 roku firma BASF wdrożyła do produkcji proces otrzymywania alkoksyfenylofosfin wykorzystujący ciecz jonową. W procesie tym powstaje ubocznie HCl, który jest wiązany przez 1-metyloimidazol. W wyniku tej reakcji tworzy się *in situ* chlorek 1-metyloimidazoliowy, który jest cieczą jonową. Powstała ciecz jonowa jest niemieszalna z produktem reakcji i łatwo ją oddzielić. Wcześniej w tym celu

stosowano trietyloaminę, która reagując z HCl powodowała powstawanie stałego chlorku trietyloaminy. Tworzył on z mieszaniną reakcyjną zawiesinę, którą trudno było mieszać i rozdzielić po zakończeniu reakcji. Nowy proces pozwolił osiągnąć wzrost wydajności z 50% do 98%. Ciecz jonową po reakcji poddaje się rozkładowi przy pomocy NaOH do 1-metyloimidazolu, który recykluje w procesie. Obecnie proces ten prowadzony jest w wielotonowej skali. Był to pierwszy spektakularny sukces cieczy jonowych w przemyśle. Wykazał on, że zastosowanie cieczy jonowych może wpłynąć zarówno na aspekt chemiczny reakcji jak i na techniczny, przynosząc korzyści ekonomiczne. Innym ważnym wdrożeniem było zastosowanie w 2016 roku kwasowej cieczy jonowej na bazie $AlCl_3$ do alkilowania parafin C4 olefinami do wysokooktanowych składników benzyn (Honeywell UOP Isoalky).



Rysunek 9. Budowa cieczy jonowych.

Najpopularniejsze kationy wykorzystywane w składzie cieczy jonowych:

- kation 1,3-dialkylimidazoliowy
- kation 1-alkilopirydyniowy
- kation izochinolinowy
- kation tiazoliowy

- kation tetraalkiloamoniowy
- kation tetraalkilofosfoniowy
- kation sulfidoliowy

Aniony najczęściej wykorzystywane w składzie cieczy jonowych możemy podzielić na:

1. Aniony nieorganiczne t.j.:

- aniony halogenkowe Cl^- , Br^- , I^-
- aniony chloroglinowe $[\text{AlCl}_4]^-$, $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$, $[\text{Al}_3\text{Cl}_{10}]^-$
- anion tetrafluoroboranowy $[\text{BF}_4]^-$
- anion heksafluorofosforanowy $[\text{PF}_6]^-$
- anion heksafluoroantymonowy $[\text{SbF}_6]^-$
- anion wodorosiarczanowy $[\text{HSO}_4]^-$

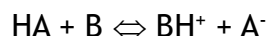
2. aniony organiczne t.j.:

- anion trifluorometanosulfonowy $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$
- anion bis(trifluorometanosulfonowy)imidkowy $[\text{CF}_3(\text{SO}_2)_2]^-$
- anion trifluorooctanowy $[\text{CF}_3\text{COO}]^-$
- anion octanowy $[\text{CH}_3\text{COO}]^-$
- anion alkilosulfoowy $[\text{RSO}_3]^-$
- anion metylosiarczanowy $[\text{OSO}_3\text{CH}_3]^-$
- anion etylosiarczanowy $[\text{OSO}_3\text{C}_2\text{H}_5]^-$

Ze względu na budowę chemiczną wyróżnić można ciecze jonowe protyczne i aprotyczne. Protyczne ciecze jonowe (PIL, *ang.* protic ionic liquids) powstają w stechiometrycznej reakcji pomiędzy kwas a zasada Brønsteda. W tej reakcji zasada pełni rolę akceptora protonu, który pochodzi od kwasu. Aprotyczne ciecze jonowe (AIL, *ang.* aprotic ionic liquids) w miejscu labilnego protonu zawierają podstawnik

alkilowy. Otrzymywanie aprotycznych cieczy jonowych jest procesem wieloetapowym [88].

Protyczne cieczy jonowe stanowią szczególną grupę, ze względu na swoje specjalistyczne właściwości, proste metody syntezy i duży potencjał aplikacyjny. Protyczne cieczy jonowe otrzymuje się w wyniku bezpośredniego przeniesienia protonu z kwasu Bronsteda do zasady Bronsteda:



W reakcji zasadą może być dowolna trzeciorzędowa amina (np. 1-metyloimidazol, trietyloamina). Natomiast jako kwas stosowane są najczęściej kwas octowy, siarkowy i trifluorometanosulfonowy. W zależności od molowego udziału kwasu w cieczy jonowej (χ_{HA}), tworzą się mono-, di-, lub polimeryczne aniony, połączone wiązaniami wodorowymi. Dla $\chi_{\text{HA}} > 0.5$ aniony posiadają strukturę klastrów połączonych ze sobą wiązaniami $[\text{A}(\text{HA})_x]^-$. Dla przypadku cieczy jonowej o kompozycji równomolowej $\chi_{\text{HA}} = 0.5$, źródłem kwasowości Bronsteda jest labilny proton w kationie, jak i w anionie. Jeżeli natomiast ciecz jonowa utworzona jest przy zastosowaniu nadmiaru kwasu ($\chi_{\text{HA}} = 0.67$ i $\chi_{\text{HA}} = 0.75$) głównym źródłem kwasowości są atomy wodoru tworzące wiązania wodorowe [90].

