

Prof. dr hab. inż. Agnieszka Wróblewska

Katedra Inżynierii Materiałów Katalitycznych i Sorpcyjnych

Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

Recenzja

pracy doktorskiej Pana mgr inż. Kamila Peckha pt. **„Badania reakcji utleniającego rozszczepienia podwójnego wiązania węgiel-węgiel z wykorzystaniem nadtlenu wodoru i tlenu jako czynników utleniających”**

Promotor pracy: prof. dr hab. inż. Beata Orlńska

1. Aktualność i cel pracy

Przedstawiona do recenzji praca poświęcona jest badaniom nad procesami utleniającego rozszczepienia wiązań podwójnych węgiel-węgiel w liniowych α -olefinach, będących składnikami frakcji C30+ (olefiny C28–C36) pochodzącej z procesu oligomeryzacji etylenu oraz w cykloheksenie, z wykorzystaniem ekologicznych czynników utleniających, takich jak nadtlenek wodoru i tlen oraz w obecności odpowiednio dobranych i efektywnych układów katalitycznych. W przypadku frakcji C30+ produktem utleniającego rozszczepienia wiązań podwójnych węgiel-węgiel są polarne woski zawierające długołańcuchowe kwasy karboksylowe, znajdujące liczne zastosowania m.in. w przemyśle budowlanym, elektrotechnicznym, motoryzacyjnym, kosmetycznym a także w produkcji polimerów. Natomiast utleniające rozszczepienie wiązania podwójnego węgiel-węgiel w cząsteczce cykloheksenu prowadzi do otrzymania kwasu adypinowego, kluczowego związku wykorzystywanego do produkcji nylonu-6,6, poliuretanów, żywic i plastyfikatorów, a także stosowanego w kosmetyce, medycynie i przemyśle spożywczym.

Badania przedstawione w dysertacji są aktualne i dobrze wpisują się w nowoczesne trendy związane z rozwojem przemysłu chemicznego, które są ukierunkowane na technologie przyjazne środowisku naturalnemu i zgodne z zasadami zielonej chemii. Wykorzystanie bezpiecznych i stosunkowo tanich utleniaczy, takich jak nadtlenek wodoru i tlen cząsteczkowy, pozwala prowadzić procesy z minimalnym obciążeniem środowiska. Szczególne znaczenie ma fakt, że substratem do prowadzenia badań jest frakcja długołańcuchowych α -olefin (C28–C36), otrzymywana w procesie oligomeryzacji etylenu, która dotychczas była traktowana jako produkt niskomarżowy o ograniczonym zakresie zastosowań praktycznych. Proces utleniającego rozszczepienia wiązań podwójnych nadaje frakcji długołańcuchowych α -olefin (C28–C36) wysoką wartość dodaną, umożliwiając uzyskanie polarnych wosków zawierających długołańcuchowe kwasy karboksylowe. Produkty te charakteryzują się szerokim potencjałem aplikacyjnym i mogą znaleźć zastosowanie w wielu gałęziach gospodarki. W przyszłości uzyskane w tej pracy wyniki mogą stanowić podstawę do przejścia z badań laboratoryjnych na skalę przemysłową. Równie istotnym aspektem badań zaprezentowanych w tej dysertacji jest otrzymywanie kwasu adypinowego z cykloheksenu – rozwiązanie to może stanowić alternatywę dla obecnie stosowanych przemysłowych metod produkcji tego związku, które wiążą się z dużą emisją podtlenku azotu. Podjęte w tej pracy doktorskiej badania mają pełne uzasadnienie zarówno w aspekcie ekologicznym, jak i ekonomicznym, a ich rezultaty dobrze wpisują się w koncepcję gospodarki o obiegu zamkniętym, jak również w rozwój zrównoważonego przemysłu chemicznego.

