

Dr hab. inż. Jolanta Iłowska

Sieć Badawcza Łukasiewicz ICSO „Blachownia”
47-225 Kędzierzyn-Koźle, ul. Energetyków 9

Kędzierzyn-Koźle, 12.09.2025r.

Recenzja rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Kamila Peckha

pt.: „Badania reakcji utleniającego rozszczepienia podwójnego wiązania węgiel-węgiel z wykorzystaniem nadtlenu wodoru i tlenu jako czynników utleniających”
wykonanej pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Beaty Orlińskiej

PRZEDMIOT RECENZJI I PODSTAWA OPRACOWANIA

Recenzję opracowano na podstawie uchwały Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Śląskiej z dnia 9 lipca 2025 roku.

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska Pana Kamila Peckha została wykonana na Wydziale Chemicznym pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Beaty Orlińskiej. Podjęta przez doktoranta w przedmiotowej rozprawie tematyka badawcza jest spójna z tematyką badawczą prowadzoną przez Promotora i Jego Zespół w zakresie badań nad procesami utleniania węglowodorów oraz badań nad procesami utleniającego rozszczepienia alkenów z wykorzystaniem nadtlenu wodoru, tlenu oraz N-hydroksyftalimidu (NHPI).

Przedstawiona do recenzji praca poświęcona jest badaniom nad procesami utleniającego rozszczepienia wiązań podwójnych C=C w długołańcuchowych olefinach terminalnych (α -olefiny C30+) za pomocą takich czynników utleniających, jak nadtlenek wodoru i tlen, w odpowiednio dobranych warunkach i w obecności efektywnych układów katalitycznych. Prowadzone badania są kontynuacją prac nad procesami utleniającego rozszczepienia wiązań podwójnych C=C w długołańcuchowych olefinach prowadzonych przez prof. dr hab. inż. Beatę Orlińską wraz ze swoim Zespołem. Badania przedstawione w pracy są aktualne i dobrze wpisują się w nowoczesne trendy związane z rozwojem w przemyśle chemicznym technologii przyjaznych środowisku naturalnemu z wykorzystaniem bezpiecznych i stosunkowo tanich reagentów. Promotor wraz z Zespołem nawiązał współpracę z firmami, w których otrzymane wyniki badań powinny stać się podstawą do powiększenia skali badanego procesu z laboratoryjnej do przemysłowej. Celowość podjętych badań, biorąc pod uwagę liczne zastosowania produktów utleniającego rozszczepienia wiązań podwójnych C=C w długołańcuchowych olefinach terminalnych jest uzasadniona. Ze względu na potencjał aplikacyjny badań jako surowce zastosowano długołańcuchowe olefiny oraz cykloheksen, a związek modelowym ze względu na analogię do długołańcuchowych olefin i jednocześnie możliwość oznaczenia składu mieszaniny poreakcyjnej wstępne badania Doktorant prowadził z wykorzystaniem olefiny dodek-1,2-enu (DDC).

Badania prowadzone przez doktoranta miały na celu opracowanie dwuetapowej metody utleniającego rozszczepienia podwójnego węgiel-węgiel o potencjale aplikacyjnym - wdrożeniowym z wykorzystaniem tzw. zielonych czynników utleniających takich jak nadtlenek wodoru i tlen. Przy czym jeden z zielonych czynników utleniających wiązań podwójnych C=C w długocząsteczkowych olefinach terminalnych – tlen – ma podwójne zastosowanie. Pierwsze to utlenienie produktu otrzymanego podczas wykorzystania w pierwszym etapie nadtlenu wodoru, a drugie zastosowanie częściowe zastąpienie droższego nadtlenu wodoru ma związek z poprawą ekonomii procesu, co w konsekwencji powinno zwiększyć szansę na wdrożenie przemysłowe.

