

POLITECHNIKA ŚLĄSKA
WYDZIAŁ CHEMICZNY
KATEDRA TECHNOLOGII CHEMICZNEJ ORGANICZNEJ I PETROCHEMII

mgr inż. Kamil Peckh

Inżynieria Chemiczna

ROZPRAWA DOKTORSKA

**Badania reakcji utleniającego rozszczepienia
podwójnego wiązania węgiel-węgiel z wykorzystaniem
nadtlenku wodoru i tlenu jako czynników
utleniających**

Promotor pracy: Prof. dr hab. inż. Beata Orlińska

Gliwice 2025

Składam serdeczne podziękowania
*Promotorowi niniejszej pracy **Pani prof. dr hab. inż. Beacie Orlińskiej***
Za wieloletnią współpracę, ogromną cierpliwość i nieocenioną pomoc

Serdecznie dziękuję wszystkim
Pracownikom Katedry Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii,
szczególnie
dr inż. Dawidowi Lisickiemu, dr inż. Gabrieli Talik, dr inż. Dymitrowi
Czechowiczowi, dr inż. Adamowi Markowi, dr inż. Tomaszowi Piotrowskiemu
*a także **Pani Iwonie Szmidt***
za życzliwość, pomoc oraz za rodzinną atmosferę

*Dziękuję również mojej **Rodzinie**, za to że zawsze mnie wspierała*

Spis treści

1.	CEL PRACY	6
2.	WPROWADZENIE	8
3.	PROCESY UTLENIANIA	9
3.1.	CZYNNIKI UTLENIAJĄCE W PRZEMYSŁOWYCH PROCESACH UTLENIANIA REALIZOWANYCH W FAZIE CIEKŁEJ	9
3.1.1.	<i>Tlen jako czynnik utleniający</i>	<i>9</i>
3.1.2.	<i>Nadtlenek wodoru jako czynnik utleniający</i>	<i>10</i>
3.1.3.	<i>Inne czynniki utleniające.....</i>	<i>14</i>
4.	PROCES UTLENIAJĄCEGO ROZSZCZEPIONIA WIĄZANIA C=C	15
4.1.	CZYNNIKI UTLENIAJĄCE W PROCESIE UTLENIAJĄCEGO ROZSZCZEPIONIA WIĄZANIA C=C	16
4.2.	KATALIZATORY UTLENIAJĄCEGO ROZSZCZEPIONIA WOBEC H ₂ O ₂	18
4.3.	KATALIZATORY UTLENIAJĄCEGO ROZSZCZEPIONIA WOBEC O ₂	20
4.4.	UTLENIANIE DŁUGOŁAŃCUCHOWYCH A-OLEFIN	21
4.5.	UTLENIANIE CYKLOHEKSENU	26
5.	ZAKRES PRACY.....	36
6.	UTLENIANIE DODEKENU	38
6.1.	ETAP I UTLENIANIE NADTLENKIEM WODORU	39
6.1.1.	<i>Wpływ ilości i stężenia nadtlenku wodoru.....</i>	<i>39</i>
6.1.2.	<i>Wpływ ilości katalizatorów.....</i>	<i>41</i>
6.1.3.	<i>Wpływ dodatku H₃PO₄.....</i>	<i>42</i>
6.2.	ETAP II UTLENIANIE TLENEM	42
6.2.1.	<i>Utlenianie dodekano-1,2-diolu tlenem.....</i>	<i>44</i>
7.	UTLENIANIE DŁUGOŁAŃCUCHOWYCH A-OLEFIN C₃₀+.....	46
7.1.	ETAP I UTLENIANIE NADTLENKIEM WODORU	47
7.1.1.	<i>Wpływ ilości i stężenia nadtlenku wodoru.....</i>	<i>48</i>
7.1.2.	<i>Wpływ ilości katalizatorów.....</i>	<i>50</i>
7.1.3.	<i>Wpływ dodatku H₃PO₄ i H₂SO₄.....</i>	<i>51</i>
7.1.4.	<i>Wpływ dodatku i rodzaju rozpuszczalnika.....</i>	<i>51</i>
7.1.5.	<i>Wpływ czasu reakcji</i>	<i>53</i>
7.1.6.	<i>Oczyszczanie produktów reakcji utleniania olefin C₃₀+ nadtlenkiem wodoru</i>	<i>54</i>

7.2.	ETAP II UTLENIANIE TLENEM	55
7.2.1.	Wpływ rodzaju katalizatora	57
7.2.2.	Wpływ temperatury i czasu reakcji.....	59
7.2.3.	Wpływ ciśnienia tlenu.....	59
7.3.	ETAP II UTLENIANIE TLENEM W DYSPERSJI WODNEJ	60
7.3.1.	Wpływ dodatku wody.....	60
7.3.2.	Wpływ ilości i rodzaju katalizatora.....	64
7.3.3.	Wpływ temperatury.....	66
7.3.4.	Wpływ ciśnienia.....	67
7.4.	ETAP II UTLENIANIE TLENEM W SCCO_2	67
7.5.	ANALIZA PRODUKTÓW UTLENIANIA OLEFIN C_{30+}	69
8.	OTRZYMYWANIE KWASÓW KARBOKSYLOWYCH C_{30+}	74
8.1.	CHARAKTERYSTYKA PRODUKTU	75
8.2.	CHARAKTERYSTYKA PROCESU	75
9.	UTLENIANIE CYKLOHEKSENU	79
9.1.	ETAP I UTLENIANIE NADTLENKIEM WODORU	79
9.1.1.	Wpływ ilości i stężenia nadtlenu wodoru.....	79
9.1.2.	Wpływ ilości katalizatora PT.....	81
9.1.3.	Wpływ dodatku H_3PO_4	81
9.2.	ETAP II UTLENIANIE TLENEM	82
9.2.1.	Wpływ ilości i rodzaju katalizatora.....	82
9.2.1.	Wpływ temperatury i ciśnienia.....	86
9.3.	ANALIZA PRODUKTÓW UTLENIANIA CYKLOHEKSENU	87
10.	PODSUMOWANIE.....	91
11.	WYKAZ STOSOWANYCH ODCZYNNIKÓW CHEMICZNYCH	96
12.	PROCES UTLENIAJĄCEGO ROZSZCZEPIONIA	97
12.1.	METODYKA UTLENIANIA DODEKENU	97
12.1.1.	Utlenianie dodek-1,2-enu nadtlaniem wodoru	97
12.1.2.	Utlenianie dodekenu nadtlaniem wodoru i tlenem.....	98
12.1.1.	Utlenianie dodekano-1,2-diolu tlenem	98
12.2.	METODYKA UTLENIANIA A-OLEFIN C_{30+}	99
12.2.1.	Utlenianie olefin C_{30} + nadtlaniem wodoru	99
12.2.2.	Utlenianie olefin C_{30} + nadtlaniem wodoru i tlenem	99

12.2.3.	Utlenianie olefin C30 + tlenem	99
12.2.4.	Utlenianie olefin C30 + nadtlaniem wodoru i powietrzem w dyspersji wodnej	100
12.2.5.	Utlenianie olefin C30 + nadtlaniem wodoru i tlenem w scCO ₂	100
12.3.	METODYKA UTLENIANIA CYKLOHEKSENU	100
12.3.1.	Utlenianie cykloheksenu nadtlaniem wodoru.....	100
12.3.2.	Otrzymywanie cykloheksano-1,2-diolu.....	101
12.3.3.	Utlenianie cykloheksano-1,2-diolu tlenem	102
13.	ANALIZA JAKOŚCIOWA I ILOŚCIOWA.....	102
13.1.	OZNACZANIE ZAWARTOŚCI WIĄZAŃ PODWÓJNYCH C=C	102
13.2.	ANALIZA JODOMETRYCZNA	102
13.3.	OZNACZANIE LICZBY KWASOWEJ	103
13.4.	OZNACZANIE LICZBY ZMYDLANIA.....	104
13.5.	OZNACZANIE LEPKOŚCI	104
13.6.	ANALIZA GC.....	104
13.7.	ANALIZA GC-MS	105
13.8.	INNE OZNACZENIA	106
14.	LITERATURA	106
15.	DOROBK NAUKOWY	128
	PUBLIKACJE Z LISTY FILADELFIJSKIEJ	128
	INNE PUBLIKACJE	128
	PROJEKTY BADAWCZE.....	129
	PATENTY	129
	ZGŁOSZENIA PATENTOWE	130
	STAŻE NAUKOWE	130
	CZYNNE UCZESTNICTWO W KONFERENCJACH MIĘDZYNARODOWYCH.....	130
	CZYNNE UCZESTNICTWO W KONFERENCJACH KRAJOWYCH	130

Wykaz stosowanych skrótów

AA – kwas adypinowy

C12-NHPI – 4-dodecylo-*N*-hydroksyftalimid

C30+HP – produkt utleniania AlphaPlus C30+ za pomocą H₂O₂

CHD – cykloheksanodiol

CHE – cykloheksen

CTMAPTS – *p*-toluenosulfonian heksadecylotrimetyloamoniowy

CPC – chlorek heksadecylopirydyniowy

DBSA – kwas dodecylobenzenosulfonowy

DDC – dodek-1,2-en

DDD – dodekano-1,2-diol

equiv. – równoważnik molowy

IPN – azotyn izopropylu

LK – liczba kwasowa

LZ – liczba zmydlania

LE – liczba estrowa

NHPI – *N*-hydroksyftalimid

PTC – katalizator przeniesienia międzyfazowego (phase-transfer catalysis)

PTSA – kwas *p*-toluenosulfonowy

TBN – azotyn *tert*-butylu

1. CEL PRACY

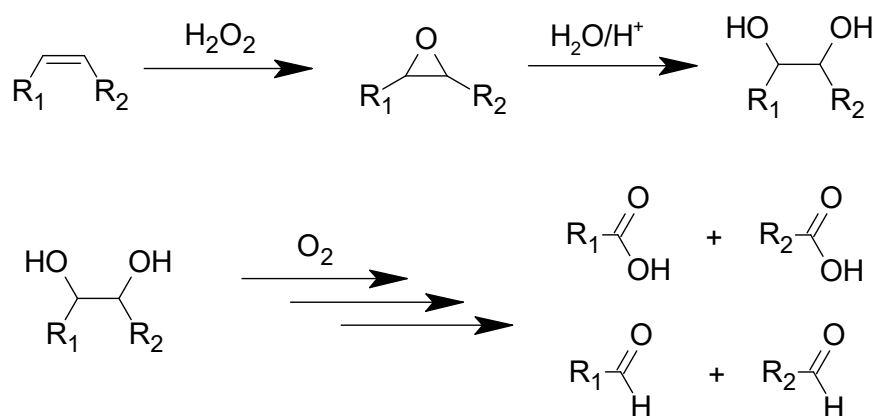
Reakcja utleniającego rozszczepienia podwójnego wiązania węgiel-węgiel ma znaczenie zarówno w syntezie organicznej, jak i w przemyśle chemicznym. Produktami powstającymi w tej reakcji są odpowiednie aldehydy, które następnie mogą utleniać się do kwasów karboksylowych lub ketony (rysunek 1).



Rysunek 1. Reakcja utleniającego rozszczepienia wiązania C=C, R= alkil, H

W literaturze opisano wykorzystanie w tej reakcji szeregu czynników utleniających, począwszy od związków metali przejściowych, wykorzystywanych w najstarszych technologiach, poprzez związki jodu i chloru aż po związki nadtlenowe, np.: wodoronadtlenki i nadtlenokwasy. Wśród nich na uwagę zasługuje nadtlenek wodoru jako przyjazny dla środowiska, jak i pozwalający na uzyskanie wysokich selektywności i konwersji wobec dodatku najczęściej kompleksów metali przejściowych, wraz z katalizatorami przeniesienia międzyfazowego (PTC). Wadą takiego rozwiązania jest konieczność użycia nadtlenu wodoru w co najmniej 4-krotnym nadmiarze, co wynika ze stechiometrii reakcji.

Celem pracy było opracowanie metody utleniającego rozszczepienia podwójnego wiązania węgiel-węgiel o potencjale aplikacyjnym, z wykorzystaniem zielonych czynników utleniających takich jak nadtlenek wodoru i tlen, jak przedstawiono na rysunku 2. Nadtlenek wodoru wykorzystywany jest w reakcji epoksydacji wiązania C=C, a następnie powstający w wyniku hydrolizy diol jest utleniany tlenem do odpowiednich kwasów. Zaproponowana w niniejszej pracy metoda dwuetapowa ma na celu zastąpienie części nadtlenu wodoru tańszym tlenem, co może wpłynąć na poprawę ekonomii procesu i zwiększyć szansę na wdrożenie przemysłowe.



Rysunek 2. Reakcja utleniającego rozszczepienia wiązania C=C za pomocą nadtlenu wodoru i tlenu

Jako surowce do badań wytypowano dodek-1,2-en (DDC) jako związek modelowy oraz olefiny długołańcuchowe C30+, ze względu na ich dostępność oraz możliwe praktyczne zastosowania otrzymywanych produktów o charakterze polarnych wosków. Technologia obejmująca utlenianie cykloheksenu również wydaje się posiadać pewien potencjał aplikacyjny, gdyż stanowi alternatywę dla przemysłowego procesu otrzymywania kwasu adypinowego (AA) z cykloheksanu.

Część literaturowa

2. Wprowadzenie

Produkty przemysłu chemicznego stanowią fundament zarówno produkcji przemysłowej, jak i tworzenia półproduktów wykorzystywanych we wszystkich gałęziach przemysłu oraz do otrzymywania mniej lub bardziej skomplikowanych przedmiotów użytkowych.

Ze względu na fakt, że baza surowcowa większości produktów chemicznych, czyli przede wszystkim ropa naftowa i gaz ziemny pozostaje niezmienna, a technologie wykorzystujące surowce odnawialne są wciąż na zbyt niskim poziomie zaawansowania lub są na chwilę obecną nieopłacalne, przemysł zwraca się w stronę wykorzystania i zagospodarowania tanich i dostępnych frakcji poużytkowych i odpadowych zgodnie z zasadami zielonej chemii. Wymaga to często wdrożenia nowych rozwiązań, w których konieczne jest opracowanie selektywnych układów katalitycznych, celem zwiększenia ekologicznego charakteru technologii. Prace nad nowymi katalizatorami oraz technologiami są ukierunkowane na minimalizację negatywnego wpływu na środowisko, zmniejszanie, zagospodarowanie oraz przemodelowanie strumieni odpadowych z procesów, łagodzenie parametrów procesowych i ograniczenie wykorzystania substancji szkodliwych.

Procesy obejmujące utlenianie węglowodorów stanowią ważną gałąź przemysłu ze względu na ich rolę w przekształcaniu surowców otrzymanych z frakcji naftowych, takich jak alkany, olefiny czy aromaty, w cenne składniki służące do wytwarzania polimerów i innych produktów petrochemicznych. Utlenianie prowadzono początkowo za pomocą szkodliwych dla środowiska i wysoce odpadowych stechiometrycznych utleniaczy. Obecnie uważa się, że zgodne z zasadami zielonej chemii oraz trendem nakierowanym na projektowanie nisko odpadowych procesów obiegu zamkniętego jest stosowanie nadtlenu wodoru lub tlenu jako czynników utleniających.

3. Procesy utleniania

Procesy utleniania rozumiane jako sposób wprowadzenia tlenu do cząsteczki służą produkcji wielu związków: alkoholi, epoksydów, aldehydów, ketonów i kwasów karboksylowych, które stanowią podstawę szerokiej gamy branż przemysłu chemicznego, m.in. tworzyw sztucznych, środków czystości, farb i lakierów, środków ochrony roślin i farmaceutycznej [1].

W instalacjach wielkotonażowych, najczęściej w sposób ciągły otrzymuje się produkty, takie jak: tlenek etylenu, tlenek propylenu [2], aldehyd octowy [3], kwas octowy, cykloheksanol i cykloheksanon, kwas akrylowy [4], fenol i aceton [5], kwas benzoesowy oraz kwas adypinowy [6].

Ze względu na fakt, że produkty wielkotonażowych procesów utleniania to nieskomplikowane związki o niskiej masie cząsteczkowej i często wysokiej lotności, część procesów prowadzi się w fazie gazowej, w podwyższonej temperaturze i ciśnieniu, stosując katalizatory heterogeniczne, w celu złagodzenia ostrych warunków procesu [7]. W fazie ciekłej stosuje się najczęściej katalizatory homogeniczne, które umożliwiają prowadzenie procesów w łagodnych warunkach, z zastosowaniem rozpuszczalnika [8,9].