Protyczne cieczy jonowe bazujące na kwasie siarkowym i aminach wykazują doskonałą aktywność w wielu procesach chemicznych, przy niskich kosztach ich produkcji w porównaniu do aprotycznych cieczy jonowych. Ciecze jonowe pochodzące z kwasu siarkowego i aminy są tanie, ponieważ zarówno kwas siarkowy, jak i trietyloamina są tanimi chemikaliami. Protyczne cieczy jonowe na bazie kwasu Bronsteda - kwasu siarkowego może działać jako silne katalizatory kwasowe. Dlatego znalazły zastosowanie w reakcjach estryfikacji. W procesie estryfikacji rozdział faz estrów od fazy cieczy jonowej jest łatwiejszy w porównaniu ze stosowaniem stężonego kwasu siarkowego. Protyczne cieczy jonowe sporządzone z równomolowej ilości kwasu siarkowego oraz aminy, ale z dodatkiem 10-40% mas. wody są doskonałymi rozpuszczalnikami do wstępnej obróbki biomasy lignocelulozowej, poprawiającej frakcjonowanie celulozy, ligniny i hemicelulozy, co prowadzi do wyższej wydajności cukrów. Zwiększone działanie uzyskano z domieszkowania prostej soli wodorosiarczanowej $[\text{Hbase}][\text{HSO}_4]$, odpowiednio nadmiarem kwasu lub wody. Domieszki te są włączane do matrycy cieczy jonowej w ilościach, które

zachowują kluczowe właściwości układu cieczy jonowych. Jednocześnie poprawią się właściwości fizykochemiczne takie jak zwiększona kwasowość czy często kluczowa w zastosowaniach przemysłowych - obniżona lepkość. Główne cechy domieszkowanych protycznych cieczy jonowych to tania i prosta procedura ich przygotowania. Takie cieczy jonowe nazywane są „czwartą generacją” cieczy jonowych [91].

W ciągu ostatniej dekady zastosowanie protycznych cieczy jonowych w procesach estryfikacji i transestryfikacji nabrało tempa. Wykazuje się duże zainteresowanie zastosowaniem protycznych cieczy jonowych w syntezie biodiesla z rafinowanych olejów z pierwszego tłoczenia, odpadowych olejów kuchennych oraz kwasów tłuszczowych. Kwasowe protyczne cieczy jonowe Brønsteda ułatwiają oddzielanie produktów hydrofobowych umożliwiając lepszy recykling i ograniczają konieczność utylizacji odpadów. Podczas projektowania protycznych cieczy jonowych dla tych reakcji skupiono się przede wszystkim na kontroli kwasowości poprzez wybór par kwas-zasada, manipulowanie ich stechiometrią lub poprzez dodanie kwasowych grup funkcyjnych [92].

W innym artykule wykazano, że proste protyczne cieczy jonowe oparte na kationach piroolidyniowych, imidazoliowych lub piperydyniowych, które związane były z lekko kwasowymi anionami Brønsteda np. wodorosiarczanem, dają wyższą wydajność w estryfikacji kwasu octowego w porównaniu z anionami aprotonowymi takimi jak: chlorki czy azotany [93]. Wykazano, że kwasowość protycznych cieczy jonowych można zmieniać poprzez zmianę centrum kationowego z imidazoliowego na amoniowy [94].

W następnym artykule przedstawiono, że kwasowość PILs można zwiększyć poprzez dodanie mediów bogatych w kwasy. Zastosowanie kwasu siarkowego $\chi_{H_2SO_4} > 0.5$ w porównaniu z odpowiednią zasadą aminową dało protyczne cieczy jonowe z rozszerzoną anionową siecią wiązań wodorowych. Przy $\chi_{H_2SO_4} = 0.67$ wykazywały poziom kwasowości podobny do analogicznych protycznych cieczy jonowych opartych na HOTf. Wykazano, że te protyczne cieczy jonowe mają lepsze właściwości niż czysty kwas siarkowy a produkt można w łatwy sposób oddzielić przez dekantację. Natomiast w porównaniu do zastosowania kwasu siarkowego jako katalizatora w reakcji równowaga reakcji przesunięta jest w stronę produktów, co ma związek z włączeniem wody do cieczy jonowej związanej wiązaniami wodorowymi.

Przedstawiono również zastosowanie dikationowych i trikationowych protycznych cieczy jonowych na bazie wodorosiarczanów aminowych ($\chi_{\text{H}_2\text{SO}_4} > 0,50$). Używane były w reakcji estryfikacji kwasu oleinowego w temperaturze do 60°C przez 1 godzinę. Uzyskano estry z wydajnością wyższą niż w przypadku kwasu siarkowego. [92].

3. Omówienie wyników badań

3.1. Zakres badań dla procesu syntezy aldehydu hydroksypiwalowego

Na podstawie studiów literaturowych, do badań nad krzyżową kondensacją aldolową aldehydu izomasłowego z formaldehydem wybrano poli(glikole etylenowe) jako katalizatory przeniesienia międzyfazowego. Do tej pory ich użycie w syntezie AHP nie było opisane. Ponadto, na wybór katalizatora PT wpływ miały także zalety tej grupy związków [95,96]. Poli(glikole etylenowe) wykazują wysoką stabilność zarówno wobec zasad, jak i również w wyższych temperaturach (do 200°C), są łatwo dostępne i stosunkowo tanie. Związki te są przyjazne dla środowiska, gdyż charakteryzują się niską toksycznością, biodegradowalnością oraz niską prężnością par.

Badany proces syntezy AHP przebiega w układzie dwufazowym, w którym fazę organiczną stanowi aldehyd izomasłowy, a faza nieorganiczna złożona jest z wodnego roztworu formaldehydu oraz wodnego roztworu zasady nieorganicznej (K_2CO_3). Rolą katalizatora PT jest ułatwienie kontaktu reagentów znajdujących się w odrębnych fazach. Surowcami do badań kondensacji aldolowej były aldehyd izomasłowy wytwarzany w Grupie Azoty ZAK S.A. oraz dostępny komercyjnie formaldehyd o zawartości ok. 10-15% metanolu jako stabilizatora.

Celem badań było opracowanie nowej, efektywnej metody otrzymywania AHP prowadzonej w warunkach katalizy przeniesienia międzyfazowego. Jako katalizatory PT użyto poli(glikole etylenowe).

W ramach tej części badań:

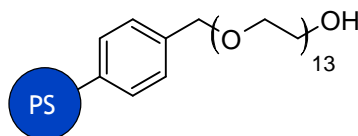
- określono wpływ budowy homogenicznego PEG (długość łańcucha, rodzaj grup końcowych) na jego aktywność w syntezie AHP,
- określono wpływ warunków prowadzenia reakcji (szybkości mieszania, rodzaju i stężenia zasady, stosunku molowego substratów, ilości katalizatora, temperatury),
- sprawdzono możliwość zawrotu homogenicznego katalizatora PT,
- zwiększono skalę procesu z reaktora 100 ml, poprzez 1 l do 10 l,

- opracowano wstępne założenia do projektu procesowego,
- sprawdzono możliwość zastosowania immobilizowanego katalizatora PT.