Zakres pracy

Recenzowana praca liczy 130 stron i składa się z trzech głównych części: literaturowej, omówienia wyników i części eksperymentalnej oraz krótkich rozdziałów obejmujących: cel pracy, wprowadzenie, omówienie zakresu pracy, podsumowanie, spis literatury oraz dorobek naukowy doktoranta. Praca obejmuje 25 rysunków i 33 tabele, w tym 7 rysunków i 2 tabele dotyczą danych literaturowych.

Część literaturową dysertacji stanowi 28 stron tekstu przygotowanego w oparciu o 178 pozycji literaturowych obejmujących **publikacje**. Część literaturową poprzedza spis skrótów oraz punkt 1 będący wstępem do pracy, w którym omawiany jest cel realizowanych badań. W spisie treści brak punktu Część literaturowa i Omówienie wyników, w samej treści dysertacji tytuły te pojawiają się kolejno na stronie 8 i 36. W części literaturowej w punkcie 2 wprowadzenie, doktorant uzasadnia wybór tematu badawczego oraz jego ważność w aspekcie braku rozwinięcia nowych technologii opartych na surowcach odnawialnych w przeciwieństwie do wciąż nie zmiennej bazy jaką stanowi ropa naftowa i gaz ziemny. Właściwa (główna) część literaturowa zawiera omówione przez autora procesy utleniania (punkt 3) oraz procesy utleniającego rozszczepienia wiązania węgiel-węgiel (punkt 4). W punkcie 3 Autor skupił się na czynnikach utleniających w przemysłowych procesach utleniania realizowanych w fazie ciekłej (punkt 3.1). W tej części zostały omówione tlen (3.1.1), nadtlenek wodoru (3.1.2) wraz z stosowanymi procesami jego otrzymania mając na uwadze procesy przyjazne dla środowiska, będące jednocześnie procesami ekonomicznie uzasadnionymi, oraz inne czynniki utleniające (3.1.3.) omawiając w tym punkcie zagrożenia dla środowiska przy ich stosowaniu. W punkcie 4 autor wyodrębnił cztery podrozdziały. W podrozdziale 4.1 omówił czynniki utleniające w procesie utleniającego rozszczepienia wiązania C=C stosowane jako pierwsze (manganian (VII) potasu, tlenki chromu, rutenu i osmu), które łączono z innymi utleniaczami oraz te z przełomu lat 1999/2000 wykorzystujące nadtlenek wodoru i tlen w procesie utleniającego rozszczepienia cykloheksenu i kwasu oleinowego. Oakley, Santacesaria, którzy wykorzystali tę metodę utleniania dla kwasu oleinowego i jego pochodnych stosując H_2O_2 i tlen wobec związków W(VI) i Co(II) uzyskali kwasy pelargonowy i azelainowy. W kolejnym podrozdziale (4.2) autor omówił katalizatory utleniającego rozszczepienia alifatycznych olefin wobec nadtlenu wodoru. Zostały omówione wszystkie stosowane wraz z H_2O_2 katalizatory metaliczne oraz mechanizmy reakcji, aż do powstania kwasu karboksylowego. Wyjaśniona została również konieczność zastosowania katalizatora przeniesienia międzyfazowego (PTC) oraz mechanizm działania (ekstrakcyjny). W kolejnym podrozdziale (4.3) autor omówił informacje uzyskane z danych literaturowych na temat katalizatorów utleniającego rozszczepienia wobec tlenu. Największą uwagę Doktorant poświęcił w podpunkcie 4.4 procesowi utleniania długocząsteczkowych α -olefin. Autor szeroko omówił źródła i znaczenie olefin, w tabeli 2 porównał właściwości (LK i LZ) wybranych wosków