3.1. Czynniki utleniające w przemysłowych procesach utleniania realizowanych w fazie ciekłej

3.1.1. Tlen jako czynnik utleniający

Istotne znaczenie w przemyśle chemicznym odgrywają procesy utleniania z wykorzystaniem tlenu, realizowane w fazie ciekłej. Wielkotonażowe procesy utleniania tlenem *p*-ksylenu, kumenu czy cykloheksanu, służąc odpowiednio jako stadia pośrednie w produkcji politereftlanu etylenu, bisfenolu A, żywic fenolowo-formaldehydowych oraz nylonów [1], stanowią fundament dzisiejszego przemysłu tworzyw sztucznych, a co za tym idzie, praktycznie wszystkich gałęzi gospodarki opierającej się w znacznej mierze na dostępie do różnorodnych tworzyw sztucznych. Znaczące procesy wielkotonażowe przedstawiono w tabeli 1:

Tabela 1. Wielkotonażowe procesy utleniania w fazie ciekłej [1,10]

Surowiec	Produkt	Skala, mln. t	Zastosowania
<i>p</i> -ksylen	Kwas tereftalowy	60,0	PET
Kumen	Wodoronadtlenek kumylu	17,0	Fenol
Cykloheksan (lub KA)	ϵ -kaprolaktam	7,0	Nylon 6
	Kwas adypinowy		Nylon 66
Etylobenzen	Wodoronadtlenek etylobenzenu	6,0	Styren
Toluen	Kwas benzoesowy	0,4	Fenol, sole kwasu benzoesowego

Tlen jest czynnikiem utleniającym najmniej obciążającym dla środowiska, a ze względu na jego obecność w powietrzu, jego pozyskanie jest proste i relatywnie najtańsze. Jego zastosowanie, zwłaszcza w warunkach podwyższonego ciśnienia i temperatury, stwarza jednak szereg trudności związanych z tworzeniem mieszanin wybuchowych i aerozoli palnych substancji oraz stratami lotnych związków organicznych poprzez ich wydmuchiwanie z reaktora lub utlenianie. Problemy te stosunkowo łatwe do rozwiązania w przypadku wysokiej skali produkcji sprawiają jednak, iż jest on rzadko wybieranym czynnikiem utleniającym w małotonażowej syntezie fine chemicals [11].

Procesy z wykorzystaniem tlenu przebiegają poprzez mechanizm rodnikowy i wymagają zastosowania odpowiednich układów katalitycznych.

3.1.2. *Nadtlenek wodoru jako czynnik utleniający*

W 1818 roku Thenard po raz pierwszy zsyntetyzował H_2O_2 w reakcji tlenku baru z kwasem azotowym. Po blisko 200 latach H_2O_2 stał się substancją chemiczną produkowaną na masową skalę. Roczna zdolność produkcyjna H_2O_2 w 2002 roku sięgała 2,8 miliona ton, a w 2015 roku przekroczyła ok. 5,5 mln ton [12]. Produkowany jest on w większości przez firmy, takie jak Solvay (Belgia), Evonik (Niemcy), Arkema (Francja).

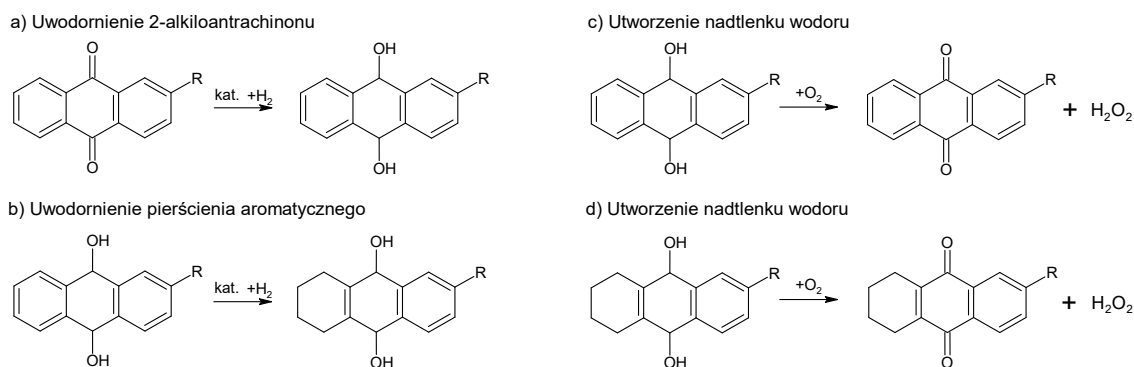
Nadtlenek wodoru jest dostępny w handlu w roztworach wodnych o stężeniu 3-70% [13] i ma względnie niską toksyczność [14,15]. Wykazuje wysoką rozpuszczalność w wodzie, a także w wielu rozpuszczalnikach organicznych. Jest wszechstronnym utleniaczem w syntezie organicznej służącym do epoksydacji, utleniania,

hydroksylowania oraz jako inicjator polimeryzacji [16]. Znalazł również zastosowanie na dużą skalę w procesie Dow i BASF do otrzymywania tlenku propylenu [17].

H_2O_2 jest powszechnie stosowanym środkiem wybielającym w przemyśle tekstylnym i papierniczym, a także jako utleniacz, środek dezynfekujący oraz do usuwania szkodliwych związków organicznych ze ścieków przemysłowych. Ogniwa paliwowe, bielenie przemysłowe, oczyszczanie ścieków, bielenie masy celulozowej, precyzyjna synteza cząsteczek organicznych i czyszczenie sprzętu medycznego to tylko niektóre z wielu jego zastosowań [18,19]. Z punktu widzenia ochrony środowiska, H_2O_2 może być ekologicznym zamiennikiem toksycznych soli metali ciężkich oraz środków wybielających, takich jak chlorany, które uwalniają chlor, a także zwiększają zawartość soli w ściekach [20].

Nadtlenek wodoru jest jednym z najsilniejszych dostępnych środków utleniających [21]. Jednakże, jego wodne roztwory o zawartości do 70% nadtlenku wodoru są uznawane za bezpieczne i dopuszczone do przechowywania, użytkowania i transportu. W czystych roztworach wodnych, wolnych od jakichkolwiek zanieczyszczeń, jest względnie trwałe i traci swoją aktywność tylko o kilka procent rocznie. Rozkłada się na wodę i reaktywny tlen, co podkreśla się jako jego zaletę - brak szkodliwych i trudnych do separacji i utylizacji produktów ubocznych. Rozkład ten jest katalizowany zarówno przez światło, pH, obecność różnych zanieczyszczeń, materiałów biologicznych, jak i jonów oraz związków metali przejściowych. W wysokich stężeniach (powyżej 70%) rozkład ten może zachodzić w sposób gwałtowny i wybuchowy, co wymusza stosowanie stabilizatorów oraz środków ostrożności podczas jego magazynowania, transportu oraz użytkowania.

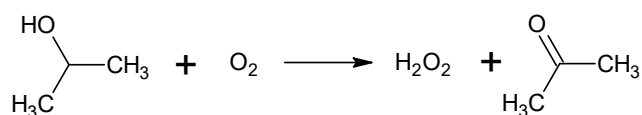
Pomimo tego, że uznawany jest za ekologiczny środek utleniający, jego globalna produkcja jest nadal zdominowana przez proces antrachinonowy - utlenianie 2-etylo-9,10-dihydroksyantracenu do 2-etyloantrachinonu (proces AO, rysunek 3) [22,23], opracowany w latach 40-tych XX wieku przez BASF, a wdrożony po raz pierwszy na skalę przemysłową w 1953 roku przez firmę DuPont [24].



Rysunek 3. Schemat procesu AO [23]

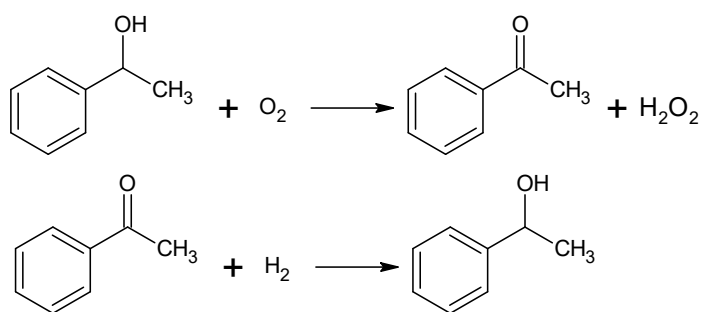
Proces antrachinonowy jest procesem wieloetapowym, wymagającym uwodornienia antrachinonu na metalicznej powierzchni katalizatora, którym jest zazwyczaj Ni lub Pd na nośniku [25] lub stopy Ni/B oraz Ni/Cr/B [26]. Etap ten prowadzi się z 60% konwersją, w celu ograniczenia reakcji ubocznych – uwodornienia pierścienia aromatycznego. Następnie oddziela się hydrochinon od produktów ubocznych i utlenia go powietrzem (reakcja c), bezkatalitycznie, w temperaturze 30-60°C [27]. Kolejno prowadzona jest ekstrakcja wytworzonego nadtlenu wodoru do fazy wodnej, z wydajnością około 95% oraz zatężanie nadtlenu wodoru i odzyskiwanie zregenerowanego antrachinonu. Produktem jest zwykle nadtlenek o bardzo wysokim stężeniu (70%), który następnie jest rozcieńczany i transportowany.

Wielokrotnie podejmowano próbę zastąpienia tej metody, w tym poprzez utleniania alkoholi alifatycznych, z wytworzeniem ketonu lub aldehydu jako produktu ubocznego. Jedną z takich metod był „2-Propanol Process” opracowany przez Shell Chemicals w 1957 i wdrożony między 1957 i 1980 rokiem [28] (rysunek 4). Mieszaninę 2-propanolu z wodą utleniano tlenem pod ciśnieniem 1-2 MPa, w temperaturze 90-140°C. Konwersję utrzymywano na poziomie 15%, w celu ograniczenia reakcji ubocznych. Następnie wydzielano powstający H_2O_2 o stężeniu ok. 50% i powstający ubocznie aceton, a azeotrop nieprzereagowanego alkoholu z wodą zawracano. Czystość tak otrzymanego nadtlenu była niższa niż z procesu AO.



Rysunek 4. „2-Propanol Process” Shell Chemicals [28]

Analogiczny proces z wykorzystaniem 1-fenyletanolu został opracowany przez Lyondell Chemical (Arco). Alkohol utleniano bezkatalitycznie lub z dodatkiem kompleksów Ni w 0,3-1,0 MPa tlenu i temperaturze 120-180°C. Wydajność nadtlenu wodoru sięgała 97% przy konwersji rzędu 32% [29] (rys. 5).



Rysunek 5. „1-Phenylethanol process”, Lyondell Chemical (Arco) [29]

Zdając sobie sprawę z wad procesu antrachinonowego, opracowano również metody bezpośredniej syntezy nadtlenu z wodoru i tlenu cząsteczkowego na powierzchni katalizatorów metalicznych [30–33]. Chociaż ta metoda oferuje jednoetapową syntezę bez problemów procesu AO, dotyczących układów wielofazowych i destylacji, to wybuchowa mieszanina gazowego wodoru i tlenu w szerokim zakresie sprawia, że proces stwarza poważne trudności i wymaga stosowania znacznych balastów gazów inertnych lub rozpuszczalnika, co negatywnie wpływa na produktywność instalacji [34]. Dodatkowo, trudności sprawia opracowanie odpowiedniego układu katalitycznego, gdyż większość znanych katalizatorów wykazuje również selektywność w reakcjach spalania wodoru do wody i rozkładu H_2O_2 [35,36]. Pomimo tych trudności, w 2007 roku firma Degussa-Headwaters opracowała i wdrożyła proces bezpośredniej syntezy H_2O_2 (sprężonej z produkcją tlenku propylenu) na katalizatorze opartym na nanocząstkach Pd [37]. Dalszy rozwój tej metody może zapewnić opracowanie bardziej selektywnych układów katalitycznych lub zastosowanie membran z dodatkiem katalizatora oddzielających wodór od tlenu i zapobiegających tworzeniu mieszanin wybuchowych, co pozwoliłoby na prace przy wyższych stężeniach tych gazów [38,39].

Obecnie prowadzone są również badania nad opracowaniem alternatywnych i przyjaznych dla środowiska metod otrzymywania H_2O_2 . Jedną z nich jest synteza elektrochemiczna [40].

Elektrochemicznie nadtlenek wodoru otrzymuje się w reakcji częściowej redukcji tlenu z powietrza na katodzie w procesie elektrolizy rozcieńczonego roztworu NaOH opracowanym przez Dow Chemicals [41]. Proces ten jest przydatny zwłaszcza w przemyśle papierniczym, gdzie nie jest wymagane oddzielanie nadtlenu od wodorotlenku sodu. Synteza elektrochemiczna ma kilka zalet, zarówno w porównaniu z procesem antrachinonowym, jak i bezpośrednią syntezą. W przeciwieństwie do procesu antrachinonowego, syntezę elektrochemiczną można prowadzić w sposób ciągły, bez konieczności stosowania PTC, destylacji i zastosowania szkodliwych substancji. W przeciwieństwie do bezpośredniej syntezy, synteza elektrochemiczna wymaga jako materiału wyjściowego wody lub tylko cząsteczki tlenu i wykorzystuje protony i elektrony generowane in situ poprzez elektrolizę na przeciwelektrodzie z wytworzeniem nadtlenu wodoru [42,43].

Na przestrzeni lat opracowano również wiele innych metod syntezy H_2O_2 , które nie znalazły dotychczas przemysłowego wykorzystania, ze względu na negatywny bilans ekonomiczny.

3.1.3. Inne czynniki utleniające

W przemysłowych procesach utleniania w fazie ciekłej poza tlenem i nadtlakiem wodoru wykorzystywane są również inne czynniki utleniające, takie jak nadtlakokwas, wodoronadtlenki, kwas azotowy.

Przykładowo, szeroką gamę czynników utleniających wykorzystuje się w procesie syntezy tlenu propylenu (PO). Opracowano m.in. technologię (Bayer-Degussa) wykorzystania kwasu octowego i propionowego, wstępnie utlenionych do nadtlakokwasów za pomocą H_2O_2 , jednak ze względu na skalę produkcji pojawiły się obawy dotyczące bezpieczeństwa w magazynowaniu wytworzonych nadtlakokwasów. W związku z tym, firma Daicel opracowała technologię otrzymywania kwasu nadtlakooctowego z acetaldehydu za pomocą tlenu lub powietrza bezpośrednio przed węzłem utleniania propylenu w skali 12,5 tys. t rocznie (1,3 kg kwasu na 1 kg tlenu

propylenu). Jednak ze względów ekonomicznych (niska wartość kwasu octowego produkowanego ubocznie) skalowanie tego procesu okazało się nieopłacalne. Opracowano i wdrożono więc kolejne metody pośredniego utleniania propylenu wykorzystujące organiczne wodoronadtlenki: *tert*-butylu, etylobenzenu i kumenu. Powstające produkty uboczne: *tert*-butanol, fenyloetanol, kumen; służące do syntez odpowiednio MTBE, styrenu i fenolu, posiadają znacznie wyższą wartość rynkową, co poprawia rachunek ekonomiczny tych procesów i pozwoliło wdrożyć je na skalę przemysłową. Obecnie połowa produkcji PO jest realizowana metodami wykorzystującymi organiczne nadttlenki [44], wciąż jednak znaczne ilości tlenu propylenu produkowane są metodą chlorohydrynową. W procesie tym z propylenu w środowisku wodnym, przy pomocy gazowego chloru, otrzymuje się produkt pośredni – chlorohydrynę, która następnie ulega epoksydacji z użyciem zasady ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ lub NaOH). Metoda ta generuje spore ilości ścieków (zawierających produkty uboczne – eter 2,2'-dichlorodiizopropylowy, dichloropropan, epichlorohydryna i inne) [44].

Ze względu na wysoką selektywność w procesach utleniania i niską cenę, w przemyśle nadal stosuje się kwas azotowy(V). W syntezie kwasu adypinowego, cykloheksanon i/lub cykloheksanol utlenia się 50-60% kwasem azotowym(V) w obecności katalizatorów wanadowych i miedziowych [4]. Proces zachodzi z konwersją 95%, a produktami ubocznymi są kwas glutarowy oraz bursztynowy. Szczególnym zagrożeniem dla środowiska jest powstawanie w procesie utleniania tlenu azotu(I), który jest gazem o bardzo długim okresie półtrwania, wynoszącym ok. 150 lat. Pozostałe powstające tlenki wykorzystuje się do regeneracji kwasu azotowego(V). Na 1 t kwasu adypinowego powstaje ok. 300 kg N_2O , co globalnie daje 0,9 mln t/r. Obecnie 80-90% otrzymanego N_2O utylizuje się przez katalityczny lub bezkatalityczny wysokotemperaturowy rozkład [45].