3.1.1. Badania procesu kondensacji aldolowej aldehydu izomasłowego z formaldehydem wobec immobilizowanego katalizatora PT

Osadzenie homogenicznego katalizatora na stałym nośniku ma wiele zalet. Podobnie jak klasyczne katalizatory heterogeniczne można go w łatwy sposób oddzielić od mieszaniny poreakcyjnej np. poprzez filtrację. Dzięki temu nie stanowi on zanieczyszczenia produktu. Ponadto, zwykle można go wielokrotnie zawracać do kolejnych procesów. Unieruchomienie katalizatora na nośniku stwarza możliwości stosowania go w układach ciągłych. Wadą takiego katalizatora może być niższa aktywność katalizatora oraz zwykle wyższa cena w porównaniu z homogenicznym odpowiednikiem. Jednak łatwość rozdzielenia mieszaniny poreakcyjnej oraz wielokrotny recykł katalizatora może w dużym stopniu zrekomensować wydatki związane z immobilizacją katalizatora.

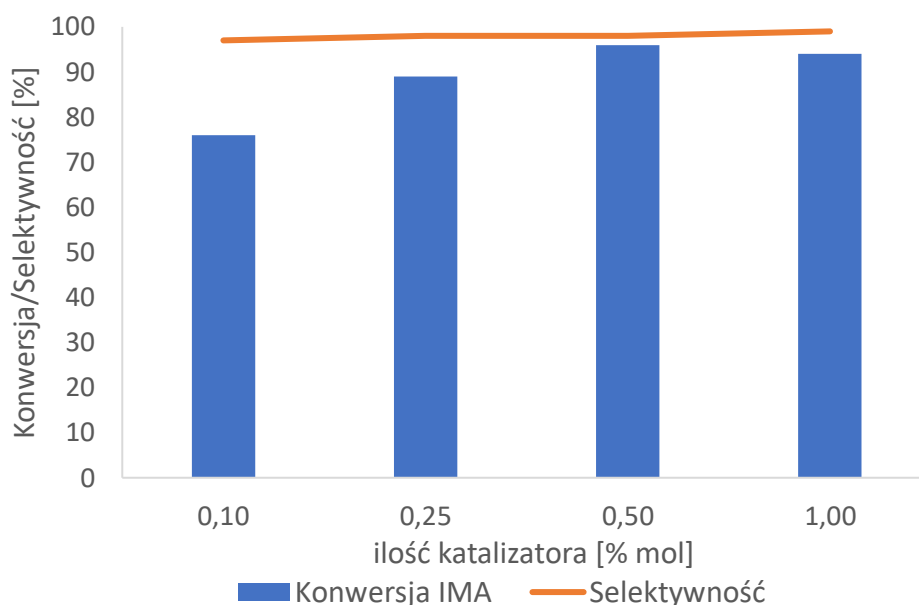
W badaniach nad kondensacją aldolową aldehydu izomasłowego z formaldehydem użyto poli(glikol etylenowy) o masie cząsteczkowej wynoszącej 600 g/mol związany z nośnikiem polimerowym, którym był polistyren (PS) usieciowany diwinylobenzenem (DVB) (1%) (PEG 600-PS, rysunek 10). Ilość grup aktywnych katalizatora osadzonych na nośniku wynosiła 0,35 mmol/g OH. Badania te prowadzono w małej skali (ok. 1 g), w reaktorze okresowym zaopatrzonym w mieszadło magnetyczne. Celem tej części badań było zbadanie aktywności immobilizowanego PEGu w syntezie AHP, określenie wpływu wybranych parametrów reakcji na jej przebieg oraz sprawdzenie możliwości recyklu katalizatora.



Rysunek 10. Katalizator PEG 600-PS osadzony na nośniku polistyrenie usieciowanym diwinylobenzenem.

3.1.1.1. Wpływ ilości katalizatora PT

Sprawdzono wpływ ilości immobilizowanego katalizatora PEG 600-PS na przebieg syntezy AHP. Katalizator użyto w ilości w zakresie od 0,1 - 1,0% mol w stosunku do FA, przy ustalonych pozostałych warunkach reakcji (IMA:FA 1,2:1; 40% K₂CO₃, 600 rpm, 40 °C). Wyniki przedstawiono na wykresie 1.

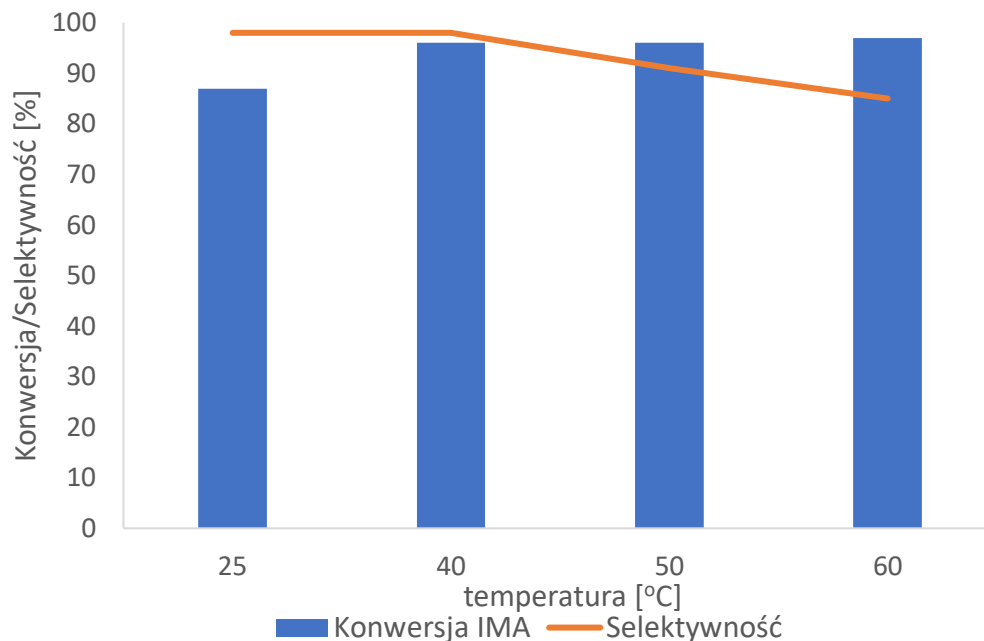


Wykres 1. Wpływ ilości PEG 600-PS na przebieg reakcji otrzymywania aldehydu hydroksypiwalowego. Warunki reakcji: nadmiar IMA w stosunku do FA: 1,2:1; 40% K₂CO₃, PEG 600-PS, 600 rpm, 40 °C, 2 h.