naturalnych i przemysłowych, stanowiących produkt utleniającego rozszczepienia długolącuchowych olefin. Autor na podstawie przeglądu literaturowego stwierdził, że w literaturze przedmiotowej stosunkowo mało jest informacji na temat tego procesu. Pierwsze informacje o utlenianiu olefin o bardzo długim łańcuchu węglowym (30+) miały miejsce kilka lat temu, a ich autorami byli profesorowie Wydziału Chemicznego PŚ. Ostatni podrozdział (4.5) został poświęcony procesom utleniania cykloheksenu, jako potencjalnego źródła otrzymania kwasu adypinowego, otrzymywanego obecnie głównie z benzenu. Alternatywną metodą otrzymywania kwasu adypinowego jest proces utleniającego rozszczepienia cykloheksenu. Mechanizm reakcji nie był dotąd dokładnie zgłębniony. Autor powołał się na uzyskane informacje literaturowe, w których Noyori i inni opisali mechanizm procesu, obejmujący łącznie 6 etapów przy czym część struktur nie została bezpośrednio udowodniona, a jedynie zamodelowana (wymodelowana) komputerowo. Z niektórych pozycji literaturowych wynika, że badając ten proces można zaobserwować powstawanie produktów wykraczających poza opisany przez Noyori i innych mechanizm. Autor bardzo dokładnie zgłębił pozycje literaturowe dotyczące stosowanych układów katalitycznych w procesie rozszczepienia cykloheksenu do kwasu adypinowego, jak również dokładnie zidentyfikował proces limitujący otrzymywanie kwasu adypinowego - hydrolizę epoksydu do cykloheksano-1,2-diolu (CHD).

Część literaturowa jest napisana poprawnie i zilustrowana schematami reakcji. Doktorant nie ustrzegł się drobnych błędów literaturowych (zał.1). Niemniej jednak uważam, że przedstawiony przez Doktoranta przegląd literaturowy w pełni uzasadnia podjęcie badań zaprezentowanych w dysertacji.

Omówienie wyników zawarte w pracy Doktoranta (punkty 5,6,7,8, 9 i 10) rozpoczyna się (punkt 5) od przedstawienia zakresu prac realizowanych przez Doktoranta. Następnie Doktorant zaprezentował wyniki badań dotyczące utleniania dodekenu (punkt 6), który Doktorant przyjął jako związek modelowy, na którym przeprowadził wstępne badania procesu. Budowa związku modelowego dodek-1,2-enu (DDC) jest zbliżona do olefin C30+ i pozwala na precyzyjną analizę produktów reakcji. Doktorant koncentrował się na określeniu warunków reakcji utleniania DDC nadtlaniem wodoru, które umożliwiały uzyskanie wysokiej selektywności do dodekano-1,2-diolu (DDD), przy jak najwyższej konwersji surowca, a następnie w drugim etapie przeprowadzenie rozszczepienia diolu za pomocą tlenu. Drugi etap procesu Doktorant przeprowadził z wykorzystaniem czystego dodekano-1,2-diolu.

Dla pierwszego etapu procesu czyli utleniania nadtlaniem wodoru (6.1) Doktorant zbadał wpływ ilości i stężenia użytego do procesu nadtlenu wodoru w stosunku do konwersji DDC i wydajności oznaczonych produktów (6.1.1). W pierwszym etapie procesu zastosował układ katalityczny złożony z kwasu wolframowego oraz katalizatora przeniesienia międzyfazowego (PTC) – 30% wodny roztwór diwodorofosforanu heksadecylo(2-hydroksyetylo)dimetyloamoniowego (Luviquat MONO CP AT1) wobec dodatku kwasu fosforowego. Badania wpływu stężenia nadtlenu wodoru (7%, 15%, 30% oraz 50%) oraz jego ilości (stosunek DDC do H₂O₂ wynosił od 1:1 do 1:4) pokazały, że w celu uzyskania wysokiej konwersji DDC w badanej reakcji należy zastosować 1: 2 H₂O₂ o stężeniu 15-50%. Następnie Doktorant przeprowadził badania wpływu ilości wybranych katalizatorów stosując ilość 1:2 DDC: H₂O₂ 50% (6.1.2), które potwierdziły ważną rolę katalizatora PCT. Korzystnie jest proces prowadzić

stosując 3% mol kwasu wolframowego oraz 2,5% mol katalizatora PCT. Badając wpływ dodatku kwasu fosforowego (6.1.3) Doktorant potwierdził jego korzystny wpływ na konwersję surowca oraz na hydrolizę epoksydów do dioli dodając do procesu co najmniej 1,0% mol.