4. Proces utleniającego rozszczepienia wiązania $\text{C}=\text{C}$

W procesie utleniającego rozszczepienia pod wpływem czynnika utleniającego rozerwaniu ulega podwójne wiązanie $\text{C}=\text{C}$, w wyniku czego powstają związki posiadające grupy karbonyłowe, tj. odpowiednie aldehydy i/lub ketony [46–49]. Aldehydy mogą następnie w warunkach reakcji utleniać się do odpowiednich kwasów

karboksylowych [50] (rys. 6). Reakcja ta odgrywa istotną rolę w syntezie organicznej, jak i w procesach realizowanych na skalę przemysłową. Do typowych klas związków wykorzystywanych w tej reakcji jako surowce należą terpeny, oleje naturalne oraz olefiny cykliczne i liniowe [47].

Badania nad reakcją utleniającego rozszczepienia są nieustannie rozwijane, ze względu na ciągłą potrzebę poprawy wydajności i warunków reakcji, przy obniżaniu poziomu skomplikowania układów katalitycznych i ich wpływu na środowisko.

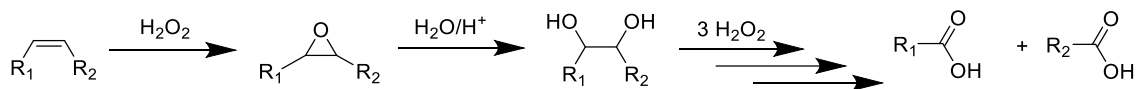
4.1.Czynniki utleniające w procesie utleniającego rozszczepienia wiązania C=C

Na przestrzeni lat opracowano wiele metod wykorzystujących szeroką gamę czynników utleniających w reakcji utleniającego rozszczepienia wiązania C=C. Najstarsze odniesienia dotyczą stechiometrycznych czynników utleniających, w tym manganianu(VII) potasu (KMnO_4) [51,52], tlenków chromu (np. CrO_2Cl_2 [53]), rutenu (np. RuO_4 [54]) i osmu (np. OsO_4 [55]). Wymienione czynniki utleniające często stosowano w ilościach stechiometrycznych i łączono z innymi utleniaczami [47], np. w mieszaninie z jodanem sodu (NaIO_4 , tzw. protokół Lemieux-Johnsona) [56–58], chloranem sodu (NaClO) [59] lub nadsiarczanem potasu (Oxone) [60]. Niestety, ruten i osm są drogimi metalami, a osm i chrom są również bardzo toksyczne, co ogranicza przemysłowe zastosowanie wyżej wymienionych układów. Pozostałe stosowane utleniacze to Oxone [61,62], (diacetoksy)jodobenzen ($\text{PhI}(\text{OAc})_2$) [63], kwas *m*-chloronadtlenobenzoesowy [64] i wodoronadtlenek *tert*-butylu [65–69].

Przemysłowa reakcja utleniającego rozszczepienia kwasu oleinowego do kwasów pelargonowego i azelainowego prowadzona jest z użyciem ozonu jako środka utleniającego bez dodatku katalizatora metalicznego [70,71]. Ze względu na swoją niestabilność, ozon jest niebezpieczny i wymaga otrzymywania *in situ*, a także specjalistycznego sprzętu, co zwiększa koszty produkcji [72]. W procesie tym otrzymuje się na skalę przemysłową takie produkty jak kwas nonanodiowy (azelainowy), nonanowy (pelargonowy), nonanal i 9-oksononanian. Kwas azelainowy wykorzystywany jest w przemyśle kosmetycznym (środek wybielający), farmaceutycznym (leczenie trądziku

i trądziku różowatego), jak również w produkcji polimerów (Nylon 69, Nylon 669) [73], plastyfikatorów i smarów [74]).

Obecnie poszukuje się nowych rozwiązań, w których możliwe byłoby wyeliminowanie szkodliwych dla środowiska i człowieka klasycznych czynników utleniających. W literaturze dużo uwagi poświęca się reakcji utleniającego rozszczepienia z wykorzystaniem nadtlenu wodoru jako czynnika utleniającego. W kombinacji z odpowiednimi systemami katalitycznymi zapewnia on wysoką selektywność oraz wydajność pożądanych produktów. Wadą procesów wykorzystujących nadtlenek wodoru w reakcji utleniającego rozszczepienia jest konieczność stosowania go w co najmniej czterokrotnym nadmiarze w stosunku do surowca (rys. 6). Tak duża ilość H_2O_2 wynika ze stechiometrii reakcji, która zachodzi przez szereg kolejnych etapów obejmujących epoksydację wiązania podwójnego, następnie hydrolizę do diolu i dalsze utlenianie prowadzące do rozszczepienia wiązania C-C i otrzymania kwasów. W układzie znajduje się duży balast wodny (ze względów bezpieczeństwa stosowany jest 30-70% wodny roztwór H_2O_2), co związane jest z dodatkowymi nakładami energetycznymi. Wysoki koszt nadtlenu wodoru może ograniczać przemysłowe wykorzystanie tej ekologicznej metody.



Rysunek 6. Utleniające rozszczepienie olefin

Korzystnym, zarówno ze względu ekonomii jak i ekologii procesu, byłoby wyeliminowanie lub zredukowanie ilości niezbędnego nadtlenu wodoru i jego zastąpienie tańszym i równie przyjaznym dla środowiska utleniaczem, jakim jest tlen. Utleniające rozszczepienie wiązania C=C z wykorzystaniem tlenu przebiega zgodnie z mechanizmem wolnorodnikowym. Wysokie selektywności i wydajności reakcji wykorzystującej tlen w kombinacji z odpowiednimi systemami katalitycznymi uzyskuje się obecnie wyłącznie w przypadku substratów posiadających podstawnik aromatyczny w pozycji winylowej, przykładowo α -metylostyren (AMS) [75]. Olefiny (zwłaszcza długołańcuchowe) w tych warunkach mogą ulegać reakcjom polimeryzacji i sieciowania [76], a powstające kwasy także reakcjom dekarboksylacji, co prowadzi do uzyskiwania mieszaniny kwasów o różnej liczbie atomów węgla [46].

Rozwiązanie wykorzystujące w procesie utleniającego rozszczepienia zarówno H_2O_2 i tlen zostało opisane w nielicznych pracach dla cykloheksenu [77–79] oraz kwasu oleinowego [80–83]. Zastosowanie H_2O_2 w celu otrzymania epoksydu powoduje zredukowanie ilości wiązań podwójnych, co zapobiega reakcji sieciowania i wpływa korzystnie na selektywność. Następnie zachodzi hydroliza epoksydu do diolu, który ulega dalszemu utlenianiu z rozszczepieniem wiązania już pod wpływem tlenu.

W 1999 roku metodę tę wykorzystał Oakley [83] w procesie utleniania kwasu oleinowego oraz jego estrów metylowych. W celu epoksydacji wiązania $\text{C}=\text{C}$ zastosowano H_2O_2 (1,2 mol H_2O_2 /1 mol $\text{C}=\text{C}$) wobec H_2WO_4 w *tert*-butanolu, prowadząc reakcję przez 2 h w 80°C . Następnie do mieszaniny reakcyjnej wprowadzano *N*-hydroksyftalimid (NHPI) oraz $\text{Co}(\text{acac})_3$ i mieszano przez 3 h w atmosferze tlenu w $70\text{--}75^\circ\text{C}$. Uzyskano wydajności kwasów pelargonowego i azelainowego na poziomie 15–20%. Analogiczną metodę otrzymywania kwasów pelargonowego i azelainowego zastosowali także Santacesaria i in. [81,82]. W pierwszym etapie kwas oleinowy poddawano utlenianiu H_2O_2 wobec H_2WO_4 w 70°C . Zastosowanie H_2O_2 w ilości 1,6 mol/1 mol $\text{C}=\text{C}$ pozwoliło na uzyskanie wydajności diolu równej 68% przy konwersji 72%. Produkt pierwszego etapu kierowano do etapu utleniania tlenem wobec wodnego roztworu octanu kobaltu(II) pod ciśnieniem 4,5 MPa (1,5 MPa O_2 , 3,0 MPa N_2) w 70°C . Zdaniem Autorów [81] związki W(VI) i Co(II) tworzą kompleks: $\text{H}_6\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}$. Poliokso metalan następnie katalizuje reakcję utleniania. Po upływie 4,5 h w wyniku utleniania kwasu oleinowego uzyskiwano kwas azelainowy z wydajnością ok. 53%.

4.2. Katalizatory utleniającego rozszczepienia wobec H_2O_2

Zastosowanie H_2O_2 w utleniającym rozszczepianiu alifatycznych olefin [84–91] zostało szeroko opisane. Nadtlenek wodoru można stosować w połączeniu z katalizatorami metalicznymi na bazie chromu [92], złota [93], indu [94], selenu [95], palladu [96], renu [84], rutenu [67,97,98], żelaza [85], a najczęściej wolframu [86–90,99–103]. Reakcje katalizowane związkami wolframu przebiegają poprzez mechanizm obejmujący epoksydację, hydrolizę epoksydu do diolu, a następnie utlenianie diolu do odpowiedniego aldehydu, który można następnie utlenić do kwasu karboksylowego.

Wolfram wprowadzano do układu w postaci $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ [103], Na_2WO_4 [87,90,100], a najczęściej w postaci H_2WO_4 [91,101,102].

Innymi przebadanymi metalami były kobalt [104], molibden [81], żelazo [67] oraz kompleksy żelaza(II) w CH_3CN [105]. Katalizator kobaltowy można stosować w postaci polioksometalanu (POM) – $\text{H}_6\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}$ [47]. Polioksometalany to rozpuszczalne kompleksy metali przejściowych i tlenu. Mają one szereg zalet takich jak nietoksyczność, synteza z prostych i tanich składników oraz stabilność i możliwość immobilizacji [106]. Kompleksy te oparte są o takie metale przejściowe jak: wolfram, wanad, molibden. Pierwsze doniesienia dotyczące zastosowania kompleksów wolframu w reakcjach epoksydacji zostały opublikowane w roku 1983 przez Venturello i in. [107].

Duncan i in. [108] badając 21 różnych polioksometalanów wykazał, że epoksydację 1-oktenu (H_2O_2 , PTC: chlorek cetylopirydyniowy) efektywnie katalizują związki badane przez Ishii ($[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ oraz $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{3-}$), które tworzą poliperoksofosfowolframiany ($\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$). Utworzenie tego aktywnego kompleksu z kwasu wolframowego i fosforowego, a także innych struktur o nieznannej stechiometrii wymaga znacznego nadmiaru H_2O_2 [88].

W przypadku stosowania nadtlenu wodoru układ jest dwufazowy, co powoduje konieczność stosowania PTC, którym jest najczęściej sól tetraalkiloamonowa [86–91,99,100,103]. Kataliza przeniesienia międzyfazowego pozwala przyspieszyć wymianę masy pomiędzy reagentami występującymi w osobnych fazach. Umożliwia reakcje z użyciem soli rozpuszczalnych w wodzie, a także tworzenie kompleksów metali przejściowych, np. z H_2O_2 . Ponadto zdarza się, że zmniejszenie oddziaływania wody na substraty, przez przeniesienie ich do fazy organicznej, pozwala obniżyć energię aktywacji reakcji. W wyniku interakcji pomiędzy nadtlenkiem wodoru, związkami wolframu i PTC często powstają nowe, bardziej aktywne układy katalityczne. Przykładowo, katalizator $[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_2)_{15}\text{Me}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ otrzymano przy użyciu H_2O_2 , $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 15.4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, i $[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}(n\text{-C}_{16}\text{H}_{33})][\text{Cl}]$ w celu rozszczepienia kwasu oleinowego [99]. Po 1 h reakcji w temperaturze 80°C otrzymano kwasy azelainowy i pelargonowy z wydajnościami odpowiednio 86% i 82%. Zastosowanie PTC pozwala na skrócenie czasu reakcji, a więc i zwiększenie wydajności z jednostki reakcyjnej w istniejących procesach dwufazowych, a także zastąpienie klasycznych rozpuszczalników organicznych wodą, co poprawia bezpieczeństwo i obniża wpływ na

środowisko. PTC pozwala na prowadzenie wielu procesów z wysoką wydajnością i w łagodnych warunkach, co wpisuje się w obecne trendy badań pod kątem zmniejszania emisyjności i gospodarki obiegu zamkniętego [109]. Typowe katalizatory PT często zawierają lipofilowy kation (sole amoniowe i fosfoniowe), jednak mogą to być również związki o neutralnym ładunku (etery koronowe, glikole polietylenowe).

Mechanizm działania katalizatorów PT opiera się na tworzeniu przejściowego kompleksu substrat-katalizator, który przechodzi do fazy organicznej (w której zachodzi reakcja), następuje wymiana jonu substratu na jon produktu i jego uwolnienie w fazie wodnej. Mechanizm ten nazywany jest „ekstrakcyjnym”. Według tego mechanizmu zachodzi reakcja utleniania cykloheksenu za pomocą H_2O_2 . Ekstrakcję do fazy organicznej diperoksowolframianu, początkowo utworzonego w fazie wodnej przez $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ lub H_2WO_4 oraz H_2O_2 , zapewnia czwartorzędowa sól amoniowa (np.: chlorki i bromki tetrametylo-, tetraetylo-, tetrabutyl-, tetraoktyloamoniowe i trioktylometyloamoniowy (Aliquat 336) lub chlorek cetylopirydyniowy). Po uwolnieniu tlenu zredukowany jon monoperoksowolframianowy jest przenoszony z powrotem do fazy wodnej, gdzie utleniany jest ponownie przez H_2O_2 by zapoczątkować nowy cykl [110,111].

4.3. Katalizatory utleniającego rozszczepienia wobec O_2

Wysoką aktywność katalityczną w wielu wolnorodnikowych reakcjach utleniania z wykorzystaniem tlenu, w tym w rozszczepianiu alkenów, wykazuje NHPI [6,91,112]. Przykładowo α -metylostyren i jego pochodne utleniano do acetofenonu, tlenem w obecności NHPI w połączeniu ze związkami kobaltu(II), związkami azowymi lub solami alkiloamoniowymi [75]. Niestety, rozszczepienie wiązań podwójnych w niearomatycznych alkenach, takich jak cykloheksen czy dodek-1-en, nie nastąpiło.

W procesie utleniającego rozszczepienia za pomocą tlenu stosuje się również katalizatory złożone z H_2WO_4 i $Co(OAc)_2$ lub polioksometalany, takie jak $H_6CoW_{12}O_{40}$ and $(NH_4)_8[Co_2W_{12}O_{42}]$ [81,82] oraz $Co(acac)_3$ w połączeniu z NHPI [83]. Oakley wprowadził katalizatory NHPI/Co(III) bezpośrednio do produktu otrzymanego w wyniku utleniania kwasu oleinowego za pomocą H_2O_2 (1,2 mmol H_2O_2 /mol $C=C$) w obecności H_2WO_4 w *tert*-butanolu w temperaturze wrzenia (2 h). Utlenianie tlenem prowadzono

przez 3 h w temperaturze 70–75°C, w wyniku czego otrzymano kwasy azelainowy i pelargonowy z wydajnością 15%. Wyższe wydajności uzyskano, gdy jako surowiec wykorzystano erukan metylu, a kwasy brasyłowy i pelargonowy otrzymano z wydajnością odpowiednio 41% i 54%.

4.4. Utlenianie długołańcuchowych α -olefin

Źródła i znaczenie olefin

Olefiny ze względu na reaktywność wiązania podwójnego mogą być surowcami do otrzymywania szerokiej gamy produktów. Wśród nich znaczącą część stanowią polimery otrzymywane głównie z olefin krótkołańcuchowych, o największej skali produkcji, jak polietylen, polipropylen, polistyren oraz polichlorek winylu. Służą one również do otrzymywania znaczących produktów przemysłu chemicznego, jak np. glikole, alkohole, estry kwasu akrylowego, epoksydy i inne [113,114]. Na skalę przemysłową otrzymuje się również i przetwarza olefiny o dłuższych łańcuchach (powyżej 12 atomów węgla), które mogą służyć jako komonomery modyfikujące właściwości polietylenu lub być sfunkcjonalizowane za pomocą reakcji takich jak hydratacja, epoksydacja, metateza i wykorzystywane do dalszych syntez lub jako dodatki do smarów i surfaktantów [115,116].

Istnieje wiele różnych metod produkcji olefin w zależności od długości łańcucha węglowego. Obecnie najczęściej stosowanymi metodami produkcji krótkołańcuchowych olefin są procesy rozkładu termicznego (piroliza olefinowa) i katalitycznego (kraking katalityczny) frakcji otrzymywanych z destylacji ropy naftowej.

Piroliza olefinowa jest źródłem około 400 mln ton krótkołańcuchowych olefin rocznie (etylen, propylen, buteny, butadien) [117]. Polega ona na ogrzewaniu alkanów (etan, propan, butan, benzyna, nafta) z parą wodną w temperaturze około 700 - 900°C, w reaktorze rurowym, gdzie rozkład termiczny powoduje powstanie nienasyconych węglowodorów o krótszych łańcuchach (głównie etylenu i propylenu). W wyniku reakcji wtórnych (kondensacji, polimeryzacji) tworzą się również węglowodory aromatyczne i smoły [118,119].