Zaobserwowano, że wraz ze wzrostem ilości katalizatora w zakresie od 0,1% do 0,5% molowych wzrasta konwersja aldehydu izomasłowego. Jednak powyżej tej wartości zwiększenie ilości katalizatora nie miało już istotnego wpływu na przebieg reakcji. Selektywność procesu utrzymywała się na wysokim poziomie (ok. 98%). Do dalszych badań stosowano 0,5% molowych katalizatora w stosunku do FA.

3.1.1.2. Wpływ temperatury

Kolejnym parametrem, który może mieć wpływ na wydajność AHP w reakcji aldehydu izomasłowego to temperatura. Temperatura nie tylko może wpływać na szybkość reakcji tworzenia się AHP, ale może przyspieszać reakcje uboczne. Wpływ temperatury zbadano w zakresie od 25°C do 60°C. Pozostałe parametry reakcji pozostawały bez zmian. Wyniki przedstawiono na wykresie 2.

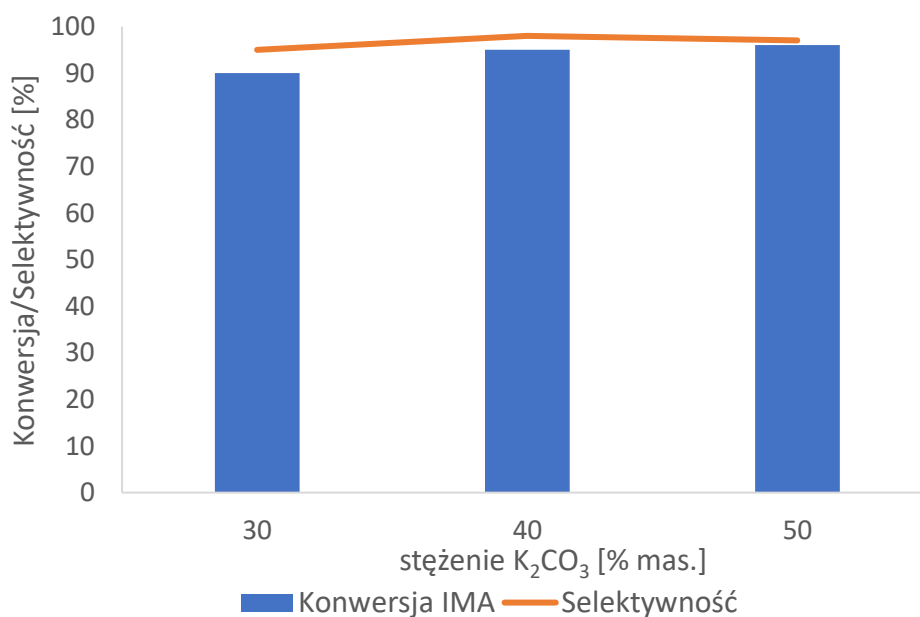


Wykres 2. Wpływ temperatury na przebieg reakcji otrzymywania aldehydu hydroksypivalowego. Warunki reakcji: nadmiar IMA w stosunku do FA: 1,2:1; 40% K_2CO_3 , PEG 600-PS 0,5% mol, 600 rpm.

Wraz ze wzrostem temperatury wzrasta konwersja IMA, jednak równocześnie rośnie ilość powstałych produktów ubocznych: glikolu neopentylowego oraz estru Tiszchenki, co zostało potwierdzone za pomocą GC-MS. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że najkorzystniej jest prowadzić proces syntezy AHP wobec immobilizowanego katalizatora PEG 600-PS w temperaturze 40 °C.

3.1.1.3. Wpływ stężenia zasady

Sprawdzono wpływ stężenia wodnego roztworu węgla potasu w zakresie od 30% do 50% na konwersję aldehydu izomasłowego. W każdym doświadczeniu stosunek molowy K_2CO_3 do FA i IMA był identyczny, zmieniało się jedynie stężenie roztworu węgla potasu. Wyniki przedstawiono na wykresie 3.



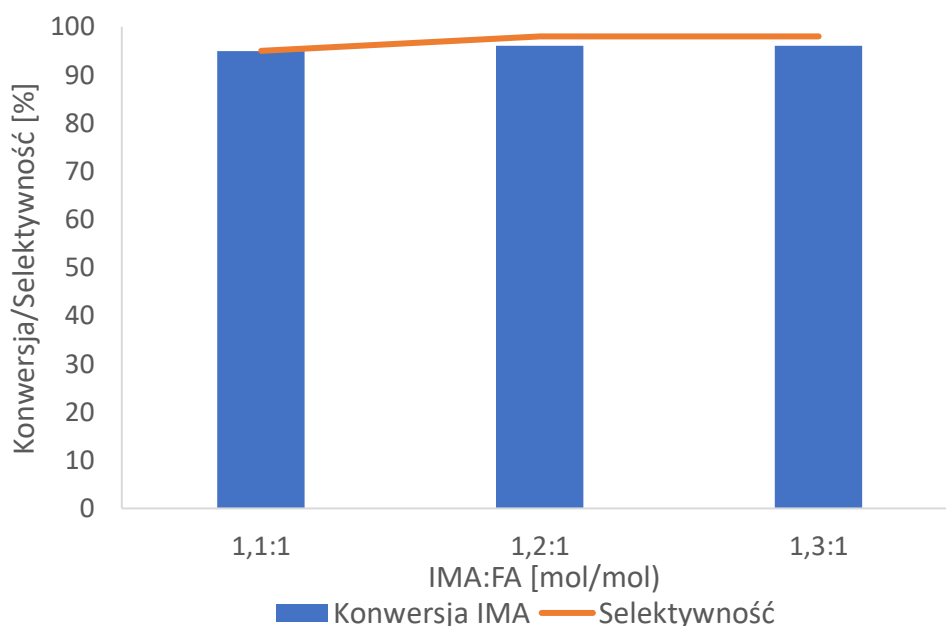
Wykres 3. Wpływ stężenia K_2CO_3 na przebieg reakcji otrzymywania aldehydu hydroksypiwalowego. Warunki reakcji: stosunek molowy IMA:FA: K_2CO_3 1.2:1:1; K_2CO_3 , PEG 600-PS 0,5% mol, 600 rpm, 40°C, 2 h.