Drugi etap procesu utlenianie tlenem (6.2) związku wzorcowego dodek-1-enu Doktorant prowadził pod zwiększonym ciśnieniem. Surowiec do badań Doktorant uzyskał po przeprowadzeniu I etapu procesu stosując 100g DDC, układ katalityczny złożony z H_2WO_4 oraz Luviquatu, dodatku kwasu fosforowego oraz 2 równoważników molowych H_2O_2 50%. Uzyskany produkt bez oczyszczania Doktorant utleniał tlenem w $100^\circ C$ pod ciśnieniem 1 MPa. Próby wykonano przy użyciu związków metali przejściowych (Co, V, Ru) oraz przy użyciu azotynów alkilowych: izopropylu (IPN) i tert-butyłu (TBN). Po zakończeniu procesu oznaczono skład produktów i Doktorant na podstawie uzyskanych wyników stwierdził, że jest możliwe zwiększenie zawartości kwasów karboksylowych na drodze utleniania tlenem oraz, że podczas procesu zachodzi rozszczepienie dodekano-1,2-dioli i jego dalsze utlenianie, i hydroliza nieprzereagowanego epoksydu co powoduje powstanie kolejnych porcji dioli. Ze względu na złożony przebieg i skład mieszaniny poreakcyjnej Doktorant wykonał badania na czystym dodekano-1,2-dioli (6.2.1). Do procesu utleniania czystego surowca tlenem Doktorant użył jako katalizatorów związki metali przejściowych: acetyloacetonianu kobaltu (II) $(Co(acac)_2, V_2O_5, VO(acac)_2, NHPI$ oraz ich kombinacje. Doktorant sprawdził również wpływ H_2WO_4 biorąc pod uwagę fakt, że może być obecny w mieszaninie po I etapie utlenienia. Badania pokazały, że katalizator $VO(acac)_2$ z dodatkiem jak i bez dodatku NHPI charakteryzuje się wysoką aktywnością w procesie zapewniając konwersję DDD na poziomie powyżej 99%. Natomiast katalizatory $Co(acac)_2$ oraz V_2O_5 nie wykazują aktywności w procesie dopiero dodatek NHPI do tych układów pozwolił uzyskać wysokie wydajności kwasu (odpowiednio 74% i 99%). Dodatek H_2WO_4 nie wpływa na przebieg procesu, a więc nie ma konieczności usuwania go z produktu etapu I.

Zgodnie z poczynionym założeniem Doktoranta, że olefiny długotańczuchowe o liniowej budowie powinny wykazywać reaktywność zbliżoną do olefin o krótszych łańcuchach, takich jak dodeken w następnym kroku (Punkt 7) Doktorant prowadził badania nad utlenianiem długotańczuchowych α -olefiny C30+. Frakcja dostępna w przemyśle, która posłużyła doktorantowi jako surowiec to terminalne olefiny C30+ firmy Chevron Phillips o nazwie handlowej AlphaPlus®C30+ (74% stanowią liniowe, a 24,7 rozgałęzione). Ze względu na skład surowca, skład mieszaniny otrzymanej po procesie, który jest bardzo złożony Doktorant za miarę postępu reakcji ilości kwasów (LK) i estrów (LZ) przyjął Liczbę Kwasową i Liczbę Zmydlenia. Podobnie jak w poprzednich rozdziałach Doktorant prowadził badania na wytypowanej frakcji dwuetapowo. Etap I – utlenianie nadutlenieniem wodoru (7.1). Badania prowadzone przez Doktoranta prowadziły do określenia wpływu ilości i stężenia H_2O_2 (7.1.1), ilości katalizatorów (7.1.2), czasu reakcji (7.1.5) oraz dodatku kwasu mineralnego na konwersję wiązań podwójnych oraz zawartości grup karboksylowych i estrowych w produkcie (7.1.3). Doktorant stosował H_2O_2 o stężeniu 30 i 50% oraz jako katalizator układ złożony z H_2WO_4 i katalizatora PCT Luviquant wobec dodatku kwasu siarkowego lub fosforowego. Pierwszy etap utleniania Doktorant prowadził bez dodatku rozpuszczalnika lub wobec dodatku rozpuszczalnika organicznego stosując (metylocykloheksan, heksan, cykloheksan, toluen) (7.1.4). Doktorant zastosował rozpuszczalnik chcąc zmniejszyć lepkość mieszaniny w układzie co ułatwić miało prowadzenie procesu oraz poprawienie efektywności wymiany ciepła. Badania wpływu ilości i stężenia H_2O_2