Kolejną metodą otrzymywania olefin jest kraking katalityczny (FCC) polegający na rozkładzie długołańcuchowych węglowodorów zawartych w takich frakcjach jak oleje próżniowe. Proces ten jest w głównej mierze nastawiony na produkcję benzyn, jednak do kilku procent surowca przekształcane jest w olefiny (propylen, buteny). Użycie katalizatora na bazie zeolitów pozwala osiągnąć kraking przy bardzo dużym obciążeniu reaktora i w niższej temperaturze (500-550°C), niż w tradycyjnej pirolizie.

Jedną z metod produkcji dłuższych olefin w zakresie C9 do C14 jest proces Pacol wprowadzony przez firmę Universal Oil Products. Proces polega na odwodornieniu parafin w temperaturze 450-510°C, z konwersją 10-15% do mono- i diolefin na katalizatorze platynowym. W procesie tym znaczną część produktu stanowią olefiny wewnętrzne [120].

Szeroko wykorzystywaną metodą produkcji olefin średnio i długołańcuchowych jest oligomeryzacja etylenu [121]. Ważnymi procesami są Proces Shell (SHOP - Shell Higher Olefin Process) i oligomeryzacja z wykorzystaniem katalizatorów Zieglera. Obecnie stosowanym w przemyśle procesem na bazie katalizatora Zieglera (Trietyloglin) jest proces Gulf, stosowany między innymi przez firmę Chevron Phillips. W procesie tym następuje wydłużenie łańcucha węglowego poprzez wbudowanie cząsteczki etylenu na katalizatorze glinowym, a następnie rozerwanie wiązania między katalizatorem, a powstałą olefiną i eliminacja łańcucha. Dystrybucja produktów, zależnie od stężenia etylenu w reaktorze, może obejmować głównie olefiny o krótkich łańcuchach (ok. 90% C4 – C8) lub być przesunięta w kierunku długołańcuchowych produktów (ok. 75% C10 – C32). Wydajność poszczególnych produktów zawsze jednak spada wraz z długością łańcucha [122].

Od 2014 roku ponad milion ton olefin rocznie uzyskuje się z etylenu za pośrednictwem procesu SHOP [123]. Proces ten zapewnia większą selektywność α -olefin. Układ reakcyjny jest dwufazowy, co ułatwia rozdział mieszaniny po reakcji i odzysk katalizatora. Proces SHOP obejmuje trzy różne węzły reakcji [120]:

- (1) Oligomeryzacja etylenu do olefin w szerokim zakresie długości łańcucha węglowego na katalizatorze niklowym, następnie wydzielanie bardziej pożądaných produktów (głównie C6 – C18).

- (2) Izomeryzacja głównie krótkołańcuchowych olefin (C4-C10) do olefin wewnętrznych bez zmiany długości łańcucha.

(3) Metateza wewnętrznie funkcjonalnych olefin o zbyt długim lub zbyt krótkim łańcuchu węglowym, z utworzeniem dwóch nowych olefin o podobnej długości w zakresie od C8 do C14.

Kombinacja izomeryzacji i metatezy oraz zawrót produktów o niepożądaney długości łańcucha (głównie C4 i C18+) pozwala na zwiększenie wydajności pozostałych produktów [122]. Ze względów ekonomicznych otrzymuje się niewielki ilości olefin o bardzo długich łańcuchach (C30+), jednak stanowią one nisko marżowy produkt o niewielkiej gamie zastosowań (np. dodatki do środków smarnych).

Jako alternatywne źródło produkcji olefin, można także wykorzystać pirolizę polimerów odpadowych i biomasy. Piroliza polimerów odpadowych (głównie PE) prowadzi do powstania oleju pirolitycznego, którego znaczną część stanowią woski olefinowe o szerokim rozkładzie długości łańcuchów węglowodorowych [124]. Istnieje wiele konfiguracji instalacji do pirolizy polimerów. Najpowszechniejszą metodą jest przepuszczanie rozdrobnionego polimeru przez reaktor ze złożem fluidalnym w temperaturze w zakresie 400–800°C. Dobór katalizatora, temperatury i ciśnienia fundamentalnie zmienia skład produktu końcowego. Analogicznie, również olej pirolityczny pochodzący z pirolizy biomasy odpadowej można stosować do tworzenia odpowiednich długołańcuchowych olefin. [125].

Proces pirolizy polietylenu generuje szereg węglowodorów, w tym olefiny o długości łańcucha zazwyczaj od C20 do C50. Produkty te mogą wykazywać właściwości podobne do wosków parafinowych, dzięki czemu nadają się do podobnych zastosowań. Badania wskazują, że na wydajność frakcji woskowej znacząco wpływa temperatura procesu pirolizy. Przykładowo, temperatura ok. 600°C pozwala osiągnąć do 43% wosków z polietylenu o wysokiej gęstości (HDPE), podczas gdy temperatura 500°C ok. 32% wydajności wosków. W temperaturach powyżej tego zakresu wydajność spada z powodu zwiększonej degradacji produktów długołańcuchowych do lżejszych węglowodorów i produktów gazowych [126,127]. W niższych temperaturach (ok. 350°C) również osiąga się niższą wydajność olefin [128].

Produkty pirolizy poużytkowego PE mogą również zawierać węglowodory, których właściwości są zbliżone do oleju napędowego, co stwarza możliwość ich wykorzystania jako paliw alternatywnych lub jako surowca do dalszego przetwarzania chemicznego. Utylizacja poużytkowego polietylenu poprzez pirolizę zmniejsza ilość odpadów z

tworzyw sztucznych kierowanych na składowiska. Przekształcanie odpadów w woski, a następnie w inne produkty o wysokiej wartości dodanej, przyczynia się do wdrażania gospodarki o obiegu zamkniętym i wpisuje się w zrównoważone praktyki gospodarowania odpadami.

Utleniające rozszczepienie olefin długołańcuchowych

Produktem utleniającego rozszczepienia długołańcuchowych związków nienasyconych są substancje, które można określić jako woski. Jest to mieszanina związków organicznych składających się głównie z długich alifatycznych łańcuchów alkilowych, które mogą zawierać różne grupy funkcyjne (karboksylowe, hydroksylowe, estrowe), które nadają im umiarkowany charakter polarny. Woski występują zarówno naturalnie, jak i są syntezowane, przy czym woski syntetyczne są często długołańcuchowymi węglowodorami, które nie posiadają grup funkcyjnych.

W tabeli 2 zestawiono liczby kwasowe (LK) i liczby zmydlania (LZ) wybranych handlowych wosków.

Tabela 2. Porównanie LK i LZ wybranych wosków naturalnych i przemysłowych

Lp	Produkt	LK		LZ		Oдноśnik
		od	do	od	do	
1	Wosk PE(Luwax OA)	19	25	-	90	[129]
2	Wosk montanowy (Luwax)	110	160	-	-	[129]
3	Wosk PE (Deurex)	-	19	-	-	[129]
4	Wosk Montanowy rafinowany	35	50	-	89	[129]
5	Carnauba	1	10	80	90	[130]
6	Wosk pszczele	17	25	80	100	[131]
7	Wosk słonecznikowy	1	3	70	80	[132]
8	Wosk ryżowy	1	2	80	90	[133]
9	Candelila Wax	12	20	35	86	[134]

Produkty te mają różnorodne zastosowania w wielu branżach ze względu na swoje unikalne właściwości. Są powszechnie stosowane jako składniki farb i powłok ochronnych, zapewniając efekty matujące i zwiększając odporność na zużycie. Niektóre woski, np. parafina, są wykorzystywane w zastosowaniach spożywczych, takich jak powlekanie sera i owoców, w celu wydłużenia okresu przydatności do spożycia i utrzymania świeżości. Ich hydrofobowy charakter pozwala zachować paroszczelność

oraz zapobiega psuciu się. Woski są integralną częścią preparatów kosmetycznych, zapewniając im teksturę i stabilność. Często można je znaleźć w produktach takich jak kremy i balsamy, gdzie pozwalają osiągnąć określoną konsystencję i ułatwiają aplikację produktu. Są również stosowane jako wykończenie produktów drewnianych, zapewniając warstwę ochronną, która poprawia wygląd i trwałość mebli, podłóg i konstrukcji drewnianych [135].

Jednym z potencjalnych źródeł produktów jakimi są woski polarne jest utleniające rozszczepienie olefin długołańcuchowych, które nie zostało do tej pory szeroko opisane. Po raz pierwszy utlenianie olefin o bardzo długim łańcuchu węglowym (C30+) opisali autorzy pracy [91]. W badaniach wykorzystano różne katalizatory PT (Luviquat, CTMAPTS, CPC), kwas wolframowy jako katalizator oraz od 5 do 8 equiv nadtlenku wodoru. Najwyższe osiągnięte wydajności kwasów karboksylowych to około 85-90% (LK=74, LZ=102).

Ze względu na nieliczne doniesienia dotyczące olefin o długich łańcuchach węglowych, utlenianie dodek-1,2-enu, które nie posiada większego znaczenia w skali przemysłowej, może stanowić ciekawy proces modelowy, ze względu na analogię do dłuższych olefin. W literaturze dotyczącej utleniania dodekenu za pomocą nadtlenku wodoru opisano typowe homogeniczne układy katalityczne oparte na związkach wolframu. Przykładowo, w pracy [90] zastosowano układ $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{PTC}$, proces prowadzono w 90°C przez 24 h. Najwyższe wydajności kwasu undekanowego wynoszące 50 i 49% uzyskano stosując jako PTC odpowiednio: $[\text{n-C}_{14}\text{H}_{29}\text{P}(\text{n-C}_6\text{H}_{13})_3]\text{Cl}$ oraz Adogen®464 (chlorek metylotrialkilo(C8-C10)amoniowy). Wysoką wydajność (80%) kwasu undekanowego uzyskano również stosując związki nadtlenowolframowe $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NCet}^n]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ wraz z 30% nadtlenkiem wodoru, prowadząc reakcję przez 5 h w temperaturze 80°C [89].

Możliwe jest też takie dobranie układu katalitycznego, środowiska reakcji i stężenia H_2O_2 , które będzie stabilizowało powstający epoksyd (zapobiegając jego hydrolizie, a więc i dalszemu utlenianiu). W pracy [136] Sato i in. uzyskali konwersję surowca wynoszącą 98% oraz wydajność epoksydu 97%. Jako PTC zastosowano siarczan metylotrioktyloamoniowy, prowadząc reakcję przez 4 h w temperaturze 90°C z 1,5 equiv. 30% H_2O_2

Pojawiło się również kilka doniesień o wykorzystaniu immobilizowanego wolframu na nośnikach takich jak MOF (MIL-101) lub tlenku tytanu na nanocząstkach molibdenu (PVMo-TiO₂). Układ katalityczny zaproponowany w pracy [137] wykorzystuje strukturę metaloorganiczną opartą na azotanie chromu(III) oraz kwasie tereftalowym - MIL-101 wraz z immobilizowanym wewnątrz struktury polioksometalanem złożonym ze związków Zn, Mo i W ([*(n*-Bu)₄N]₅PZnMo₂W₉O₃₉·3H₂O) do utleniającego rozszczepienia dodekenu. Zasadniczą zaletą nośnika jest jego termodynamiczna stabilność i wysoka aktywność katalityczna utrzymująca się powyżej trzech recykli. Zaproponowany układ nie wymaga też stosowania katalizatora PT. Autorzy osiągnęli 72% konwersji dodekenu (10 equiv. H₂O₂, 4 h, 70°C, acetonitryl) oraz 81% sumarycznej wydajności produktów (epoksyd (29%), aldehyd undekanowy (22%), dodekanodiol (14%), kwas udekanowy (7%)).

Dodatek kwasu fenylofosforowego pozwolił na zwiększenie dyfuzji i większą dostępność centrów aktywnych na powierzchni katalizatora. To pozwoliło na osiągnięcie nieco większej konwersji dodekenu - 88% [138].

Zastosowany przez Autorów [139] katalizator, w formie immobilizowanych nanocząstek tytanu, wykazał stabilność w wielu kolejnych cyklach reakcyjnych. Katalizator można było łatwo oddzielić i ponownie wykorzystać bez znacznej utraty aktywności katalitycznej. Konwersje, selektywność i TOF były wyższe dla heterogenicznego PVMo-TiO₂ w porównaniu z katalizatorem homogenicznym. Dyspergowanie katalizatora na nanocząstkach tytanu znacznie zwiększyło aktywność katalityczną. Konwersja wyniosła 45%, a selektywność do epoksydu 77%.

4.5. Utlenianie cykloheksenu

Dla procesów wielkotonażowych wymagających poprawy wskaźników środowiskowych zalicza się syntezę kwasu adypinowego.

Kwas adypinowy produkowany jest w ilości około 3 mln ton rocznie i znajduje zastosowanie głównie w produkcji nylonu 66, poliuretanów oraz plastyfikatorów, a w mniejszej skali w produkcji wypełniaczy, klejów, wosków, kosmetyków, papieru i żywności. Przemysłowo kwas adypinowy otrzymywany jest głównie z benzenu poprzez produkty pośrednie jak cykloheksan, fenol i cykloheksen. Kluczowa technologia (>90%

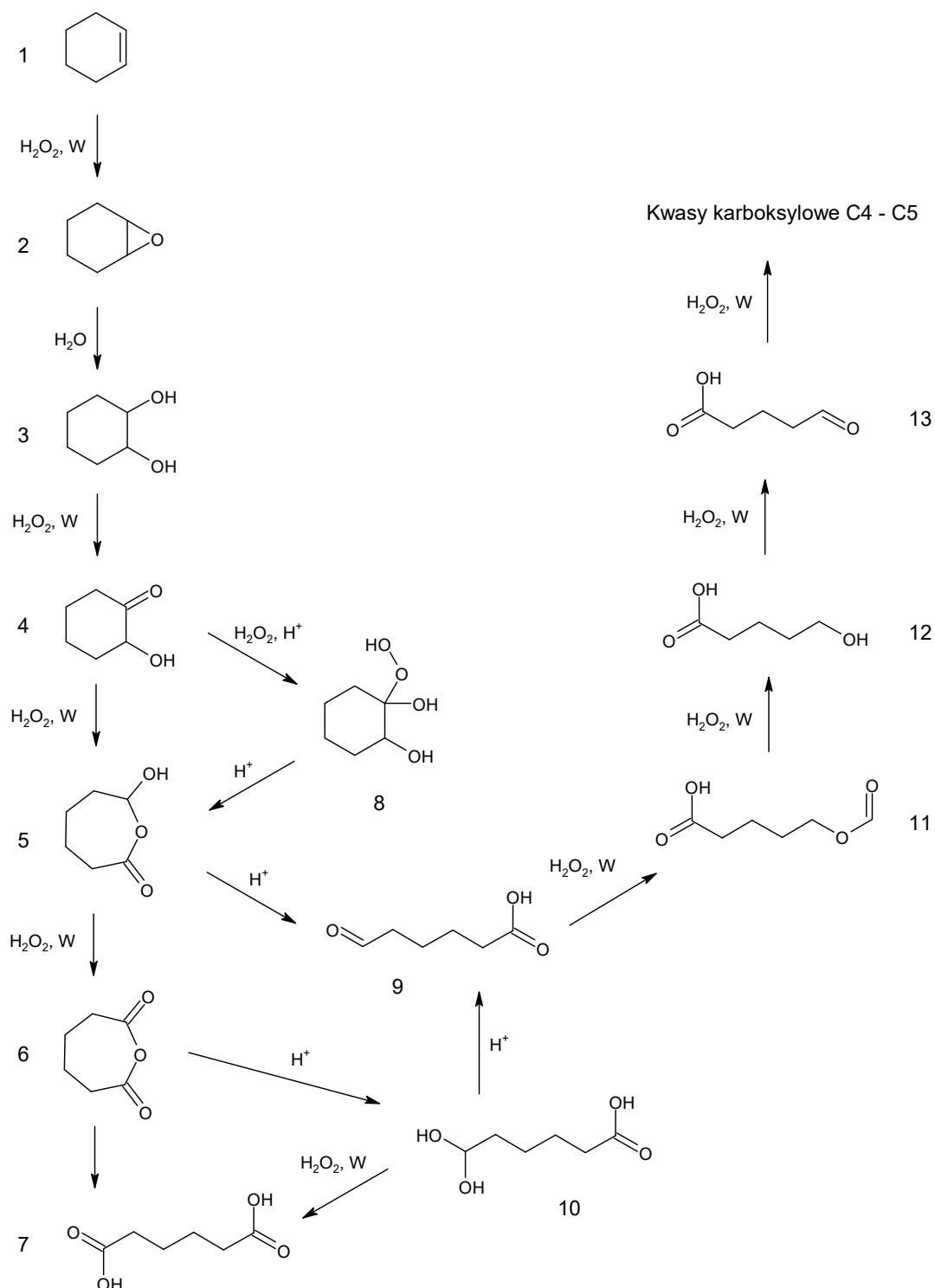
produkcji) obejmuje utlenianie cykloheksanu powietrzem w fazie ciekłej, wobec soli metali w temperaturze 140-180°C i pod ciśnieniem 0,5-2,0 MPa. Następnie mieszaninę powstałego cykloheksanolu i cykloheksanonu (K/A) poddaje się reakcji utleniania, wobec katalizatorów wanadowych i miedziowych, z wykorzystaniem kwasu azotowego(V) jako czynnika utleniającego [1,7]. Niedogodnością takiego rozwiązania jest niska konwersja cykloheksanu (ok. 5%) oraz generowanie tlenków azotu w końcowym etapie. Wśród tlenków azotu powstaje w skali globalnej w ilości 0.9 mln t/r tlenek azotu(I), który jest gazem cieplarnianym o długim okresie półtrwania, a producenci ponoszą koszty jego utylizacji na drodze rozpadu. Nowe, alternatywne metody otrzymywania kwasu adypinowego wykorzystują jako surowce biomase [140,141], butadien [142], heksan [143,144] i cykloheksen [87,145]. Proponowane jest również bezpośrednie utlenianie cykloheksanu do kwasu adypinowego powietrzem oraz utlenianie mieszaniny K/A powietrzem.