Celem niniejszej pracy doktorskiej było opracowanie dwuetapowej metody utleniającego rozszczepienia wiązania podwójnego węgiel-węgiel, charakteryzującej się potencjałem aplikacyjnym, z wykorzystaniem ekologicznych czynników utleniających, takich jak nadtlenek wodoru i tlen. Zastosowanie dwuetapowej metody miało na celu zastąpienie części nadtlenu wodoru, stosowanego w roli utleniacza na etapie epoksydacji podwójnego wiązania, tańszym tlenem (etap utleniania diolu, powstającego w wyniku hydrolizy grupy epoksydowej, do odpowiedniego kwasu karboksylowego). Takie rozwiązanie miało wpłynąć na poprawę ekonomii procesu i zwiększyć szansę na wdrożenie tego rozwiązania w przemyśle. Badania służące realizacji tego celu były podzielone na kilka etapów. W pierwszym etapie zaplanowano przeprowadzenie badań na związku modelowym, którym był dodek-1,2-en. Związek ten został wybrany ze

względem na analogię do składu długołańcuchowych olefin oraz możliwość oznaczania produktów utleniającego rozszczepienia metodą chromatografii gazowej. Następnie zaplanowano badania z udziałem α -olefin będących składnikami frakcji C30+ pochodzącej z procesu oligomeryzacji etylenu. Frakcja C30+ została wybrana do badań ze względu na jej dostępność oraz liczne praktyczne zastosowania polarnych wosków otrzymywanych jako produkty w badanym procesie. W ostatnim etapie zaplanowano przeprowadzenie badań nad utleniającym rozszczepieniem wiązania podwójnego węgiel-węgiel z udziałem cykloheksenu. Ten etap miał na celu opracowanie podstaw technologii otrzymywania kwasu adypinowego o potencjale aplikacyjnym. Uważam, że cel dysertacji został sformułowany poprawnie.

2. Zakres pracy

Recenzowana praca doktorska liczy 131 stron i napisana jest w układzie zbliżonym do tradycyjnego układu prac doktorskich. Zwraca jednak uwagę to, że w spisie treści, który rozpoczyna się na stronie 2 dysertacji, nie wyodrębniono jako punktów głównych: części literaturowej i części doświadczalnej pracy (część doświadczalna powinna zawierać opis przeprowadzonych badań i omówienie wyników oraz opis zastosowanych metod badawczych). Powoduje to, że czytający musi sam odnaleźć w dysertacji fragmenty, które są związane z tymi ważnymi częściami pracy. Co prawda na stronie 8 wstawiono informację, że w tym miejscu zaczyna się część literaturowa, ale pierwszy punkt tej części ma numer 2 (punkt 2 pt.: „Wprowadzenie”), nie zachowano więc w ten sposób kolejności numeracji punktów. Podobnie na stronie 36 pojawia się informacja, że od tego miejsca rozpoczyna się omówienie wyników, jednak pierwszy punkt tego omówienia ma numer 5 (punkt 5 pt.: „Zakres pracy”). Na stronie 96 Autor umieścił informację, że w tym miejscu zaczyna się część eksperymentalna, ale punkt rozpoczynający tę część ma numer 11 (punkt 11 pt.: „Wykaz stosowanych odczynników chemicznych”). We fragmencie spisu treści umieszczonym na stronie 3 zwraca również uwagę punkt 10 pt. „Podsumowanie”, który moim zdaniem powinien nazywać się „Podsumowanie i wnioski”.

Dysertacja jest ilustrowana 25 rysunkami i zawiera 33 tabele, co znacząco urozmaica jej czytanie. W pracy doktorskiej Autor zacytował 187 pozycji literaturowych

(przy czym około 28% publikacji zawartych w spisie literatury to publikacje, które ukazały się w latach 2015-2025).