pokazały, że wysoką konwersję wiązań podwójnych (90-95%) uzyskał doktorant prowadząc etap utleniania H_2O_2 stosując 2 lub 3 equiv H_2O_2 (odpowiednio 50 i 30%). Badania wpływu ilości katalizatorów na proces utleniania olefin C_{30+} z zastosowaniem 3 równoważników molowych 50% H_2O_2 pokazały, że wysoką konwersję i stopień utlenienia zapewnia zastosowanie H_2WO_4 w ilości 1,5% i Luviquatu w ilości 2,5%. Badania wpływu dodatku do procesu kwasu mineralnego (H_3PO_4 i K_2SO_4) pokazały, że ich dodatek nie ma wpływu na konwersję wiązań podwójnych. Doktorant w dalszych badaniach wytypował do stosowania 1% kwasu mineralnego biorąc pod uwagę fakt, że reakcje rozszczepienia przebiegają z deficytem protonów, konieczne jest utrzymanie kwaśnego środowiska reakcji. Badając wpływ dodatku i rodzaju rozpuszczalnika w procesie Doktorant zastosował wymienione powyżej niepolarne, organiczne rozpuszczalniki. Reakcje Doktorant prowadził w temperaturze 85°C (w przypadku użycia heksanu w 70°C). Otrzymane wyniki pokazały, że w badanych warunkach, po 10 godzinach reakcji wartości LK i LZ były zbliżone niezależnie od prowadzonej reakcji z lub bez rozpuszczalnika. Reakcję prowadzono 10 godzin jednak Doktorant badając wpływ czasu reakcji na konwersję surowca oraz stopień utlenienia stwierdził, że stosując w reakcji 2 równoważniki molowe H_2O_2 wysokie konwersje uzyskał już po 2 godzinach reakcji. Po zakończeniu utleniania olefin C_{30+} H_2O_2 Doktorant prowadził proces oczyszczania stopionego półproduktu poprzez przemywanie wodą o tej samej temperaturze (2:1), następnie chłodzenie do temperatury pokojowej. Powstałą zawiesinę poddał filtracji i suszeniu (90°C) (w czasie którego katalizator wolframowy wypada w postaci osadu). Następnie Doktorant przystąpił do badania drugiego etapu utleniania – utlenianie tlenem (7.2). Doktorant przygotował surowce do badań prowadząc reakcję w skali 200 i 5000g (w tabelach dotyczących badań kolejnych brano pod uwagę próbkę otrzymaną w skali 2500g). W przypadku utleniania w skali 2500g ($C_{30+}HPO_2$) otrzymane produkty różniły się właściwościami od produktów otrzymanych w mniejszej skali – z wyjaśnień Doktoranta wynika, że różnice te były spowodowane prowadzeniem procesu utleniania w łagodniejszych warunkach (mniejsza ilość katalizatora oraz mniejsza ilość równoważnika molowego H_2O_2 (2 equiv.)). W kolejnych działaniach Doktorant badał wpływ rodzaju katalizatora ($Co(acac)_2$, $VO(acac)_2$, NHPI), temperatury i czasu, ciśnienia na proces utleniania $C_{30+}HP$ tlenem. Wyniki badania rodzaju katalizatora pokazały, że bez ich dodatku nie następował wzrost stopnia utlenienia do kwasów i estrów. Wzrost następował przy zastosowaniu w procesie zarówno katalizatorów metalicznych i niemetalicznych. Stwierdzono, że ze względu na barwę i zawartość metali w produkcie korzystniej jest stosowanie wyłącznie organokatalizatora NHPI. Reakcję Doktorant prowadził w 100°C, pod ciśnieniem 0,5 MPa, w czasie 5 godzin. Reakcję utleniania $C_{30+}HP$ Doktorant prowadził w temperaturze 90, 100 i 110°C przez 2,5, 5 i 7,5 godziny w obecności katalizatora złożonego z NHPI i $Co(acac)_2$. Wyniki badań potwierdziły przypuszczenia Doktoranta, że wraz ze wzrostem temperatury i wydłużeniem czasu reakcji otrzymane produkty charakteryzowały się wyższymi wartościami LK i LZ. Otrzymane wyniki wskazują, że korzystnie jest prowadzić proces w temperaturze 90 lub 100°C. Temperaturze 100°C Doktorant zaobserwował obniżenie temperatury topnienia i rozszerzenie zakresu w którym następowało topnienie, co świadczyć mogło o niekorzystnej degradacji do produktów o niższych masach cząsteczkowych. Wpływ ciśnienia tlenu Doktorant badał stosując ciśnienie tlenu 0,1 i 0,5 MPa. Z otrzymanych przez Doktoranta wyników okazało się, że proces utleniania może być realizowany pod ciśnieniem atmosferycznym otrzymując produkty o niższych wartościach LK i LZ. Dla uniknięcia problemów związanych z dużą lepkością utlenianych olefin (bezpieczeństwa procesowego) Doktorant przeprowadził badania utleniania $C_{30+}HP_2$ tlenem lub powietrzem.