W reakcjach PTC z udziałem wodnych roztworów soli lub zasad, ilość obecnej wody w układzie reakcyjnym wpływa na stopień hydratacji anionów. Im bardziej anion jest hydratowany tym trudniej go przetransportować do fazy organicznej i im większa otoczka hydratacyjna tym mniejsza reaktywność anionu. W przypadku immobilizowanego katalizatora na nośniku polimerowym ilość wody i jej stosunek do reagentów organicznych może dodatkowo wpływać na pęcznienie lub kurczenie się nośnika oraz na dyfuzję reagentów do centrów aktywnych katalizatora. Na podstawie wyników przedstawionych na wykresie można stwierdzić, że stosując 30% roztwór węgla potasu uzyskano najniższą konwersję IMA oraz selektywność procesu (95%). Natomiast użycie roztworu zasady o stężeniu powyżej wartości 40% nie ma istotnego wpływu na przebieg reakcji, dlatego do dalszych badań stosowano 40% wodny roztwór K_2CO_3 .

3.1.1.4. Wpływ stosunku molowego substratów

Zbadano również wpływ ilości użytego aldehydu izomasłowego w stosunku do formaldehydu. Aldehyd masłowy zastosowano w nadmiarze do formaldehydu w zakresie od 1,1:1 do 1,3:1 (mol/mol). Pozostałe warunki reakcji były identyczne:

40% K_2CO_3 , PEG 600-PS w ilości 0,5% mol, temperatura 40 °C, 600 rpm. Wyniki zaprezentowano na wykresie 4.

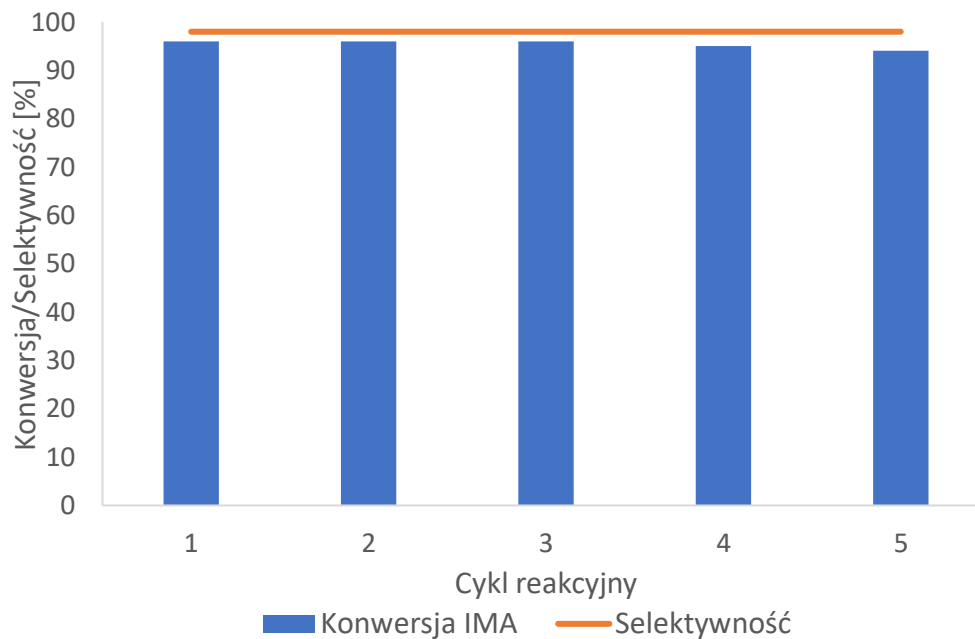


Wykres 4. Wpływ stosunku molowego IMA:FA na przebieg reakcji otrzymywania aldehydu hydroksypiwalowego. Warunki reakcji: 40% K_2CO_3 , PEG 600-PS 0,5% mol, 600 rpm, 40 °C, 2 h.

Z wykresu wynika, że użycie IMA w stosunku molowym do FA powyżej 1,2 nie ma istotnego wpływu na przebieg reakcji. Natomiast przy stosunku molowym IMA:FA 1,1:1 zmniejsza się selektywność procesu (z 99% dla IMA:FA 1,2:1 do 95%).

3.1.1.5. Recykł katalizatora

Związanie PEGu z nierozpuszczalnym w układzie reakcyjnym nośnikiem polimerowym umożliwia łatwe oddzielenie od produktu reakcji oraz stwarza możliwość zawrotu katalizatora do kolejnego procesu. Dlatego też sprawdzono możliwość wielokrotnego użycia immobilizowanego katalizatora PEG 600-PS. W tym celu po przeprowadzonej reakcji, katalizator oddzielono od mieszaniny reakcyjnej poprzez filtrację. Następnie katalizator przemyto eterem dietylowym (2 x 10 ml), etanolem (2 x 10 ml) oraz wodą (2 x 10 ml). Po wysuszeniu katalizator ponownie zastosowano w kolejnym procesie. Wyniki przedstawiono na wykresie 5.



Wykres 5. Recykl katalizatora PEG 600-PS. Warunki reakcji: 40% K_2CO_3 , PEG 600-PS 0,5% mas., 600 rpm, 40°C, 2 h.

Otrzymane wyniki potwierdzają możliwość wielokrotnego użycia immobilizowanego katalizatora w procesie otrzymywania AHP bez wyraźnego spadku jego aktywności w pięciu cyklach reakcyjnych. Ponadto, katalizator łatwo oddzielić od produktów reakcji poprzez filtrację, co w rezultacie wpływa na poprawę ekonomiki całego procesu.