Część literaturową (rozpoczynającą się na stronie 8), w której można wyodrębnić trzy punkty główne (punkt 2 pt. "Wprowadzenie", punkt 3 pt. „Procesy utleniania” i punkt 4 pt. "Proces utleniającego rozszczepienia wiązania C=C"), poprzedza spis skrótów oraz punkt 1 pt. „Cel pracy”. W punkcie 3 Autor podał przykłady procesów utleniania realizowanych obecnie na skalę przemysłową oraz omówił czynniki utleniające stosowane w przemyśle w procesach utleniania realizowanych w fazie ciekłej, zwracając szczególną uwagę na tlen i nadtlenek wodoru. Przy czym opracowanie dotyczące nadtlenu wodoru jest znacznie obszerniejsze i obejmuje ono historię syntezy tego związku, opis jego właściwości, informacje o dostępności jego roztworów w handlu, a także opis współczesnych przemysłowych metod produkcji nadtlenu wodoru. W punkcie 4 Autor przedstawił w sposób ogólny produkty powstające w wyniku prowadzenia reakcji utleniającego rozszczepienia wiązania podwójnego węgiel-węgiel, a następnie opisał czynniki utleniające stosowane do tej pory w tej reakcji. W następnej kolejności zostały opisane rozwiązania stosujące nadtlenek wodoru jako czynnik utleniający w tej reakcji i odpowiednie układy katalityczne wymagane przy stosowaniu nadtlenu wodoru. Później opisano katalizatory stosowane w procesie utleniającego rozszczepienia wiązania podwójnego węgiel-węgiel w obecności tlenu jako czynnika utleniającego. W punkcie 4.4 zostały omówione opisane w literaturze procesy utleniającego rozszczepienia długołańcuchowych α -olefin oraz cykloheksenu. Przy ich charakterystyce zwrócono uwagę na warunki prowadzenia reakcji, stosowane układy katalityczne oraz na zastosowania otrzymywanych produktów (polarne woski i kwas adypinowy). Moim zdaniem opis zastosowań powinien być jednak nieco bardziej obszerny i uzupełniony np. o kolorowy schemat ilustrujący poszczególne obszary aplikacyjne, co dodatkowo podkreśliłoby celowość badań przedstawionych w dysertacji. W przypadku kwasu adypinowego, powstającego z cykloheksenu, opisano dodatkowo mechanizm utleniającego rozszczepienia cykloheksenu nadtlenkiem wodoru. Uważam, że przedstawiony przez Doktoranta przegląd literaturowy w pełni uzasadnia podjęcie badań zaprezentowanych w dysertacji.

Po tej części na stronie 36 rozpoczyna się część dysertacji zatytułowana przez Autora jako: „Omówienie wyników”. Punktem pierwszym tej części dysertacji jest punkt 5 pt. „Zakres pracy”, po tym punkcie Autor omawia szczegółowo wyniki poszczególnych

etapów swoich badań, dzieląc je na badania dotyczące utleniania dodekenu (punkt 6), badania dotyczące utleniania długołańcuchowych α -olefin C30+ (punkt 7), natomiast w punkcie 8 pt. „Otrzymywanie kwasów karboksylowych C30+” Autor opisuje podstawy opracowanej w ramach dysertacji laboratoryjnej metody otrzymywania kwasów karboksylowych C30+ oraz przedstawia schemat ideowy i bilans masowy tego procesu oraz charakterystykę gotowego produktu. Kolejny punkt części pracy zatytułowanej jako „Omówienie wyników” to punkt 9 pt. „Utlenianie cykloheksenu”, w którym opisano badania nad dwuetapowym utlenianiem cykloheksenu, wzorując się na wynikach wcześniej przeprowadzonych badań, dotyczących dwuetapowego utleniania długołańcuchowych α -olefin C30+. Ostatnim punktem tej części dysertacji jest punkt pt. „Podsumowanie”, w którym podsumowano przeprowadzone badania i przedstawiono ogólne wnioski wynikające z tych badań. Tak jak napisałam już wcześniej w mojej recenzji, ten punkt pracy powinien mieć moim zdaniem tytuł: „Podsumowanie i wnioski”.