Dodatkowo ze względów bezpieczeństwa procesowego Doktorant przeprowadził badania utleniania długołańcuchowych olefin tlenem z zastosowaniem rozpuszczalników o niskim wpływie na środowisko jakim jest woda i scCO_2 . Badania te stanowią nową wiedzę, rozwiązania te nie były wcześniej opisane w literaturze. Stosując wodę jako rozpuszczalnik Doktorant wyeliminował możliwość miejscowego przegrzania co wpłynęło równocześnie na poprawę barwy produktu. Reakcję Doktorant prowadził w temperaturze 100 lub 120°C, ciśnieniu 1 MPa, intensywnie mieszając mieszaninę C30+HP w autoklawie. Reakcję Doktorant prowadził bezkatalitycznie lub z użyciem $\text{Co}(\text{acac})_2$, V_2O_5 , $\text{VO}(\text{acac})_2$, NHPI. Jako katalizatory w procesie utleniania tlenem surowca C30+HP02 (gdzie LK=19,7, LZ=29,5), w dyspersji wodnej Doktorant zastosował katalizatory: $\text{Co}(\text{acac})_2$, $\text{VO}(\text{acac})_2$ oraz NHPI. Na podstawie uzyskanych wyników Doktorant stwierdził, że w procesach bezkatalitycznych, realizowanych bez dodatku wody jak i w dyspersji wodnej LZ wzrosła do około 50 w produktach. Zaobserwował również wzrost LK z 19,7 w surowcu do 28-29 w produktach jedynie, jeśli reakcja prowadzona była bez dodatku wody (prawdopodobne przesunięcie równowagi reakcji estryfikacji w kierunku kwasów). Zastosowanie scCO_2 jako rozpuszczalnika reakcji utleniającego rozszczepienia długołańcuchowych olefin stanowi nowatorską metodę brak o tej metodzie jakichkolwiek wcześniejszych doniesień. W porównaniu do procesu prowadzonego bez zastosowania rozpuszczalnika zastosowanie scCO_2 pozwoliło na zwiększenie LZ: z 50,1 do 64, w procesie bezkatalitycznym oraz z 36,1 do 86,5 w procesie z zastosowaniem $\text{VO}(\text{acac})_2$.