Do alternatywnych metod otrzymywania kwasu adypinowego należy utleniające rozszczepienie cykloheksenu. Zaproponowane w pracach [79,111,145,146] utleniające rozszczepienie cykloheksenu do kwasu adypinowego nadtlaniem wodoru charakteryzuje się wysoką selektywnością oraz stosowaniem zielonego czynnika utleniającego. Głównymi zaobserwowanymi produktami były 1,2-cykloheksanodiol, tlenek cykloheksenu, 2-cykloheksenol oraz kwas adypinowy (AA).

Mechanizm reakcji utleniającego rozszczepienia cykloheksenu do AA wciąż nie został do końca zbadany. Na przestrzeni lat zaproponowano konkurencyjne ścieżki reakcji, jednak ze względu na złożony skład mieszaniny poreakcyjnej obserwuje się produkty potwierdzające każdą z nich.

Mechanizm opisany przez Noyori i in. [100] obejmuje łącznie sześć etapów – epoksydacji olefiny, następnie hydrolizy epoksydu do diolu, utlenianie alkoholu, następnie utlenianie Baeyer’a-Villiger’a, utlenianie grupy hydroksylowej oraz hydrolizę bezwodnika do kwasu adypinowego. Obecność struktur (5) i (6) (rysunek 7) nie została bezpośrednio udowodniona a jedynie wymodelowana komputerowo [147]. Jak do tej pory nie wyjaśniono całkowicie mechanizmu utleniania produktu przejściowego (4). Niemniej jednak obserwuje się powstawanie produktów wykraczających poza ten mechanizm w postaci kwasów dikarboksylowych o krótszym łańcuchu węglowym [86,100,148]. W pracy [149] autorzy zaproponowali rozszerzenie mechanizmu,

w którym półprodukt (4) (hydroksyketon) ulega nukleofilowej addycji H_2O_2 do hydroksyperoksyalkoholu (8), a następnie do produktu (9) (mono aldehydu adpinowego), którego obecność zaobserwował również Venturello et al. [107]



Rysunek 7. Mechanizm utleniającego rozszczepienia cykloheksenu nadutlenkiem wodoru [149]

Hydroksyperoksyalkohol (8) to tzw. addukt Criegee, który może ulegać przegrupowaniu zarówno do produktu (9) jak i (5) (hydroksylakton) [150]. W pracy [148] zaproponowano obecność dihydroksykwasu (10) jako alternatywną ścieżkę pomiędzy produktem Bayer'a-Villiger'a (5), a (8) i (9). Jednak jak do tej pory obecności tych produktów przejściowych nie udało się potwierdzić empirycznie. Możliwa jest również dekarboksylacja kwasu adypinowego prowadząca do otrzymania kwasów dikarboksylowych o krótszych łańcuchach [151,152].

Epoksydacja cykloheksenu

Najbardziej obiecującą grupę katalizatorów utleniania cykloheksenu stanowią związki wolframu. Charakteryzują się one bardzo dobrą selektywnością oraz relatywnie niewielką ceną. Przykładowo Venturello [107,153] zastosował kompleks typu Keggina - tetrakis(diperokswolframiano)fosforan, z PTC - mieszaniną czwartorzędowych soli amoniowych (76% $C_{18}H_{37}N(CH_3)_2Cl$ i 24% $C_{16}H_{33}N(CH_3)_2Cl$), otrzymując epoksyd z cykloheksenu z 88% wydajnością (60°C, 1h) stosując benzen lub dichloroetan w roli rozpuszczalnika. Analogiczny system katalityczny zastosował Ishii i in. [154].

Podobny homogeniczny układ - kompleks kwasu wolframowego, kwasu fosforowego, H_2O_2 oraz PTC (Aliquat 336, 70°C, 3h) zastosował Antonetti i in. [155], osiągając 97,4% selektywności cykloheksano-1,2-diolu (CHD) przy pełnej konwersji cykloheksenu. Obserwowano również obecność kwasów dikarboksylowych. Potwierdzono konieczność stosowania dodatku kwasu i katalizatora PT w celu otrzymania wysokiej konwersji surowca i H_2O_2 . Wykazano również, że wzrost ilości kwasu nie przyspiesza hydrolizy epoksydu do CHD. Autorzy podkreślają, że bez dodatku PTC reakcja nie zachodzi. PTC umożliwia przenoszenie kompleksu katalizatora do fazy organicznej, ale i hamuje reakcje następczego utleniania CHD, co wraz z niską temperaturą reakcji prowadzi do wysokiej wydajności CHD.

Analogicznie jak w innych procesach z zastosowaniem katalizatorów homogenicznych problem stanowi separacja katalizatora z mieszaniny poreakcyjnej. Skutkuje to zanieczyszczeniem produktu metalem, którego zawartość może mieć negatywny wpływ na końcowego użytkownika. Zwykle jest również przedmiotem normalizacji i podlega ustawowym ograniczeniom. Autorzy pracy [156] zaproponowali

dihydroksylację olefin katalizowaną związkami organicznymi selenu, które mogą być metabolizowane przez organizmy żywe.

Najlepsze wyniki otrzymano stosując diselenki diarylowe (syntezowane ze związków Grigniarda), np. 2-bis[3,5-bis(trifluorometylo)fenylo]diselenian (wydajność CHD 96%) (30°C, 5 h, acetonitryl). Dostępny handlowo difenylo diselenian umożliwił osiągnięcie 91% CHD, jednak dopiero po 42 h reakcji. Autorzy przeprowadzili próbę powiększania skali procesu (z 20 do 100 mmol) osiągając wydajność po wydzieleniu (przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem) około 82% CHD. Katalizator organoselenowy wykazuje wysoką stabilność, a jego aktywność katalityczna pozostaje wysoka nawet po wielokrotnym zawróceniu (82% CHD po wydzieleniu do 73% w 5 cyklach reakcyjnych).

Rosatella i in. [157] zastosowali system katalityczny niewymagający wykorzystania związków metali - w postaci kwasu kamforosulfonowego (CSA), kwasu p-toluenosulfonowego (PTSA) i kwasu 4-dodecylobenzenosulfonowego (DBSA) wraz z Oxone lub nadtlenkiem wodoru jako utleniaczem, w łagodnych warunkach. Najlepsze rezultaty uzyskano z PTSA, osiągając 95,5% (PTSA – 20% mol, 50°C, 21 h, 2 equiv. 30% H₂O₂), 97,7% (PTSA – 100% mol, 50°C) oraz 88,2% (PTSA – 100% mol, 20°C) wydajności CHD po wydzieleniu przez ekstrakcję eterem dietylowym. Autorzy wykazali zwiększoną wydajność dla cyklicznych olefin oraz możliwość zastosowania jako surowców pochodnych cykloheksenu.

W procesie utleniania cykloheksenu nadrtlenkiem wodoru zbadano również szereg katalizatorów heterogenicznych. Przykładowo, opisany przez autorów [139] katalizator zastosowano również dla cyloheksenu. Katalizator w formie polifosforomolibdenianu z dodatkiem wanadu, zdyspergowany na nanocząstkach tytanu PVMo-TiO₂ wykazywał bardzo wysoką aktywność w reakcji epoksydacji i można go było łatwo zawrócić bez znacznej utraty aktywności katalitycznej. Konwersja CHD wyniosła 70%, a selektywność do epoksydu 100%. Kolejnym przykładem heterogenicznego katalizatora tej reakcji jest Al₂O₃ poddany kalcynacji w wysokiej temperaturze (200-1000°C). Najbardziej aktywna forma katalizatora, zawierająca na powierzchni znaczną ilość centrów aktywnych, typu kwasu Lewisa, została otrzymana w 400°C. Reakcja przebiegała z 99% selektywnością do epoksydu, ze względu na słaby kwasowy charakter katalizatora uniemożliwiający hydrolizę. Najwyższą konwersję (80%) uzyskano stosując

70% H_2O_2 (2 equiv; 12,5 h; 100°C). Aktywność zawróconego katalizatora znacznie spada w czwartym cyklu reakcyjnym, w którym konwersja CHD wyniosła 30% [158].

W pracy [159] zastosowano katalizator zsyntetyzowany z komercyjnie dostępnego polistyrenu i $n\text{-BuLi}$, poprzez reakcję z $(\text{MeSe})_2$ w celu uzyskania selenizowanego polimeru. Analiza XPS ujawniła wysoki udział (około 65%) sześciowartościowego selenu w materiale. Wydajność katalizatora została przetestowana w utlenianiu cykloheksenu, a woda okazała się korzystnym rozpuszczalnikiem (wydajność CHD 99%, 85°C , 1 equiv. H_2O_2 , 3 h). Katalizator wykazał zdolność do recyklu przez co najmniej pięć cykli reakcyjnych bez dezaktywacji (spadek wydajności z 99% do 87%). Autorzy sugerują również, że powietrze może uczestniczyć jako utleniacz w reakcji, zmniejszając zależność od nadmiaru H_2O_2 .

Autorzy [160] zbadali właściwości nanokompozytów redukowanego tlenku grafenu, na który naniesiono za pomocą ultradźwięków nanocząstki tlenku żelaza - $\text{rGO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$. Optymalną aktywność katalityczną zaobserwowano dla 5% nanokompozytów $\text{GO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$, a zwiększenie lub zmniejszenie zawartości rGO spowodowało obniżenie konwersji. Zastosowanie nanokompozytów $\text{rGO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ wykazało zwiększoną aktywność katalityczną w porównaniu z samym Fe_3O_4 lub rGO . Osiągnięto maksymalnie 75,3% konwersji cykloheksenu oraz 81,0% selektywności do CHD (5 h, 70°C , 5 equiv. 30% H_2O_2 , acetonitryl). Katalizator wykazał wysoką stabilność w kilku recykłach, z niewielkim spadkiem konwersji przypisywanym ługowaniu metalu.

Ciekawy katalizator w formie glinofosforanu osadzonego na szkielecie tytanowym (TAPO-5) opisano w pracy [161]. Autorzy podają, iż posiada on właściwości kwasu Brønsteda, jak i rozkłada nadtlenek wodoru w sposób efektywny, uwalniając rodnik tlenowy. Ze względu na rodnikowy mechanizm utleniania cykloheksenu do cis-CHD omija się często powolny i limitujący etap powstawania i hydrolizy epoksydu. Ponadto cis-CHD znacznie szybciej ulega dalszym etapom utleniania. Reakcję prowadzono w 80°C stosując 3,5 equiv. 25% H_2O_2 . Po 48 h przekroczono 99% konwersji, a selektywność do AA i CHD wynosiła odpowiednio 21,1 i 55,2%. Reakcję prowadzono przez kolejne 24 h, a selektywność do CHD spadła do 30,0% ze względu na jego utlenianie do AA, którego selektywność osiągnęła ostatecznie 30,3%.

Izomer cis-CHD jest pożądanym produktem, ponieważ stosunkowo łatwo ulega utlenianiu tlenem, jednak jego otrzymanie i wydzielenie jest trudne. Konieczne jest zastosowanie toksycznych katalizatorów, np. tetratlenku osmu, tlenków Ru i Pb [134].

Opisano również szereg badań związanych z immobilizacją katalizatorów aktywnych w procesie utleniania cykloheksenu za pomocą H_2O_2 na stałych nośnikach. W pracy [162] jako katalizatory badano polioksometalany ($\text{H}_4[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$) wykazujące wysoką aktywność w procesie utleniania cykloheksenu do CHD ze względu na wysoki potencjał redox wanadu oraz kwaśny charakter kwasu molibdeno-fosforowego. Katalizator ten umieszczono na nośniku, którym był montmorylonit o wysokiej powierzchni właściwej i zawierający kwasowe centra aktywne, które powinny pozytywnie wpływać na jego aktywność katalityczną. Reakcję prowadzono w 70°C , przez 9 h (1 equiv. 60% H_2O_2 , acetonitryl) stosując 20% dodatek PVMo/HMont. Autorzy podkreślają wpływ szybkości dozowania nadtlenu wodoru na przebieg procesu. Przy bezpośrednim dodaniu H_2O_2 na początku reakcji konwersja wyniosła 81,5%. Wydłużenie czasu dozowania do 3 h wpłynęło na wzrost konwersji do 91,6% (selektywność CHD 95,4%). Zbadano możliwość ponownego użycia katalizatora PVMo/HMont i wykazano stopniowy spadek konwersji po 4 serii do 40%. Jednocześnie selektywność do CHD nie spadła poniżej 75%.

Kompleksy peroksowolframianowe immobilizowano również na innej porowatej krzemionce (MCM-41), stosując linkery w postaci cieczy jonowych. Katalizator ten pozwolił na otrzymanie epoksydu z cykloheksenu z wydajnością 80% [163].

Kolejnym ze zbadanych katalizatorów heterogenicznych są tetraedryczne cząstki wolframu wbudowane w mezoporowatą strukturę oksowolframowo-krzemionkową tzw. WSBA-15. Wykazano, że mezoporowaty katalizator WSBA-15 można odzyskać i wykorzystać kilkakrotnie. Ponadto, ma on zwiększoną stabilność mechaniczną, chemiczną i termiczną w porównaniu z np. mezoporowatą krzemionką SBA, ponieważ atomy wolframu są cięższe od atomów krzemu, przez co struktura materiału jest bardziej upakowana, a ściany WSBA-15 gęstsze.

W publikacji [164] autorzy uzyskali 80% selektywność CHD oraz 10% tlenku cykloheksenu (6h, 55°C , konwersja 99%, acetonitryl, 30% H_2O_2). Stosując Zr zamiast W uzyskano 99% selektywności tlenku cykloheksenu.

Stosując analogiczny układ katalityczny i wydłużając czas reakcji do 13 h, Cheng i in. uzyskał 30% selektywności AA, 59% CHD przy 100% konwersji cykloheksenu [165].

Utleniające rozszczepienie cykloheksenu do kwasu adypinowego

W przypadku zastosowania łagodnych warunków reakcji utleniania cykloheksenu za pomocą H_2O_2 produktem jest CHD, jednak w miarę wydłużania czasu reakcji, wzrostu temperatury i ilości nadtlenu wodoru, coraz większy udział w procesie mają następne reakcje utleniania CHD, których końcowym rezultatem jest powstanie AA.

W pracy [87] Noyori i in. otrzymał kwas adypinowy w jednoetapowym procesie utleniania nadtlaniem wodoru (4,4 equiv. 30% H_2O_2) katalizowanym związkami wolframu i katalizatorem PT (wodorosiarczanem metylo-trioktyloamoniowym) (90°C , 8 h) z wydajnością 93% bez stosowania rozpuszczalnika. Wymagało to zastosowania długiego czasu reakcji oraz nadmiaru H_2O_2 (4,4 equiv.), co zwiększa konsumpcję energii oraz objętość aparatury, ze względu na balast wodny w układzie. Przeprowadzono również jednoetapowy proces utleniania cykloheksenu 30% roztworem nadtlenu wodoru do AA z amfifilowym kompleksem oksodiperoksowolframowym $[\text{W}(\text{O})(\text{O}_2)_2\text{L}_{(2)}]^{2-}$, zastępujący katalizator PT ligandem organicznym ($\text{L}_{(2)}$). Deng i in. [166] zastosował kwas szczawiowy jako ligand kompleksu wolframu (90°C , 24 h, 97,3% konwersja, 38,9% selektywność do AA). W pracy [167] zastosowano 8-chinolinol jako ligand kompleksu wolframu, osiągając wydajność AA na poziomie 88,5% (90°C , 20 h). Otrzymano AA o wysokiej czystości (>99,9%), a produktami ubocznymi był kwas glutarowy i CHD.