Na stronie 96 rozpoczyna się kolejna część dysertacji zatytułowana przez Autora jako: „Część eksperymentalna”. Pierwszy punkt tej części pracy stanowi punkt 11 pt. „Wykaz stosowanych odczynników chemicznych”. Kolejny punkt (punkt 12) ma tytuł: „Proces utleniającego rozszczepienia”. Przedstawiono w nim opisy metodyki utleniania dodek-1,2-enu, dodekano-1,2-diolu, α -olefin C30+, cykloheksenu i cykloheksano-1,2-diolu. W metodyce otrzymywania cykloheksano-1,2-diolu poprzez utlenianie nadtlaniem wodoru, prowadzono rozkład nieprzereagowanego nadtlenu wodoru przy użyciu metalicznego srebra. Autor nie podaje jednak w tym miejscu odnośnika do źródła literaturowego szczegółowo opisującego tę metodę, a także nie opisuje sposobu usuwania srebra z produktu. W kolejnym punkcie tej części dysertacji – punkt 13 pt. „Analiza jakościowa i ilościowa”, Autor omówił między innymi metodę oznaczania wiązań podwójnych (metoda ^1H NMR), metodę oznaczania nieprzereagowanego nadtlenu wodoru, a także procedury oznaczania liczby kwasowej, liczby zmydlania i lepkości. W opisie metod brakuje jednak odnośników do źródeł literaturowych. W dalszej części tego punktu zostały przedstawione również szczegółowe informacje na temat metod instrumentalnych stosowanych do przygotowania charakterystyki otrzymywanych produktów, takie jak: GC i GC-MS. W tej części wymienione zostały jeszcze inne metody instrumentalne stosowane w pracy, takie jak: FTIR, ICP-MS, ale nie przedstawiono szczegółowego opisu sposobu ich prowadzenia.

Mimo wymienionych wyżej braków w cytowaniu odpowiednich źródeł literaturowych i braku szczegółowego opisu w przypadku niektórych metod, uważam że przedstawiony opis metodyki badań dowodzi dużej wiedzy i doświadczenia Autora dysertacji w zakresie analizy produktów utleniania związków olefinowych badanych w tej pracy oraz znajomości wielu technik instrumentalnych, wymaganych do analizy tego rodzaju produktów.

Na końcu pracy doktorskiej został przedstawiony wykaz literatury cytowanej w dysertacji (punkt 14 pt. „Literatura”) oraz dorobek naukowy Autora (punkt 15). Szczegółowa analiza wykazu literatury wskazuje, że nie został w nim zachowany jednakowy sposób opisu cytowanych pozycji literaturowych. W przypadku większości pozycji literaturowych Autor podaje pełny tytuł czasopisma, ale np. w pozycji 70 używa skrótu nazwy czasopisma, a w przypadku pozycji literaturowej 179 nie tylko występuje skrót nazwy czasopisma ale brakuje tutaj roku wydania artykułu i numeru DOI cytowanego artykułu. Ponadto tytuły cytowanych książek raz są pisane zwykłą czcionką, raz pochyłą (dla porównania pozycje literaturowe 1, 2 i 7, a pozycja literaturowa 44). Zwraca też uwagę to, że w wielu przypadkach we wzorach zarówno związków chemicznych, jak i na przykład cząsteczek tlenu lub wodoru, liczby nie są umieszczane w indeksie dolnym, taka sytuacja występuje na przykład w pozycjach literaturowych 14, 18, 30, 32, 35, 41, 47, 56, 156, 166, 176, 187 i innych.

Szczegółowa analiza ostatniego punktu recenzowanej dysertacji (punkt 15) pokazuje, że Kandydat posiada bogaty dorobek naukowy, który obejmuje: 7 artykułów opublikowanych w czasopismach z listy filadelfijskiej, 2 rozdziały w monografiach, 1 monografię, 4 patenty, 3 zgłoszenia patentowe i 15 prac prezentowanych na konferencjach krajowych i międzynarodowych. Ponadto Pan mgr inż. Kamil Peckh uczestniczył w realizacji 5 projektów badawczych finansowanych przez: Narodowe Centrum Badań i Rozwoju, Grupę Azoty Zakłady Azotowe „Puławy” i Grupę Azoty Zakłady Azotowe „Kędzierzyn” S.A.