W punkcie 7.5 Doktorant przeprowadził analizę produktów utleniania olefin C30+. Porównał produkty otrzymane w wyniku dwuetapowego utleniania (H_2O_2 i Tlen) z produktami otrzymanymi z wykorzystaniem w reakcjach utleniania H_2O_2 lub Tlenu oraz z produktami utleniania produktu pośredniego w dyspersji wodnej oraz w nadkrytycznym CO_2 . Z porównania produktów Doktorant uzyskał następujące wnioski: Produkty o wysokich stopniach utlenienia uzyskał utleniając olefiny C30+ przy użyciu H_2O_2 lub O_2 oraz ich kombinacji w metodzie dwuetapowej. Najwyższe LZ (114,4) uzyskał przy zastosowaniu w drugim etapie wody jako rozpuszczalnika. Doktorant przeprowadził również analizę składu produktów z wykorzystaniem chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrem masowym (GC/MS), dokonał również analizy surowca, produktu utlenienia nadtlenkiem wodoru i tlenem oraz tlenem (FTIR). Otrzymane wyniki pozwoliły na stwierdzenie przez Doktoranta, że w etapie II utleniania tlenem następuje wzrost kwasu C29H57COOH – co wskazuje na rozszczepienie wiązania C=C na drodze utleniania tlenem produktów pośrednich. Na tej podstawie Doktorant potwierdził możliwość częściowego zastąpienia H_2O_2 tlenem. W przypadku utleniania jedynie H_2O_2 (przy użyciu 5 equiv.) otrzymuje się większą zawartość kwasów poniżej 25 atomów węgla zarówno z parzystą jak i nieparzystą ich liczbą. Produkt utleniania olefin C30+ O_2 pod ciśnieniem 0,5 MPa przy użyciu układu katalitycznego NHPI/Co (II) zawierał również kwasy karboksylowe zarówno o parzystej jak i nieparzystej liczbie atomów węgla. Były to kwasy, których liczba atomów węgla była poniżej 25. W punkcie 8 Doktorant zaproponował uproszczony schemat ideowy procesu utleniania olefin C30+ H_2O_2 i O_2 oraz bilans masowy procesu utleniania Alpha Plus C30+ H_2O_2 i O_2 . Można stwierdzić, że na bazie uzyskanych wyników Doktorant opracował wstępne założenia technologii utleniania olefin AlphaPlus C30+ do wosków polarnych osiągając gotowość technologiczną TRL na poziomie 4. Opracowane przez Doktoranta rozwiązanie, co jest bardzo ważne, ma charakter uniwersalny i można je zaadaptować do otrzymywania innych kwasów karboksylowych. W punkcie 9 Doktorant przeprowadził badania reakcji utleniającego rozszczepienia cykloheks-1,2-enu metodą dwuetapową – poprzez cykloheksano-1,2-diolu (CHD) do