4. Podsumowanie i wnioski

Przedstawiona rozprawa doktorska zawiera dwie części: jawną oraz tajną. Przegląd literatury i badanie stanu technik oraz badania podstawowe stanowią część jawną.

Pierwsza część przeglądu literaturowego dotyczy syntezy aldehydu hydroksypiwalowego, który głównie wykorzystywany jest do produkcji glikolu neopentylowego. Wykonano przegląd metod syntezy AHP a w szczególności skupiono się na stosowanych katalizatorach. Przedstawiono też możliwość zastosowania katalizy przeniesienia międzyfazowego w syntezie AHP. Zaprezentowano również ścieżkę syntezy aldehydu hydroksypiwalowego jako surowca do syntezy glikolu neopentylowego. Druga część poświęcona jest estrom otrzymywanym na bazie glikolu neopentylowego. Przedstawiono ich właściwości, zastosowania oraz metody syntezy. Opisano też możliwość zastosowania cieczy jonowych w reakcji estryfikacji.

Głównym celem przedstawionych badań było sprawdzenie aktywności immobilizowanego katalizatora przeniesienia międzyfazowego w syntezie AHP. W opisanych badaniach procesu kondensacji aldolowej aldehydu izomasłowego z formaldehydem w obecności immobilizowanego katalizatora przeniesienia międzyfazowego poli(glikolu etylenowego) o masie cząsteczkowej 600g/mol osadzonym na nośniku polimerowym, którym był polistyren usieciowany diwinylobenzem (1%) określono wpływ wybranych parametrów reakcji (wpływ ilości katalizatora, temperatury, stężenia zasady, stosunku molowego substratów) na jej przebieg. Ponadto, bardzo ważnym aspektem było sprawdzenie możliwości recyklu katalizatora. Potwierdzono, że immobilizowany katalizator PT można zawrócić do procesu i po 5 cyklach nie zauważono wyraźnego spadku aktywności w procesie otrzymywania AHP. Katalizator ten w prosty sposób można oddzielić od produktów reakcji poprzez filtrację.

Na podstawie wyników przedstawionych w części jawnej opracowano 3 publikacje. Jedną z nich opublikowano w czasopiśmie *Przemysł Chemiczny*, natomiast pozostałe dwie w czasopiśmie *Molecules*.

W pozostałej części tajnej, która objęta jest Tajemnicą Przedsiębiorstwa przedstawiono wyniki badań dotyczące:

- Kondensacji aldolowej wobec katalizatorów przeniesienia międzyfazowego,
- Optymalizacji badań kondensacji aldolowej,
- Estryfikacji w obecności cieczy jonowych oraz oczyszczenie produktu głównego,
- A także przedstawiono raport rynkowy dla glikolu neopentylowego i jego estrów.

5. Wykaz dorobku naukowego

5.1. Wykaz dorobku naukowego powiązanego z pracą doktorską:

Artykuły naukowe:

1. **Edyta Monasterska**, Agnieszka Siewniak, Ewa Pankalla, Anna Chrobok, *Synteza i zastosowanie aldehydu hydroksypiwalowego*”, Przemysł Chemiczny, 2021, 100 , nr 1, 62, 70 pkt MEiN, IF 0,495
2. **Edyta Monasterska**, Anna Chrobok, Ewa Pankalla, Agnieszka Siewniak, *Development of methods for the the synthesis of neopentyl glycol by hydrogenation of hydroxypivaldehyde*, *Molecules*, 2021, 26(19), 5822, 140 pkt MEiN, IF 4,75
3. Agnieszka Siewniak, **Edyta Monasterska**, Ewa Pankalla, Anna Chrobok, *Polymer - supported poly(ethylene glycol) as a phase-transfer catalyst fir cross-aldol condensation of isobutyroaldehyde and formaldehyde*, *Molecules*, 2022, 27(19), 6459, 140 pkt MEiN, IF 4,75

Zgłoszenia patentowe:

1. Anna Chrobok, Latos Piotr, Agnieszka Siewniak, Justyna Więctawik, **Edyta Monasterska**, Ewa Pankalla *Sposób otrzymywania aldehydu hydroksypiwalowego*, patent PL 242802 z dnia 21.04.2023 r.

Udział w konferencjach naukowych

1. III konferencji naukowo-technicznej „Innowacje w Przemysle Chemicznym”, 29-30.10.2019 r., Gliwice

Prezentacja: *Opracowanie innowacyjnych technologii otrzymywania produktów na bazie aldehydu izomastowego.*

5.2. Wykaz pozostałego dorobku naukowego

Zgłoszenia patentowe

1. Anna Chrobok, Latos Piotr, Agnieszka Siewniak, Justyna Więctawik, , Ewa Pankalla, Regina Michalik, Urszula Dorosz, **Edyta Monasterska**, *Sposób otrzymywania aldehydu hydroksypiwalowego*, patent PL 244139 z dnia 19.09.2023 r.
2. Krzysztof Zuzanski, **Edyta Monasterska**, Ewa Pankalla, Maksymilian Gądek, Przemysław Gidziela, Jarosław Kabiesz, Wojciech Piotrowski, *Sposób ciągłego wytwarzania glikolu neopentylowego wysokiej czystości*, patent PL 241915 z dnia 23.09.2023r.
3. Anna Chrobok, Karol Erfurt, Piotr Latos, Natalia Barteczko, Ewa Pankalla, Urszula Dorosz, Agata Iwachów, **Edyta Monasterska**, *Sposób otrzymywania mleczanów alkilu*, patent PL 239507 z dnia 06.09.2021r.

Projekty z dofinansowaniem zewnętrznym

1. Udział w projekcie NCBiR Program Operacyjny Inteligentny Rozwój 2014-2020, nr wniosku: POIR.01.01.01-00-1167/19 pt. „Opracowanie technologii wytwarzania glikolu neopentylowego wysokiej czystości oraz oksymu aldehydu hydroksypiwalowego z wykorzystaniem niskocennego półproduktu oraz strumienia wodoru odpadowego” jako kluczowy personel B+R.
2. Udział w projekcie NCBiR Program Operacyjny Inteligentny Rozwój 2014-2020, nr wniosku: POIR.01.01.01-00-1166/19 pt. „Opracowanie innowacyjnego procesu otrzymywania gamy estrów wobec katalizatora w postaci cieczy jonowej” jako analityk laboratoryjny.