3. Ocena pracy

Do oryginalnych osiągnięć recenzowanej pracy doktorskiej należy zaliczyć:

- 1) Opracowanie efektywnej, dwuetapowej metody utleniającego rozszczepienia podwójnego wiązania węgiel-węgiel w dodek-1,2-enie. W pierwszym etapie

zastosowano nadtlenek wodoru w obecności układu katalitycznego H_2WO_4 , Luviquatu i H_3PO_4 , a w drugim – tlen cząsteczkowy w obecności N-hydroksyftalimidu lub układu zawierającego N-hydroksyftalimid i bis(acetylacetonian kobaltu(II)). Metoda ta pozwoliła uzyskać wydajność kwasu undekanowego na poziomie 99% i stała się podstawą dalszych badań nad utleniającym rozszczepieniem wiązań C=C w α -olefinach frakcji C30+.

- 2) Opracowanie nowej metody otrzymywania długołańcuchowych kwasów karboksylowych (polarnych wosków) z frakcji C30+, które mogą być stosowane do tworzenia emulsji lub jako produkty gotowe. Proces prowadzono dwuetapowo: z użyciem nadtlenu wodoru w obecności układu katalitycznego H_2WO_4 , Luviquatu i H_3PO_4 oraz z wykorzystaniem tlenu i N-hydroksyftalimidu lub układów katalitycznych zawierających dodatkowo bis(acetylacetonian kobaltu(II)) bądź bis(acetylacetonian wanadylu(IV)). Istotnym osiągnięciem badań było ograniczenie ilości nadtlenu wodoru stosowanego w procesie i zastąpienie go tańszym utleniaczem – tlenem. Dodatkowo opracowano metody utleniania wosków tlenem w obecności rozpuszczalników bezpiecznych dla środowiska (woda, scCO_2), co zwiększyło bezpieczeństwo prowadzenia procesu.
- 3) Wykazanie możliwości zastosowania opracowanej wyżej metody do otrzymywania innych kwasów karboksylowych o znaczeniu przemysłowym, takich jak kwas adypinowy.

Po zapoznaniu się z całością przedstawionej do oceny dysertacji stwierdzam, że cel niniejszej pracy doktorskiej został zrealizowany. Jego realizacja wymagała od Autora wysokiego poziomu wiedzy w zakresie katalitycznych procesów utleniania, a także dobrej znajomości metod analitycznych stosowanych do identyfikacji i ilościowego oznaczania składników mieszanin poreakcyjnych oraz do charakterystyki uzyskanych produktów. Opracowanie i analiza uzyskanych wyników badań wskazują na to, że Doktorant jest dobrze przygotowany do prowadzenia badań doświadczalnych. Recenzowaną pracę cechuje staranność formy i jasne formułowanie wniosków, jednak odnosząc się do pracy należy wnieść kilka uwag:

- 1) W przypadku frakcji C30+ produktem utleniającego rozszczepienia wiązań podwójnych są polarne woski zawierające długołańcuchowe kwasy

karboksylowe. Jak zaznaczyłam wcześniej w recenzji, Autor nie przedstawił szczegółowego opisu zastosowań tych produktów. Moim zdaniem rozszerzenie tego opisu – np. poprzez uzupełnienie go o kolorowy schemat ilustrujący różne obszary zastosowań – dodatkowo podkreśliłoby celowość badań prowadzonych w pracy. Podobną uwagę kieruję w odniesieniu do opisu zastosowań kwasu adypinowego.

- 2) Na stronie 91, w punkcie 10, w drugim akapicie pojawia się zdanie: „Wybrana frakcja jest dostępnym w przemyśle produktem niskomarżowym o niewielkich zastosowaniach, a poddanie jej procesowi utleniania pozwala otrzymać szeroką gamę wosków polarnych o wysokiej wartości dodanej oraz zastosowaniach w przemyśle kosmetycznym, spożywczym, samochodowym, środków czystości, farb i innych”. Moim zdaniem należałoby to zdanie sformułować w sposób bardziej precyzyjny, podkreślając, że „Proces utleniającego rozszczepienia wiązań podwójnych nadaje frakcji długołańcuchowych α -olefin (C28–C36) wysoką wartość dodaną, umożliwiając uzyskanie polarnych wosków o licznych zastosowaniach praktycznych”. W ten sposób jasno wskazujemy, że to proces technologiczny nadaje wartość dodaną substratowi (frakcji α -olefin), który dotychczas charakteryzował się ograniczonymi możliwościami zastosowania.
- 3) Wcześniej zwróciłam już uwagę w mojej recenzji, że w metodyce otrzymywania cykloheksano-1,2-diolu poprzez utlenianie nadtlakiem wodoru nie opisano szczegółowo sposobu rozkładu nieprzereagowanego nadtlaku wodoru z wykorzystaniem metalicznego srebra ani metody usuwania srebra z produktu. Czy można tutaj zastosować inne metody rozkładu nieprzereagowanego nadtlaku wodoru? Jakie zalety posiada stosowanie srebra w tym procesie?