kwasu adypinowego. Doktorant przeprowadził również badania etapu utleniania tlenem z wykorzystaniem czystego CHD. Proces ten Doktorant przeprowadził i analizował zgodnie z przyjętą w poprzednich badaniach metodyką. Określił wpływ ilości i stężenia H_2O_2 , wpływ ilości katalizatora przeniesienia fazowego (Luviquat), wpływ dodatku kwasu fosforowego. Badania przeprowadzone przez Doktoranta drugiego etapu utleniania miały na celu określenie warunków prowadzenia oraz możliwości częściowego zastąpienia H_2O_2 tlenem. Reakcje drugiego etapu prowadzono w benzonitrylu jako rozpuszczalniku. W tym etapu Doktorant badał wpływ ilości i rodzaju katalizatora (V_2O_5 , $VO(acac)_2$, $RuCl_3$), wpływ rodzaju inicjatorów generujących NO/NO_2 , rodzaj rozpuszczalnika, wpływ temperatury i ciśnienia na selektywność i konwersję procesu. Otrzymane przez Doktoranta wyniki pozwoliły stwierdzić, że podczas prowadzenia procesu utleniania CHD wobec HNO_3 / $VO(acac)_2$, że wzrost temperatury z 80-100oC wpływa na stopień przereagowania alkoholu i selektywność produktu. Najwyższe wartości konwersji surowca i selektywności do kwasu adypinowego otrzymuje się dla 100oC. Po 24 godzinnym procesie osiągają one odpowiednio 89 i 48%. W reakcjach prowadzonych przez Doktoranta pod ciśnieniem 1 MPa również obserwuje wzrost konwersji i selektywności wraz ze wzrostem temperatury, jednak selektywność jest niższa niż w procesie bezciśnieniowym. Doktorant w punkcie 9.3 przeprowadził analizę składu otrzymanych produktów utleniania cykloheksenu i cykloheksano-1,2-diolu. W punkcie 10 Doktorant podsumował wykonane prace badawcze wraz z osiągniętymi wynikami. Część eksperymentalna – punkty: 11,12 i 13 obejmuje wykaz stosowanych odczynników chemicznych, opis metodyk utleniania dodekenu, α -olefiny C_{30+} , cykloheksenu oraz opis metod i aparatury zastosowanej do wykonania badań przedstawionych w Omówieniu wyników. Na podkreślenie zasługuje fakt wykorzystania w badaniach nowoczesnej aparatury (GC-MS, 1H NMR, FTIR) jak również klasycznych metod analitycznych.

Podsumowując stwierdzam, że praca zawiera cenny materiał badawczy, wnosi duży wkład merytoryczny w prowadzenie prac technologicznych prośrodowiskowych, w których zastępowana zostaje baza surowcowa, czyli przede wszystkim ropa naftowa i gaz ziemny.

Opracowanie i analiza uzyskanych wyników badań wskazują na to, że Doktorant jest dobrze przygotowany do prowadzenia badań doświadczalnych. Recenzowaną pracę cechuje staranność formy i jasne formułowanie wniosków (w podsumowaniu). Należy podkreślić bardzo szeroki zakres badań i w związku z tym bardzo duży wkład pracy włożony przez Doktoranta w realizację rozprawy doktorskiej. W mojej ocenie, praca doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego i po części aplikacyjnego (TRL 4), tym samym potwierdza, że Doktorant posiada umiejętność samodzielnego prowadzenia badań naukowych.

W podsumowaniu niniejszej recenzji stwierdzam, że rozprawa doktorska Pana mgr inż. Kamila Pecha „pt.: „Badania reakcji utleniającego rozszczepienia podwójnego wiązania węgiel-węgiel z wykorzystaniem nadtlenu wodoru i tlenu jako czynników utleniających” spełnia wymagania zapisane w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce i wnoszę do Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Śląskiej o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Podpisano odręcznie przez p. Jolantę
Iłowską

Proszę Doktoranta o udzielenie odpowiedzi:

1. Jaka jest na etapie TRL 4 opłacalność (przybliżona wartość) otrzymywania kwasu adypinowego poprzez dwuetapowy proces utleniającego rozszczepienia cykloheksenu?
2. Jaką ilością tlenu można zastąpić nadtlenek wodoru, żeby ten proces miał podobną wydajność?
3. Jakie prace badawcze należałoby jeszcze wykonać dla zwiększenia TRL procesu technologicznego i wdrożenia opracowanej technologii?
4. Czy jest zainteresowanie tymi procesami przez przemysł?

Podpisano odręcznie przez p. Jolantę
Hłowską