6. Bibliografia

1. N.E. Schnur, E.R. Zehler, Pat. USA 6296782 (2001)
2. <https://www.futuremarketinsights.com/reports/neopentyl-glycol-market>, dostęp. 26 września 2024 r.
3. M. Steiniger, M.G. Guardia, K. Stehmeier, Pat. USA 8 853 465 (2014).
4. P. Franciscus, A. Buijssen, J.M. Paauwe, C. Posthuma-Van-Tent, H.J. Verhoef, J. Cuijpers, Pat. USA 9 169 419 (2015).
5. X. Wei, Y. Wang, H. Yan, C. Jiang, T. Xu, *Sep. Purif. Technol.* 2021, **254**,117563.
6. D.L. O'Young, C. Wibowo, Y.C. Chan, Pat. USA 10 336 672 (2019).
7. H. Nousiainen, Pat. świat. 99/35112 (1999).
8. J. Zhou, L.T. Baker, Pat. USA 10 011 737 (2018).
9. M.E. O'Brien, J.R. Janos, Pat. świat. 2019/147575 (2019).
10. M. Wernersson, L.M. Ngo, Pat. świat. 2016/209140 (2016).
11. K.W. Hampton, Jr., E.H. Brown, T.K. Brown, A.K. Paris, K.S. Howe, T.A. Puckette, Pat. świat. 2014/120481 (2014).
12. M. Yamane, Pat. USA 10 370 384 (2019).
13. T. Hirokane, T. Morishita, K. Ishii, Pat. europ. 3 431 523 (2020).
14. D. Salvatella Radresa, T. Piedra Clemente, Pat. świat. 2019/164684 (2019).
15. K. Terelak, M. Majchrzak, M. Pers, *Przem. Chem.* 1987, **66**, nr 2, 98.
16. Y. Shiokawa, H. Shigeta, I. Kuzuhara, Pat. europ. 1 568 678 (2017).
17. J. Amemiya, M. Watanabe, I. Kuzuhara, Pat. europ. 1 752 439 (2012).
18. E. Santoro, M. Chiavarini, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* 1978, 189.
19. K. Schalapski, T. Weber, T. Kreickmann, P. Heymanns, R. Lukas, R.P. Schulz, Pat. Europ. 2318342 (2013).
20. J.U. Choi, S.M. Jung, K.H. Lee, J.J. Moon, Y.J. Kim, K.I. Moon, Pat. świat. 98/17614 (1998)
21. L. Wessely, *Monatsh. Chem.* 1900, **21**, 216.
22. F. Merger, S. Winderl, E. Haarer, W. Fuchs, Pat. USA 3 808 280 (1974).
23. E.T. Stiller, S.A. Harris, J. Finkelstein, J.C. Keresztesy, K. Folkers, *J. Am. Chem. Soc.* 1940, **62**, 1785.
24. Pat. bryt. 834 100 (1960).
25. K.W. Hampton, E.H. Brown, Pat. świat. 2014/120480 (2014).
26. Y. Sato, M. Yamane, Pat. USA 10 392 335 (2019).

27. J.S. Salek, J. Pugach, C.L. Elias, L.A. Cullo, Pat. USA 5 146 012 (1992).
28. R.D. Culp, W.A. Beavers, Pat. świat. 00/00456 (2000).
29. H. Kleineberg, M. Eisenacher, H. Lange, H. Strutz, R. Palkovits, *Catal. Sci. Technol.* 2016, **6**, 6057.
30. M.A. Tike, A.M. Gharde, V.V. Mahajani, *Asia-Pacific J. Chem. Eng.* 2008, **3**, 333.
31. Pat. chiński 110624529 (2019).
32. T.J. Kwok, W.C. Watkins, Pat. świat. 97/35825 (1997).
33. Pat. chiński 102417443 (2012).
34. C.M. Starks, C.L. Liotta, M. Halpern, Phase-transfer catalysis. Fundamentals, applications, and Industrial Perspectives, Chapman&Hall, New York, London, p. 1994.
35. M. Mąkosza, M. Fedoryński, *Catal. Rev.*, 2003, **45**, 321.
36. D. Albanese, *Catal. Rev.*, 2003, **45**, 369.
37. S.D. Naik, L.K. Doraiswamy, *AIChE J.*, 1998, **44**, 612.
38. M. Mąkosza, M. Fedoryński, Encyclopedia of Catalysis, John Wiley & Sons, Inc, Vol. 5, str. 511-564, 2010.
39. C.M. Starks. *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 195.
40. M. Mąkosza, *Pure Appl. Chem.*, 1975, **43**, 439.
41. M. Mąkosza, I. Kryłowa, *Tetrahedron*, 1999, **55**, 6395.
42. M. Mąkosza, B. Serafinowa, *Rocz. Chem.*, 1965, **39**, 1223.
43. M. Mąkosza, *Tetrahedron Lett.*, 1966, **7**, 4621.
44. M. Mąkosza, M. Fedoryński, *Catalysts*, 2020, **10**, 1436.
45. G.D. Yadav, *Top. Catal.*, 2004, **29**, 145
46. M. Halpern, D. Crick, *Industrial PTC*, 2002, **16**, 1.
47. M. Mahmud, L. Vishwakarma, A.K.Faizi, Pat. europ. 1 088 811 (2002).
48. A. Hashmi, *J. Saudi Chem. Soc.* 2016, **20**, 382.
49. H. Wang, W. Bing, C. Chen, Y. Yang, M. Xu, L. Chen, L. Zheng, X. Li, X. Zhang, J. Yin, M. Wei, *Chinese J. Catal.* 2020, **41**, 1279.
50. W. Bing, L. Zheng, S. He, D. Rao, M. Xu, L. Zheng, B. Wang, Y. Wang, M. Wei, *ACS Catal.* 2018, **8**, 656.
51. L. Zheng, W. Bing, H. Wang, L. Zheng, D. Rao, Y. Yang, B. Wang, Y. Wang, M. Wei, *Green Chem.* 2018, **20**, 3071.
52. Pat. chiński 110 624 529 (2019).