Inne uwagi (głównie edytorskie):

- 1) Str. 8, ostatni akapit – w tym miejscu nie powinno pojawić się określenie „aromaty”, lecz „związki aromatyczne”. Użyte przez Autora sformułowanie „aromaty” jest mylące, ponieważ sugeruje, że chodzi o związki zapachowe, a nie o związki posiadające charakter aromatyczny.

- 2) Str. 10, Tabela 1 przedstawiająca wielkotonażowe procesy utleniania w fazie ciekłej – w trzeciej kolumnie, odnoszącej się do wielkości produkcji, wartości powinny być podane w milionach ton na rok.
- 3) Wydajność kwasu adypinowego nie „spada”, lecz zmniejsza się (str. 35).
- 4) Nie wszystkie skróty występujące w tekście dysertacji zostały wyjaśnione na początku pracy w części „Wykaz stosowanych skrótów”, np. skrót POM pojawiający się na stronie 34.
- 5) Kandydat stosuje przy opisie doniesień literaturowych następujący sposób cytowania publikacji (str. 34): „Autorzy [177] zastosowali katalizator...”. Bardziej poprawne byłoby w tym miejscu sformułowanie, np.: „Rozhko ze współpracownikami [177] zastosowali katalizator...”.
- 6) Str. 43, trzeci akapit od dołu. W akapicie tym znajduje się zdanie: „Obserwowana wyższa zawartość alkoholu w mieszaninie poreakcyjnej dla tego katalizatora.....”. Patrząc na Tabelę 6, zdanie to powinno brzmieć: „Obserwowana wyższa zawartość diolu w mieszaninie poreakcyjnej dla tego katalizatora.....”. Z danych przedstawionych w Tabeli 6 wynika, że w przypadku katalizatora RuCl_3 obserwuje się wzrost wydajności dodekano-1,2-diolu do 31,4% mol. Należy podkreślić, że związki posiadające w strukturze dwie grupy hydroksylowe poprawnie określa się mianem dioli.

Powyższe uwagi zostały sformułowane z obowiązku recenzenta i nie podważają w żaden sposób pozytywnej oceny przedstawionej do recenzji pracy doktorskiej. Należy podkreślić bardzo szeroki zakres badań, a także duży wkład pracy włożony przez Pana mgr inż. Kamila Peckha w realizację rozprawy doktorskiej.

W mojej ocenie praca doktorska Kandydata stanowi oryginalne i wartościowe rozwiązanie problemu naukowego. Jednocześnie prezentuje ona szeroką wiedzę teoretyczną Autora w obszarze dyscypliny *Inżynieria Chemiczna*, co w połączeniu z uzyskanymi wynikami eksperymentalnymi świadczy o dobrym przygotowaniu merytorycznym Kandydata i zdolności do samodzielnego prowadzenia badań naukowych.

4. Wniosek końcowy

W podsumowaniu niniejszej recenzji stwierdzam, że rozprawa doktorska Pana mgr inż. **Kamila Peckha pt. „Badania reakcji utleniającego rozszczepienia podwójnego wiązania węgiel-węgiel z wykorzystaniem nadtlenu wodoru i tlenu jako czynników utleniających”** ma charakter nowatorski i wnosi wiele istotnych wartości poznawczych oraz oryginalnych wniosków. Uważam, że przedstawiona do recenzji praca spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim i wnioskuję o dopuszczenie Pana mgr inż. Kamila Peckha do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Podpisano odręcznie przez p. Agnieszkę
Wróblewską

Szczecin, dnia 4 września 2025 roku