Jest również wiele doniesień [86,168–170] o zastosowaniu czwartorzędowych soli amoniowych fosforowolframianów $\text{Q}_3[\text{PO}_4\{\text{WO}(\text{O}_2)_2\}_4]$ w układach emulsyjnych i mikroemulsyjnych. Zastosowane peroksometalany (W i Mo) zachowują się jak związki powierzchniowo czynne (ze względu na obecność czwartorzędowego kationu amoniowego) umożliwiając utworzenie kropeł fazy organicznej o niewielkim rozmiarze. Przykładowo, zastosowanie $[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3]_2\text{W}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4$ umożliwiło otrzymanie AA z wydajnością 77,8% z cykloheksenu oraz 81,3% z cykloheksanodiolu (H_2O_2 30%, 90°C) [171].

Stosując kompleks hydrotris(pirazol-1-ilo)metanianu żelaza(II) (30% H_2O_2 , 24 h, 60°C) oraz promieniowanie mikrofalowe jako źródło energii autorzy [172] uzyskali AA z 46% wydajnością. Reakcja bez użycia mikrofal prowadzi do uzyskania wyłącznie CHD jako produktu. Zaletą jest również prosta synteza katalizatora oraz ciekawa metoda

zawrotu z użyciem cieczy jonowej do ekstrakcji produktów (układ trójfazowy). Autorzy podają dodatkowo, że zastosowanie mikrofal (alternatywne źródło energii) ma na celu zwiększenie wydajności i selektywności produktu, skrócenie czasu trwania reakcji, a jednocześnie jest bardziej energooszczędne i ekonomiczne w porównaniu z konwencjonalnymi metodami ogrzewania.

Opisano również zastosowanie katalizatorów heterogenicznych, np. MOF typu MIL-101 osiągając 95% konwersji cykloheksenu (10 equiv. H_2O_2 , 4 h, 70°C , acetonitryl) przy 70% selektywności AA [137].

Utleniające rozszczepienie cykloheksanodiolu do kwasu adypinowego za pomocą tlenu

Kluczową częścią dwuetapowego procesu otrzymywania AA jest hydroliza epoksydu do CHD, która jest etapem limitującym proces i jego dalsze utlenianie, które zachodzi szybko wobec nadmiaru H_2O_2 . Możliwe jest takie dobranie warunków procesu i ilości nadtlenu aby zatrzymać reakcję na wcześniejszym etapie – epoksydacji i hydrolizy do CHD.

Dostępne są prace opisujące utlenianie cykloheksano-1,2-dioli do kwasu adypinowego za pomocą tlenu. W publikacji [173] otrzymano AA z wydajnością 37,7% w układzie z 5% Pt/C (10 mg) i V_2O_5 (2 mg, 4 h, 80°C , 0,3 MPa, woda), natomiast Obara i in. [174] w analogicznych warunkach otrzymał AA z 36% wydajnością. Ponadto, katalizator utrzymał aktywność w kolejnych dwóch recykłach, a selektywności do produktów ubocznych nie przekraczały 1%.

Brégeault i in. uzyskał 55,8% wydajności estru AA w układzie z kompleksem $\text{H}_5[\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}]$ (75°C , 0,1 MPa) [175].

Opisano również układ zawierający kompleks $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2/\text{C}$ (95°C , 0,1 MPa, 15 h), gdzie wydajność AA wyniosła 31%, 90% konwersji CHD. Pozostała część surowca została jednak utleniona w pozycji alilowej do aldehydu 1-cyklopentenowego (62%). Autorzy wykazali, że inne związki rutenu (RuCl_3 , RuO_2 , $\text{Ru}(\text{CO})_{12}$) nie są aktywne w reakcjach utleniania dioli [176].

Autorzy [177] zastosowali katalizator $\text{Ru}(\text{OH})_3$ naniesiony na Al_2O_3 a także POM typu Keggina - $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$. Proces utleniania CHD prowadzono w 90°C , przez 5 h z przepływem tlenu (300ml/min, 0,4 MPa) w wodzie jako rozpuszczalniku. Zbadano

nośniki o różnej zawartości Ru (0,6 - 4,9%). Najwyższą konwersję (90%) osiągnięto przy 1,3% zawartości Ru. Najlepszą wydajność AA uzyskano wobec katalizatora zawierającego 0,6% Ru, była ona jednak niska i osiągała 10% po 3 h, spadając do 5% po 5 h reakcji. Wysokie natomiast były wydajności produktów ubocznych: kwasu glutarowego (15%), bursztynowego (23%), 1-hydroksycyklopentanokarboksylowego (10%) i innych produktów powstających podczas następczych reakcji utleniania i degradacji (kwas malonowy, szczawiowy i CO₂). Wydajność reakcji ubocznych wzrastała z czasem. Obserwowano również dimeryzację CHD oraz tworzenie estrów już na początku procesu. Zastosowanie POM jako katalizatora w analogicznych warunkach pozwoliło na osiągnięcie 12,2% wydajności AA przy 36% konwersji.

Autorzy [178] badali utlenianie dioli wicynalnych za pomocą tlenu (0,1 MPa) stosując jako katalizatory NHPI 10% mol oraz Co(acac)₃ 0,5% mol. Jako rozpuszczalnik zastosowano acetonitryl a proces utleniania CHD prowadzono przez 20 h w 65°C z konwersją 62%. Osiągnięto wydajność AA 30% oraz znaczną ilość produktu ubocznego - 1,2-cykloheksanodionu (26%).

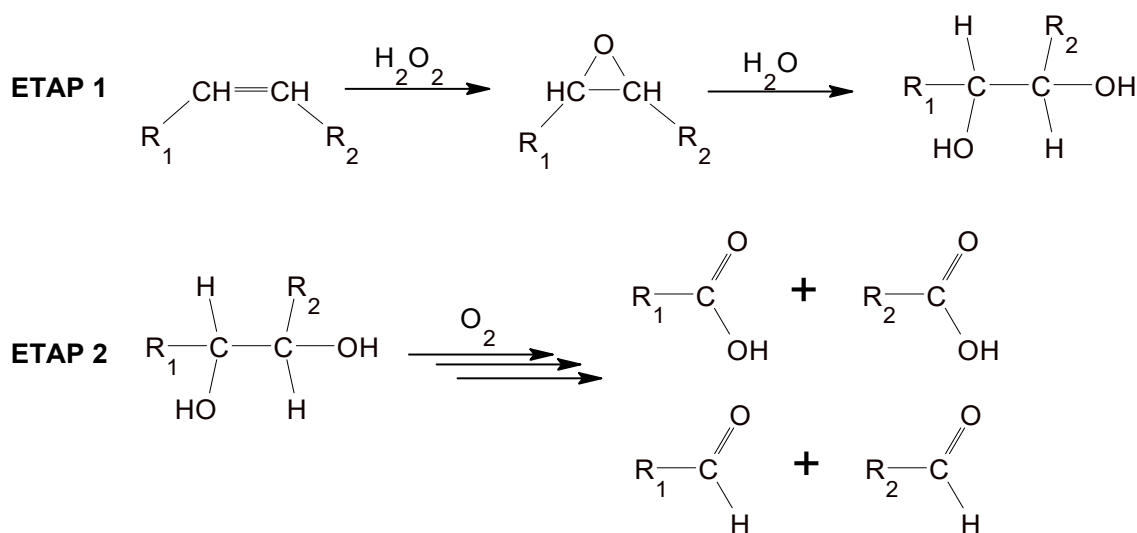
Omówienie wyników

5. Zakres pracy

Rozszczepienie wiązania podwójnego węgiel-węgiel tylko za pomocą nadtlenu wodoru jest procesem wieloetapowym i wymaga zastosowania co najmniej 4 equiv. tego utleniacza. W pierwszej kolejności następuje epoksydacja wiązania podwójnego, a następnie epoksyd hydrolizuje do diolu. Reakcja hydrolizy, szczególnie w kwaśnym środowisku, zachodzi szybko i nie limituje procesu. Stechiometrycznie otrzymanie diolu wymaga 1 mola czynnika utleniającego na 1 mol surowca, a kolejne etapy reakcji wymagają 3 moli utleniacza. W praktyce konieczne jest zastosowanie ponad stechiometrycznej ilości nadtlenu wodoru, gdyż może on ulegać nieefektywnemu rozpadowi w warunkach reakcji.

Nadtlenek wodoru jest prostym w użyciu i selektywnym, jednak kosztownym utleniaczem. W celu ograniczenia jego zużycia w pracy zaproponowano jego częściowe zastąpienie tańszym i łatwo dostępnym tlenem. Zaproponowana w pracy metoda utleniającego rozszczepienia składa się z 2 etapów, przedstawionych na rysunku 8:

- I. Utlenianie nadtlakiem wodoru
- II. Utlenianie produktu z etapu I tlenem



Rysunek 8. Dwuetapowy proces utleniającego rozszczepienia olefin

Nadtlenek wodoru jest stosowany w epoksydacji wiązania podwójnego. Epoksyd następnie hydrolizuje do diolu, który może być utleniany za pomocą tlenu do aldehydów i kwasów z rozszczepieniem wiązania podwójnego C=C. Produkt utleniania otrzymany w I etapie jest mieszaniną, która poza diolem i epoksydem może też zawierać produkty następczego utleniania diolu obecnym w układzie nadtlenu wodoru.

W ramach pracy doktorskiej, ze względu na potencjał aplikacyjny, surowcami wytypowanymi do badań były długołańcuchowe olefiny o 30 i więcej atomach węgla w łańcuchu oraz cykloheksen. Wstępne próby utleniającego rozszczepienia surowców długołańcuchowych wykonano z wykorzystaniem dodekenu jako związku modelowego. Zastosowane surowce różnią się charakterem chemicznym, co wymagało doboru korzystnych warunków prowadzenia procesu dla każdego z nich.

W I etapie jako katalizator proponowanego procesu epoksydacji nadtlenu wodoru zastosowano układ złożony z H_2WO_4 oraz katalizatora przeniesienia międzyfazowego: Luviqatu Cp Mono AT (diwodorofosforan cetylodimetylo (2-hydroksyetylo) amoniowy). We wcześniejszych realizowanych w zespole pracach wykazano wysoką aktywność tego układu w reakcji utleniającego rozszczepienia α -olefin C_{30+} , nadtlenu wodoru do kwasów karboksylowych [179,180]. Określono wpływ ilości i stężenia nadtlenu wodoru na konwersję surowca. Celem było zapewnienie pełnej konwersji surowca przy jak najmniejszym udziale reakcji następczych (tj. utleniania dioli), prowadzących do rozszczepienia wiązania podwójnego.

W II etapie wykorzystano jako czynnik utleniający tlen lub powietrze, a jako katalizatory związki wanadu, kobaltu, NHPI, azotyny alkilowe (R-ONO) oraz HNO_3 .

Wybór układów katalitycznych uzasadniony był danymi literaturowymi. Sole kobaltu wraz z NHPI to znane katalizatory stosowane w reakcji utleniania tlenem, m. in. węglowodorów i alkoholi, a związki wanadu to typowe katalizatory reakcji utleniania alkoholi [181–183]. Związki takie jak HNO_3 oraz R-ONO są natomiast inicjatorami procesu utleniania poprzez generowanie rodników $\text{NO}\cdot$ [184–186]. Określono wpływ ilości i rodzaju katalizatora, temperatury, ciśnienia i czasu reakcji na zawartość kwasów i estrów w produktach.

Proces utleniającego rozszczepienia C=C jest złożony i w układzie reakcyjnym zachodzi wiele reakcji następczych (utleniania diolu za pomocą H_2O_2) oraz ubocznych,

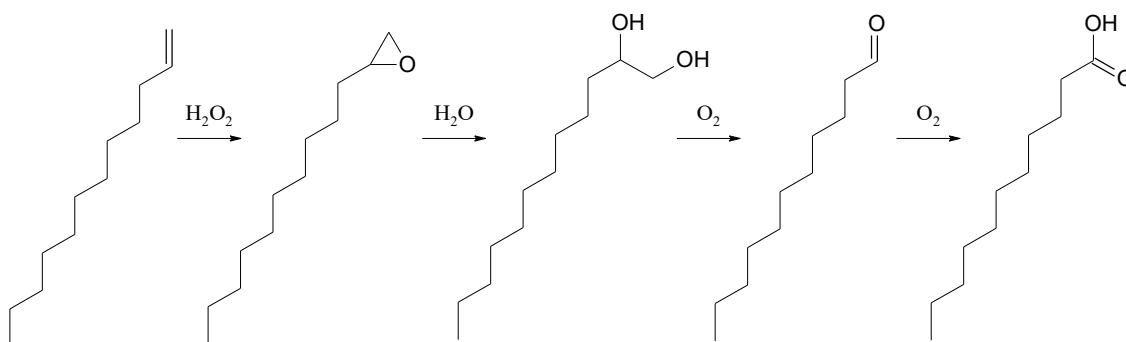
np. estryfikacji powstających kwasów. Metoda została dotychczas zaproponowana jedynie w nielicznych pracach dla cykloheksenu [77–79] oraz olejów roślinnych [80–83].

6. Utlenianie dodekenu

Przeprowadzono wstępne badania procesu utleniającego rozszczepienia dodek-1,2-enu (DDC). DDC jako związek modelowy wybrano ze względu na analogiczną budowę do olefin C30+ i łatwiejszą analizę produktów reakcji. Ze względu na krótszy łańcuch węglowy, ich temperatury wrzenia są niższe, niż 250°C, w przeciwieństwie do długołańcuchowych wosków, co pozwala na ich analizę za pomocą chromatografii gazowej (GC) bez konieczności derywatyzacji.

Celem badań było określenie warunków reakcji utleniania DDC nadtlaniem wodoru, umożliwiającą uzyskanie wysokiej selektywności do dodekano-1,2-diolu (DDD), przy jak najwyższej konwersji surowca, a następnie przeprowadzenie rozszczepienia tak otrzymanego diolu za pomocą tlenu.

W etapie I prowadzono utlenianie z wykorzystaniem nadtlenu wodoru. Zbadano wpływ ilości i stężenia nadtlenu wodoru, ilości PTC oraz dodatku kwasów mineralnych na konwersję surowca a także skład produktów. Produkt reakcji jest złożoną mieszaniną zawierającą nieprzereagowany surowiec (DDC), 1,2-epoksydodekan, produkt hydrolizy epoksydu dodekano-1,2-diol, aldehyd undekanowy oraz produkt jego następczego utleniania - kwas undekanowy (rys. 9). Ich zawartość w produktach reakcji oznaczano z wykorzystaniem chromatografii gazowej.



Rysunek 9. Utlenianie dodekenu nadtlaniem wodoru i tlenem

Produkt utleniania dodekenu nadtlaniem wodoru otrzymany w wybranych warunkach poddawano następnie dalszemu utlenianiu tlenem. Celem było określenia możliwości zwiększenia w nim zawartości kwasu undekanowego, a tym samym określenie możliwości zastąpienia nadtlenu wodoru tlenem w badanej reakcji utleniającego rozszczepienia podwójnego wiązania węgiel-węgiel do kwasów karboksylowych.

Dodatkowo, ze względu na złożony skład mieszaniny poreakcyjnej utleniania nadtlaniem wodoru, przeprowadzono badania etapu utleniania tlenem z wykorzystaniem czystego dodekano-1,2-diolu.

6.1. ETAP I Utlenianie nadtlaniem wodoru

6.1.1. Wpływ ilości i stężenia nadtlenu wodoru

Przeprowadzono badania reakcji utleniania DDC z użyciem różnych ilości nadtlenu wodoru w stosunku do surowca. Zgodnie ze stechiometrią, w reakcji utleniania DDC do diolu uczestniczy 1 równoważnik molowy (equiv.) H_2O_2 , a do kwasu undekanowego 4 equiv. W reakcji zastosowano układ katalityczny złożony z kwasu wolframowego oraz PTC wobec dodatku kwasu fosforowego. Kwas wolframowy tworzy z nadtlaniem wodoru aktywne peroksokompleksy, katalizujące procesy utleniania. Kwas fosforowy obniża pH środowiska reakcji, bierze udział w powstawaniu *in situ* heteropolikwasów fosforowo-wolframowych, zwiększa moc utleniacza i pełni rolę katalizatora hydrolizy pośrednio powstających epoksydów do dioli. PTC wybranym do badań był Luviquat MONO CP AT1, który jest 30% wodnym roztworem diwodorofosforanu heksadecylo(2-hydroksyetylo)dimetyloamoniowego. Długi łańcuch węglowodorowy zapewnia dobrą mieszalność z substancjami niepolarnymi, a grupa hydroksyetylowa oraz czwartorzędowy atom azotu umożliwiają dobrą mieszalność z wodą. Katalizator ten umożliwia przeniesienie aktywnego kompleksu wolframowego do fazy organicznej [110].