53. D.L. O'Young, C. Wibowo, Y.C. Chan, Pat. świat. 2016/022601 (2016).
54. D.L. Morris, B.W. Palmer, T.W. McAninch, Pat. USA 4 855 515 (1989).
55. J.S. Salek, J. Pugach, C.L. Elias, L.A. Cullo, Pat. USA 5 532 417 (1996).
56. S.S. Eom, D.W. Jung, T.Y. Kim, J.U. Choi, D.H. Ko, M.Y. Kim, M.J. Choi, Pat. USA 10 093 603 9 October (2018).
57. S.S. Eom, D.H. Ko, M.Y. Kim, D.W. Jung, T.Y. Kim, M.J. Choi, Pat. USA 9 914 682 (2018).
58. M. Serrano-Arnaldos, J.J. García-Martínez, S. Ortega-Requena, J. Bastida, F. Máximo, M.C. Montiel, *Enzyme Microb. Technol.* 2020, 132, 109400.
59. C.O. Åkerman, Y. Gaber, N. Abd Ghani, M. Lämsä, R. Hatti-Kaul, *J. Mol. Catal. B-Enzym.* 2011, 72, 263
60. G. Knothe, R.O. Dunn, M.W. Shockley, M.O. Bagby, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2000, 77, 865.
61. E.C.G. Aguiéiras, E.D.C. Cavalcanti, P.R. da Silva, Valeria F. Soares, R. Fernandez-Lafuente, C. Lima Bessa Assunção, J. A.C. da Silva, D.M.G. Freire, *Renew. Energy*, 202, 148, 689.
62. S. Gryglewicz, M. Stankiewicz, F.A. Oko, I. Surawska, *Tribology Internat.* 2006, 39, 560.
63. L. Babi, V. Vandana, *Res. J. Chem. Environ.* 2022, 26,
64. L.C. Becker, Safety Assessment of Monoalkylglycol Dialkyl Acid Esters as Used in Cosmetics, *Cosmetic Ingredient Review*, 2017.
65. OQ Chemicals LAunches Neopentyl Glycol Diheptanoate, september 2022 <https://chemicals.oq.com/news-1/newsdetailpage/oq-chemicals-launches-neopentyl-glycol-diheptanoate>, dostęp 31.08.2024.
66. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, 2012, Vol. 13, 245-266.
67. K. Vahteristo, A. Laari, H. Haario, A. Solonen, *Chem. Eng. Sci.*, 2008, 63, 587.
68. R. N. M. Kamil, S. Yusup, L. Ismail, *Asian J. Chem*, 2013, 25, 8256.
69. H. Jabbari, J. Khalafy, P.N. Moghadam, *Iranian Chem. Commun.* 3, 244-253, 2015.
70. F. Maximo, M. Asensi, M. Serrano-Arnaldos, S.Ortega-Requena, C. Montiel, *Sust. Chem. and Pharm.* 2022, 30, 100882.
71. T. Inayama, S. Hiyoshi, J.Kishi, M.Kujime, Pat. UAS 2013/0231498 (2013).
72. R. A. Sheldon, *Green Chem.*, 2005,7, 267.

73. R. A. Sheldon, *Green Chem.*, 2023, 25, 1704
74. R. A. Sheldon, D. Brady, *ChemSusChem*, 2022, 15
75. H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2002, 182, 419. (e)
76. P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH: Weinheim, 2007.
77. V. Parvulescu, C. Hardacre, *Chem. Rev.*, 2007, 107, 2615.
78. H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, D. Morvan, *Appl. Cat. A: General*, 2010, 373, 1.
79. A. Nabera, I. Istrate, A. J. Martín, J. Pérez-Ramírez, G. Guillén-Gosálbez, *Green Chem.*, 2023,25, 6603-6611
80. E. Kianfar, S. Mafi. *Fine Chem. Eng.* 2020, 2, 21.
81. A. J. Greer, J.J. Jacquemin, C. Hardacre, *Molecules* 2020, 25, 5207.
82. N.V. Plechkova, K.R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* 2008, 37, 123.
83. C.A. Angell, Y. Ansari, Z. Zhao, *Faraday Discuss.* 2012,154, 9.
84. S.K. Singh, A.W. Savoy, *J. Mol. Liq.*2020, 297, 112038.
85. J.D. Holbrey, K.R. Seddon, *Clean Prod. Proc.* 1999, 1, 223.
86. K. Ghandi, *Green Sustain. Chem.* 2014, 4, 43349.
87. G. Kaur, H. Kumar, M. Singla, *J. Mol. Liq.* 2022, 351, 118556.
88. K. Hubkowska, M. Pająk, A. Czerwiński, *Przem. Chem.* 2021, 100, 35.
89. M. B. Shiflett, *Commercial Applications Of Ionic Liquids*, Springer, Switzerland, 2020
90. P. Latos, K. Erfurt, A. Chrobok, *Raport wewnętrzny Grupa Azoty ZAK S.A.* 2017.
91. A. McGrogan, E.L.Byrne, R. Guiney, T.F. Headen, T.G.A. Youngs, A. Chrobok, J.D. Holbrey, M. Swadźba-Kwaśny, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2023, 25, 9785.
92. J. Bailey, E.L. Byrne, P. Goodrich, P. Kavanagh, M. Swadźba-Kwaśny, Protic ionic liquid for sustainable uses, *Green Chem.* 2024, 3, 1092.
93. C. Chiappe, S. Rajamani, F. D'Andrea, *Green Chem.* 2013,15,137
94. Z. Man, Y.A. Elsheikh, M.A. Bustman, S. Yusup, M.I.A. Mutalib, N. Muhammad, A, *Ind.Crops.Prod.* 2013, 41, 144
95. Praca zbiorowa pod red. Z. Floriańczyka, S. Penczka, *Chemia polimerów*, T.2, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2002.
96. Chen, J. Spear, S.K.; Huddleston, J.G.; Rogers, R.D. *Green Chem.* 2005, 7, 64.