Zbadano zależność pomiędzy konwersją DDC i wydajnością oznaczanych produktów a ilością i stężeniem nadtlenu wodoru. Stosunek DDC do H_2O_2 wynosił od 1:1 do 1:4, a stężenie nadtlenu wodoru 7%, 15%, 30% oraz 50%. Warunki reakcji i ilość katalizatorów dobrano w oparciu o wyniki wcześniejszych badań dotyczących

rozszczeplenia olefin do kwasów karboksylowych [91]. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Wpływ ilości i stężenia H₂O₂ na reakcję utleniania 1-dodekenu

Lp.	Equiv. H ₂ O ₂	H ₂ O ₂ , %	Konwersja DDC, %	Dodekano- 1,2-diol	Wydajność, %		Kwas undekanowy
					Epoksydodekan	Undekanal	
1	1	50	70,6	19,4	12,6	4,3	0,2
2	2		95,4	14,9	1,8	2,8	20,8
3	3		98,6	7,8	1,2	0,5	52,7
4	4		99,5	5,8	1,1	2,6	87,3
5	1	30	73,6	13,5	15,1	4,2	1,5
6	2		97,5	11,5	2,0	2,1	19,6
7	3		99,2	5,4	1,4	1,6	50,9
8	4		98,9	4,8	1,2	0,5	83,0
9	1	15	70,8	12,5	28,3	3,4	2,7
10	2		97,5	16,3	16,4	6,3	16,5
11	3		98,8	15,7	9,6	4,5	38,4
12	4		98,9	13,9	5,9	1,6	49,7
13	1	7	71,0	8,6	38,8	3,9	4,6
14	2		93,7	9,5	45,7	5,4	9,9
15	3		94,8	9,7	45,9	3,9	16,5
16	4		94,6	4,9	57,4	4,9	15,8

DDC 20 mmol (3,36 g), Luviquat 2,5% mol, H₂WO₄ 3,0% mol, H₃PO₄ 1,0% mol, 85°C, 3 h, 1200 obr./min

Stwierdzono, że w badanych warunkach zastosowanie 1 equiv. H₂O₂ o stężeniu z zakresu 7 – 50% zapewnia około 70% konwersję dodekenu. Zwiększenie ilości H₂O₂ do 2 equiv. wpływa na wzrost konwersji do około 94 – 98%.

Zaobserwowano wpływ stężenia czynnika utleniającego na wydajność poszczególnych produktów. Zastosowanie 2 equiv. H₂O₂ o stężeniu 30 lub 50% zapewnia stosunkowo wysoką wydajność diolu oraz kwasu przy niskim stężeniu epoksydu w mieszaninie poreakcyjnej, podczas gdy niższe stężenia H₂O₂ zapewniają wyższą wydajność epoksydu. Najwyższe stężenie epoksydu uzyskano stosując 7% H₂O₂, co może być spowodowane dużym rozcieńczeniem mieszaniny, w tym H₃PO₄, a przez to spowolnieniem procesu hydrolizy.

Niska zawartość aldehydu w produktach, niezależnie od ilości i stężenia H₂O₂, wynika z jego dużej podatności na utlenianie do kwasów. Zgodnie z oczekiwaniami

obserwowano wzrost wydajności kwasu undekanowego wraz ze wzrostem ilości i stężenia nadtlenu wodoru.

Stwierdzono, że produkty reakcji zawierają znaczne ilości innych nieoznaczonych substancji, szczególnie przy mniejszych ilościach H_2O_2 . Z jednej strony mogą to być produkty pośrednie powstające w kolejnych etapach utleniania diolu do kwasu, jak i estry kwasu undekanowego i diolu. Przeprowadzone badania wskazują, że w celu uzyskania wysokiej konwersji DDC w badanej reakcji korzystne jest zastosowanie 2 equiv. nadtlenu wodoru o stężeniu 15-50%

6.1.2. Wpływ ilości katalizatorów

Przeprowadzono badania wpływu ilości kwasu wolframowego i Luviquatu na reakcję utleniania dodekenu z użyciem 2 equiv. 50% nadtlenu wodoru. Wyniki przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Wpływ ilości katalizatorów na reakcję utleniania 1-dodekenu nadtlakiem wodoru

Lp	H_2WO_4 , % mol	Luviquat, % mol	Konwersja DDC, %	Dodekano- 1,2-diol	Wydajność [%]		
					Epoksydodekan	Undekanal	Kwas undekanowy
1	1,5	2,5	97,8%	16,8%	24,4%	11,5%	11,3%
2	3,0	2,5	95,4%	14,9%	1,8%	2,8%	20,8%
3	6,0	2,5	98,2%	9,9%	1,8%	0,7%	14,2%
4	3,0	-	33,8%	10,7%	18,8%	8,5%	1,3%
5	3,0	5,0	96,3%	40,4%	7,9%	3,6%	21,2%

DDC 20 mmol (3,36 g), 50% H_2O_2 2 equiv., H_3PO_4 1,0% mol, 85°C, 3 h, 1200 obr./min

Otrzymane wyniki potwierdziły kluczową rolę katalizatora PTC w badanej reakcji. Zastosowanie katalizatora PTC w ilości 2,5% mol zapewniło wysoką konwersję surowca (ok. 98%), natomiast bez dodatku Luviquatu reakcja utleniania DDC zachodziła ze znacznie mniejszą szybkością i około 3 krotnie niższą konwersją. Zwiększenie ilości Luviquatu z 2,5% do 5,0%, pozwala zwiększyć selektywność reakcji w kierunku diolu.

Zastosowanie 1,5% mol H_2WO_4 zapewniło wysoką konwersję surowca, jednak w tych warunkach powstający epoksyd nie uległ hydrolizie po 3 h reakcji. W związku z tym stwierdzono, że proces korzystnie jest prowadzić wobec 3% mol kwasu wolframowego oraz 2,5% mol katalizatora PT.

6.1.3. Wpływ dodatku H_3PO_4

Reakcje utleniania z wykorzystaniem H_2O_2 korzystnie jest prowadzić w środowisku kwaśnym, ze względu na zwiększoną stabilność nadtlenu. Dodatkowo obecność kwasu katalizuje hydrolizę pośrednio powstających epoksydów do dioli. W pracy określono wpływ dodatku H_3PO_4 , w zakresie 0 – 5% mol, na reakcję utleniania dodekenu nadtlaniem wodoru a uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 5.

Tabela 5. Wpływ ilości H_3PO_4 na reakcję utleniania 1-dodekenu nadtlaniem wodoru

Lp.	H_3PO_4 , % mol	Konwersja DDC, %	Dodekano- 1,2-diol	Wydajność [%]		
				Epoksydodekan	Undekanal	Kwas undekanowy
1	-	93,1%	12,4%	2,1%	4,5%	25,4%
2	1,0	95,4%	14,9%	1,8%	2,8%	20,8%
3	2,5	98,3%	13,2%	1,8%	1,1%	18,4%
4	5,0	98,6%	14,7%	1,9%	1,0%	17,7%

DDC 20 mmol (3,36 g), 50% H_2O_2 2 equiv., Luviquat 2,5% mol, H_2WO_4 3,0% mol, 85°C, 3 h, 1200 obr./min

Zaobserwowano niewielki, korzystny wpływ dodatku kwasu fosforowego na konwersję surowca, a także hydrolizę epoksydów do dioli. W badaniach stosowano dodatek kwasu w ilości co najmniej 1,0% mol.

6.2. ETAP II Utlenianie tlenem

Przeprowadzono badania procesu dwuetapowego utleniania dodek-1-enu obejmującego: utlenianie nadtlaniem wodoru, a następnie tlenem pod zwiększonym ciśnieniem. W celu uzyskania surowca do badań przeprowadzono I etap reakcji utleniania stosując 100 g DDC, układ katalityczny złożony z H_2WO_4 oraz Luviquatu, dodatek H_3PO_4 oraz 2 equiv. H_2O_2 o stężeniu 50%. Produkt tej reakcji (tabela 6, Lp. 1) bez oczyszczania utleniano następnie tlenem w 100°C pod ciśnieniem 1 MPa. Wstępne próby utleniania CHD tlenem wykonano wobec związków metali przejściowych, takich jak kobalt, wanad i ruten, a także wobec azotynów alkilowych (IPN – azotyn izopropylu, TBN – azotyn *tert*-butylu) stanowiące źródło rodników $NO\cdot$, które są inicjatorem procesu

utleniania. Po zakończeniu procesu oznaczono skład produktów, który przedstawiono w tabeli 6.

Tabela 6. Utlenianie 1-dodekenu nadtlakiem wodoru oraz tlenem

Lp.	Katalizator				Wydajność,%				
	% mol		% mol	Konwersja DDC,%	Dodekano-1,2-diol	Epoksyd odekan	Undekanal	Kwas undekanowy	
1*	Surowiec (Produkt etapu I)				95,4	14,9	2,8	1,8	14,9
2	VO(acac) ₂	1	-	-	98,6	1,3	1,0	3,0	37,0
3	VO(acac) ₂	1	NHPI	3	99,5	1,4	0,1	0,4	55,8
4	RuCl ₃	1	-	-	97,0	31,4	0,3	13,1	63,9
5	-		IPN	80	99,8	22,9	1,2	0,3	45,6
6	-		TBN	80	99,7	30,3	1,2	0,4	43,9

***utlenianie DDC nadtlakiem wodoru (produkt etapu I)**

I etap: DDC 100 g, 2 equiv. H₂O₂ 50%, Luviquat 2,5% mol, H₂WO₄ 3,0% mol, H₃PO₄ 1,0% mol, 85°C, 3 h, 1200 obr./min;

II etap: produkt etapu I DDC 12 g, 3 h, 1000 obr/min, 100°C, 1 MPa

Stwierdzono, że w trakcie procesu wobec wybranych katalizatorów konieczne było uzupełnianie reaktora ciśnieniowego świeżym tlenem do zadanego ciśnienia, co wskazywało na zachodzenie procesu utleniania. Obserwowano nieznaczny wzrost konwersji DDC, który był obecny w nieznacznej ilości w produkcie utleniania z I etapu, wobec wszystkich zastosowanych układów katalitycznych. Ponadto, mieszaniny poreakcyjne zawierały więcej kwasu undekanowego w stosunku do produktu utleniania etapu I.

Spośród katalizatorów metalicznych, najwyższe zawartości aldehydu i kwasu obserwowano dla RuCl₃. Obserwowana wyższa zawartość alkoholu w mieszaninie poreakcyjnej dla tego katalizatora może być spowodowana ograniczeniem ubocznej reakcji estryfikacji diolu i kwasu undekanowego. Dodatkowo wykazano, że w reakcji utleniania tlenem (II etap) dodatek NHPI wraz z VO(acac)₂ wpływał na zwiększenie wydajności kwasu undekanowego.

Obiecujące wyniki uzyskano wobec organokatalizatorów TBN i IPN. Wydajności kwasu undekanowego są wówczas wyższe niż wobec VO(acac)₂, a brak w tych reakcjach katalizatora metalicznego ogranicza możliwość zanieczyszczenia produktu metalami.

Uzyskane wyniki wskazują więc na możliwość zwiększenia zawartości kwasów karboksylowych na drodze utleniania tlenem. Podczas tego procesu zachodzi zarówno

rozszczerzenie dodekano-1,2-diolu i jego dalsze utlenianie jak i hydroliza nieprzereagowanego epoksydu i powstawanie kolejnych porcji diolu. Ze względu na złożony przebieg procesu i skład mieszaniny poreakcyjnej po potwierdzeniu możliwości utleniania za pomocą tlenu, w celu potwierdzenia możliwości rozszczepienia wiązania węgiel-węgiel zastosowano czysty dodekano-1,2-diol, który jest głównym produktem powstającym w etapie utleniania DDC za pomocą H_2O_2 .

6.2.1. Utlenianie dodekano-1,2-diolu tlenem

Przeprowadzono badania procesu utleniania czystego dodekano-1,2-diolu, za pomocą tlenu. Jako katalizatory wykorzystano związki metali przejściowych, takie jak $Co(acac)_2$, V_2O_5 , $VO(acac)_2$ a także NHPI oraz ich kombinacje. Sprawdzono również wpływ układów zawierających H_2WO_4 , który jako katalizator I etapu może być obecny w mieszaninie, więc istotnym było sprawdzenie jego wpływu na przebieg procesu. Proces prowadzono w autoklawie, pod zwiększonym ciśnieniem tlenu. Wyniki przedstawiono w tabeli 7.

Tabela 7. Utlenianie czystego dodekano-1,2-diolu tlenem

Lp.	Kat. 1	Ilość, % mol	Kat. 2	Ilość, % mol	Kat. 3	Ilość, % mol	Zużycie tlenu, mmol	Konw. DDD,%	Wydajność kwasu,%	LK	LZ	LE
1	$VO(acac)_2$	0,2	-	-	-	-	1,0	-	-	-	-	-
2	$VO(acac)_2$	1	-	-	-	-	19,4	99	42	24,1	35,9	11,85
3	$VO(acac)_2$	1	H_2WO_4	2	-	-	20,8	99	39	22,2	26,3	4,10
4	$VO(acac)_2$	1	H_2WO_4	2	NHPI	3	24,6	100	43	23,8	25,5	1,69
5	$VO(acac)_2$	1	-	-	NHPI	3	25	99	42	27,9	32,6	4,68
6	V_2O_5	1	-	-	NHPI	3	22,8	99	74	32,1	31,4	0,00
7	V_2O_5	1	-	-	-	-	0,6	-	-	-	-	-
8	-	-	-	-	NHPI	3	23,6	99	72	36,5	40,6	4,15
9	-	-	H_2WO_4	2	NHPI	3	16,6	99	62	24,0	25,5	1,52
10	-	-	H_2WO_4	2	-	-	0	-	-	-	-	-
11	$Co(acac)_2$	1	-	-	NHPI	3	16,2	99	99	33,5	29,6	0,00
12	$Co(acac)_2$	1	-	-	-	-	3,0	-	-	-	-	-
13	$VO(acac)_2$	1	-	-	HNO_3	80	6,6	99	16	13,3	29,8	16,44

Dodekano-1,2-diol 20 mmol (4,0g), benzonitryl 20 ml, 3 h, 1200 obr/min, 120°C, tlen 1 MPa

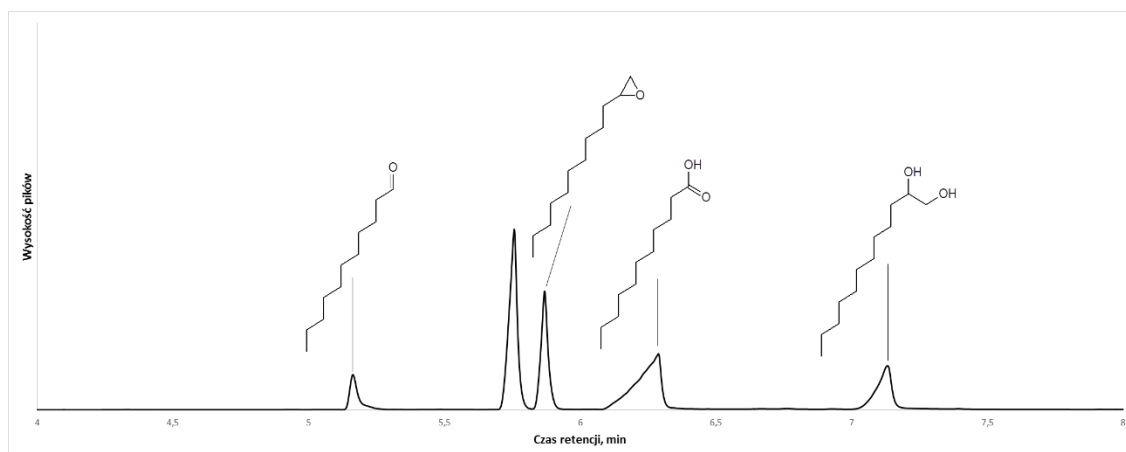
Konwersja DDD oznaczona za pomocą GC (rysunek 10) dla każdego aktywnego układu katalitycznego wyniosła powyżej 99%. Ze względu na obecność estrów, oznaczenie konwersji DDD, który jest jedynym alkoholem w układzie, tylko w reakcji utleniania jest praktycznie niemożliwe, gdyż zgodnie z mechanizmem reakcji, gdy utlenianiu ulega najpierw jedna z grup hydroksylowych, druga nadal może ulegać estryfikacji. Reakcja estryfikacji może zachodzić ze względu na obecność kwasów undekanowego oraz mrówkowego, który jest produktem utleniania aldehydu powstałego po rozszczepieniu podwójnego wiązania C-C przy węglu α . Powoduje to również obserwowanie niższej zawartości kwasu undekanowego niż wynikająca z oznaczenia LK.

Stwierdzono, że katalizator $\text{VO}(\text{acac})_2$ z dodatkiem jak i bez dodatku NHPI wykazuje wysoką aktywność w badanym procesie i zapewnia konwersję DDD na poziomie powyżej 99%. Zmniejszenie ilości $\text{VO}(\text{acac})_2$ spowodowało drastyczny spadek konwersji. W układach zawierających NHPI obserwowano wyższą konwersję tlenu a także wyższe LK i LZ przy jednoczesnym braku estrów w mieszaninie poreakcyjnej co świadczy o pełnym przereagowaniu DDD w reakcji utleniania.

Katalizatory $\text{Co}(\text{acac})_2$ oraz V_2O_5 nie wykazują aktywności w procesie, jednak dodatek NHPI do tych układów pozwolił uzyskać bardzo wysokie wydajności kwasu (odpowiednio 74 i 99%) przy pełnym przereagowaniu DDD na co wskazuje brak estrów w mieszaninie poreakcyjnej.

Dodatek H_2WO_4 nie wpływa w sposób znaczący na przebieg procesu przez co nie ma konieczności jego usuwania z produktu etapu I. Niewielki, negatywny wpływ obserwowano w układzie $\text{H}_2\text{WO}_4/\text{NHPI}$.

Zastosowanie HNO_3 daje obiecujące wyniki ze względu na wysoką konwersję surowca, jednak obecność HNO_3 znacznie intensyfikuje reakcje estryfikacji. Ponadto obserwuje się niską konwersję tlenu, co sugerowałoby, że DDD w tym procesie utlenia się również kwasem azotowym. Aby tego uniknąć należałoby zmniejszyć ilość kwasu azotowego. Zgodnie ze stechiometrią w reakcji utleniania DDD do kwasu weźmie udział 1 mol tlenu na 1 mol produktu. Większe zużycie tlenu świadczy o przebiegu reakcji ubocznych.



Rysunek 10. Analiza GC-MS produktów utleniania dodekenu i dodekano-1,2-diolu

7. Utlenianie długołańcuchowych α -olefin C30+

Przeprowadzono badania nad utleniającym rozszczepieniem długołańcuchowych olefin metodą dwuetapową z wykorzystaniem nadtlenu wodoru oraz tlenu. Założono, że olefiny długołańcuchowe o liniowej budowie powinny wykazywać reaktywność zbliżoną do olefin o krótszych łańcuchach, takich jak dodeken.

Jako surowiec do badań wybrano terminalne olefiny C30+ firmy Chevron Phillips, o nazwie handlowej AlphaPlus® C30+, jako dostępną w przemyśle frakcję o dość niskiej wartości stosowanej obecnie głównie jako dodatek do smarów.

Jest to mieszanina długołańcuchowych olefin terminalnych posiadających ponad 30 atomów węgla. Według producenta zawiera 71,4% liniowych α -olefin oraz 24,7% mas. rozgałęzionych olefin [113].

Wyznaczona lepkość C30+ wynosi $3,7 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ (w 120°C), a temperatura topnienia mieści się w zakresie $59,6 - 69,6^\circ\text{C}$. Analiza GC-MS wykazała, że olefiny C30+ są mieszaniną olefin zawierającą parzystą liczbę atomów węgla (głównie od C28 do C42) (rysunek 15, rozdział 7.5). W oparciu o pola powierzchni pików stwierdzono, że ilość odpowiednich węglowodorów w surowcu wzrasta w następującej kolejności: $\text{C30} > \text{C32} > \text{C28} > \text{C34} > \text{C36} > \text{C38} > \text{C40} > \text{C42}$. Zawartość wiązań podwójnych w olefinach C30 + obliczona na bazie widm ^1H NMR wynosi $2,030 \text{ mmol C} = \text{C/g}$ (co odpowiada teoretycznej liczbie bromowej $32,44 \text{ g Br}_2/100 \text{ g}$)

Wartość handlową tej frakcji można zdecydowanie podnieść poprzez zmianę właściwości i w konsekwencji rozszerzenie zastosowań. Wprowadzenie w procesie utleniania do niepolarnego surowca olefin C30+, grup karboksylowych i estrowych nadaje mu hydrofilowy charakter (i wysoką liczbę kwasową co jest pożądaną cechą w przypadku wosków polarnych), dzięki któremu może on znaleźć zastosowanie do otrzymywania stabilnych emulsji wodnych.

Ze względu na fakt, że surowiec składa się ze związków o różnej długości łańcucha węglowego (od C28 do C42), skład mieszaniny poreakcyjnej jest bardzo złożony. Właściwości produktów uniemożliwiają ich ilościową analizę za pomocą GC, więc za miarę postępu reakcji przyjęto ilości kwasów i estrów w mieszaninie poreakcyjnej – czyli odpowiednio: liczbę kwasową (LK) i zmydlania (LZ) oraz estrową (LE, którą wyznaczano jako różnicę pomiędzy LK i LZ).

7.1. ETAP I Utlenianie nadtlenkiem wodoru

Przeprowadzono badania reakcji utleniania olefin C30+ nadtlenkiem wodoru. Określono wpływ ilości i stężenia H₂O₂, ilości katalizatorów, czasu reakcji oraz dodatku kwasu mineralnego na konwersję wiązań podwójnych oraz zawartość grup karboksylowych i estrowych (do oznaczenia których wykorzystano LK i LZ) w produkcie oraz jego lepkość. Zastosowano nadtlenek wodoru o stężeniu 30 lub 50% oraz układ złożony z kwasu wolframowego i katalizatora PT (Luviquat) wobec dodatku kwasu siarkowego lub fosforowego. We wcześniejszych pracach wykazano wysoką aktywność tego układu w reakcji utleniającego rozszczepienia α -olefin C30+ do kwasów karboksylowych nadtlenkiem wodoru [91]. Reakcję prowadzono bez dodatku rozpuszczalnika lub wobec rozpuszczalnika organicznego (metylocykloheksan, heksan, cykloheksan, toluen). Dodatek rozpuszczalnika zmniejsza lepkość mieszaniny ułatwiając prowadzenie procesu, poprawiając efektywność wymiany ciepła, a przez to również bezpieczeństwo procesowe.

7.1.1. Wpływ ilości i stężenia nadtlenu wodoru

Przeprowadzono badania wpływu ilości czynnika utleniającego (H_2O_2) na proces utleniania olefin C30+. W tabeli 8 przedstawiono konwersję surowca obliczoną na podstawie zmiany zawartości wiązań podwójnych C=C oznaczonych metodą ^1H NMR, liczbę kwasową, zmydlania i estrową oraz lepkość produktu.

Tabela 8. Wpływ ilości i stężenia H_2O_2 na utlenianie olefin C30+

Lp.	H_2O_2 Equiv.	H_2O_2 , %	LK, mg KOH/g	LZ, mg KOH/g	LE, mg KOH/g	Zawartość C=C, mmol/g	Konw. C=C, %	Lepkość, 120°C mPa·s
1	1	50	16	22	6	0,782	61	9,7
2	2	50	21	33	13	0,217	89	13,4
3	3	50	25	45	20	0,058	97	10,2
4	4	50	37	57	20	0,033	98	13,4
5 ^a	1	50	12	15	3	0,782	61	7,1
6 ^a	2	50	20	41	21	0,195	90	14,9
7 ^a	3	50	25	44	19	0,095	95	13,9
8 ^a	4	50	33	49	16	0,080	96	14,2
9 ^a	1	30	10	21	11	0,656	68	9,1
10 ^a	2	30	15	26	11	0,332	84	11,7
11 ^a	3	30	25	43	18	0,108	95	13,4
12 ^a	4	30	18	31	13	0,207	90	7,6

AlphaPlus C30+ 40 g, H_2O_2 50 lub 30%, H_2WO_4 3%, Luviquat 5%, H_2SO_4 0.5M 0.1 ml, 85°C, 10h, 400 obr./min, a H_2WO_4 1.5% (0,6 g), Luviquat 2.5% (1,0 g)

Stwierdzono, że wraz ze zwiększeniem ilości nadtlenu wodoru z 1 do 4 równoważników molowych (1 equiv. – 1 g 50% H_2O_2 na 10 g AlphaPlus C30+) zmniejszała się liczba wiązań podwójnych w produktach (od 2,033 do nawet 0,033 mmol/g). Zgodnie ze stechiometrią reakcji, 1 equiv. H_2O_2 jest wystarczający do epoksydacji wiązania podwójnego węgiel-węgiel, jednakże użycie 1 equiv. 30%, jak i 50% H_2O_2 skutkowało niepełną konwersją wiązań C=C w zastosowanych warunkach. Spowodowane jest to możliwością przereagowania nadtlenu wodoru w reakcjach następczego utleniania pośrednio powstających dioli do kwasów karboksylowych, które obserwowano w produktach, wraz z ich estrami. Z danych literaturowych [91] wynika również, że w zastosowanych warunkach częściowy rozkład H_2O_2 jest nieunikniony. Dobrany układ reakcyjny wykazuje niewielki wpływ na przyspieszenie rozkładu nadtlenu. Ze względu na fakt tworzenia trudnej do rozdzielenia emulsji fazy wodnej

i organicznej, oznaczenie zawartości H_2O_2 w mieszaninie poreakcyjnej nie było możliwe. Dwukrotny wzrost ilości H_2O_2 (do 2 equiv) znacząco zwiększył konwersję wiązań $\text{C}=\text{C}$ odpowiednio do około 90% i 84% dla 50 i 30% H_2O_2 (tabela 8, lp. 2, 6). W przypadku 50% H_2O_2 , dalsze zwiększanie ilości utleniacza w niewielkim stopniu wpływało na konwersję wiązań podwójnych. Zastosowanie 30% H_2O_2 jest tańsze, bezpieczniejsze i zapewniło tylko nieznacznie niższą konwersję wiązań $\text{C}=\text{C}$. Równocześnie wiąże się jednak z wprowadzeniem większego balastu wody do układu.

Zgodnie z oczekiwaniami, udział reakcji następczego utleniania dioli, a wraz z nim zawartość kwasów karboksylowych i odpowiednich estrów w produktach reakcji wzrastała wraz z ilością nadtlenu wodoru. Zaobserwowano również, że lepkość produktu wzrasta (3 mPas·s w surowcu) wraz z ilością H_2O_2 przy zastosowaniu 1 lub 2 equiv. H_2O_2 . Dalsze zwiększanie ilości czynnika utleniającego już tylko nieznacznie wpływa na zmianę lepkości. Parametr ten, niski w surowcu ze względu na obecność wyłącznie liniowych łańcuchów węglowych, wzrasta wraz z ilością wprowadzonych grup karboksylowych i estrowych.

W oparciu o uzyskane wyniki stwierdzono, że korzystnie jest prowadzić pierwszy etap reakcji za pomocą 2 lub 3 equiv H_2O_2 (odpowiednio dla stężeń 50 i 30%) ze względu na wysoką konwersję wiązań podwójnych (90 - 95%).

7.1.2. Wpływ ilości katalizatorów

Przeprowadzono badania wpływu ilości kwasu wolframowego (0,75 - 3,0%) oraz Luviquatu (0,75 – 5%) na proces utleniania olefin C30+ z zastosowaniem 3 equiv 50% H₂O₂. W tabeli 9 przedstawiono konwersję surowca obliczoną na podstawie zmiany zawartości wiązań podwójnych C=C, liczbę kwasową, zmydlania i estrową oraz lepkość produktu.

Tabela 9. Wpływ ilości katalizatorów na utlenianie olefin C30+ nadtlaniem wodoru

Lp.	Luviquat, %	H ₂ WO ₄ , %	LK, mg KOH/g	LZ, mg KOH/g	LE, mg KOH/g	Zawartość C=C, mmol/g	Konw. C=C, %	Lepkość, 120°C, mPa·s
1	-	-	5	11	6	1,816	11	3,5
2	-	1,5	4	8	4	0,879	57	7,1
3	2,5	-	9	25	16	1,344	34	4,9
4	0,75	1,5	16	26	10	0,236	88	4,9
5	1,5	1,5	18	38	20	0,121	94	3,9
6	2,5	1,5	25	44	19	0,095	95	13,9
7	5,0	1,5	26	40	14	0,05	98	10,0
8	2,5	0,75	21	42	21	0,227	89	6,6
9	5,0	3,0	25	45	20	0,058	97	10,2

AlphaPlus C30+ 40 g, 3 equiv. H₂O₂ 50%, H₂SO₄ 0.5M 0.1 ml, 85°C, 10 h, 400 obr./min

Z badań wynika, że dla uzyskania niskiej zawartości wiązań podwójnych korzystne jest zastosowanie kombinacji H₂WO₄ i Luviquatu (lp. 4 - 9). Zwiększenie zawartości Luviquatu i H₂WO₄ w badanym zakresie wpływa na wzrost konwersji wiązań podwójnych i równocześnie zawartości kwasów w produktach. To z kolei spowodowało zwiększenie lepkości produktu. Uzyskane wyniki wskazują, że wysoką konwersję i stopień utlenienia zapewnia zastosowanie kwasu wolframowego w ilości 1,5% i Luviquatu w ilości 2,5%, jednak zmniejszenie ilości kwasu wolframowego do 0,75% może być uzasadnione pomimo niższej konwersji ze względu na ograniczenie ilości wolframu w produkcie reakcji i korzystny wpływ na bilans ekonomiczny procesu.

7.1.3. Wpływ dodatku H_3PO_4 i H_2SO_4

Przeprowadzono badania dodatku kwasu siarkowego i fosforowego na proces utleniania olefin C30+ z zastosowaniem 2 equiv 50% H_2O_2 . W tabeli 10 przedstawiono konwersję surowca, liczbę kwasową, zmydlania i estrową oraz lepkość produktu.

Tabela 10. Wpływ ilości kwasu mineralnego na utlenianie olefin C30+ nadtlaniem wodoru

Lp.	Kwas 0.5M, %	LK, mg KOH/g	LZ, mg KOH/g	LE, mg KOH/g	Zawartość C=C, mmol/g	Konw. C=C, %	Lepkość 120°C, mPa·s
1 ^a	-	15	27	12	0,205	90	8,5
2 ^a	1,0	18	39	21	0,195	90	14,9
3 ^a	10	10	28	18	0,237	88	8,5
4 ^b	1,0	22	39	17	0,233	89	12,6
5 ^b	10	17	32	15	0,229	89	15,6

AlphaPlus C30+ 40 g, 2 equiv. of H_2O_2 50%, H_2WO_4 1.5%, Luviquat 2.5%, 85°C, 10 h, 400 obr./min,
a) H_2SO_4 , b) H_3PO_4

Stwierdzono, że dodatek H_2SO_4 lub H_3PO_4 do badanego układu nie wpłynął istotnie na konwersję wiązań podwójnych, ale spowodował wzrost LK i LZ produktów. Jest to prawdopodobnie efekt wpływu tych kwasów na hydrolizę powstającego pierwotnie epoksydu do diolu, który następnie ulegał utlenianiu i estryfikacji. Zgodnie z literaturą [107] użycie H_3PO_4 jest korzystniejsze ze względu na fakt, iż jony PO_4^{3-} stanowią ligandy katalizatora, peroksowolframanu, który ponadto jest stabilniejszy w środowisku kwaśnym. Ponadto jak podaje Khenkin i in. [187] reakcje rozszczepienia przebiegają z deficytem protonów, w związku z czym konieczne jest utrzymanie kwaśnego środowiska reakcji. W dalszych badaniach stosowano dodatek 1% kwasu mineralnego.

7.1.4. Wpływ dodatku i rodzaju rozpuszczalnika

Zbadano wpływ dodatku rozpuszczalnika na przebieg reakcji. Zastosowano niepolarne, organiczne rozpuszczalniki, takie jak heksan, cykloheksan, metylocykloheksan oraz toluen, które dobrze mieszają się z surowcem i produktem. Dodatek rozpuszczalnika ułatwia prowadzenie procesu, ze względu na mniejszą lepkość mieszaniny i możliwość prowadzenia procesu poniżej temperatury topnienia surowca.

Reakcje prowadzono w 85°C, jedynie ze względu na niższą temperaturę wrzenia heksanu, reakcje w tym rozpuszczalniku prowadzono w 70°C.

Tabela 11. Wpływ rozpuszczalnika na utlenianie olefin C30+ nadtlenkiem wodoru

Lp.	H ₂ O ₂ equiv.	Rozpuszczalnik	temp, °C	LK, mg KOH/g	LZ, mg KOH/g	LE, mg KOH/g
1	1	metylocykloheksan	85	8	17	9
2	2			16	21	5
3	3			20	37	17
4	4			34	60	26
5	1	heksan	70	13	16	3
6	2			18	30	12
7	3			20	38	18
8	4			34	55	21
9	1	cykloheksan	85	12	22	10
10	2			15	30	16
11	3			25	58	34
12	4			35	55	21
13	1	toluen	85	13	25	12
14	2			17	33	16
15	3			15	37	22
16	4			27	49	22
17	1	-	85	16	22	6
18	2			21	33	13
19	3			25	45	20
20	4			37	57	20

AlphaPlus C30+ 40 g, H₂O₂ 50%, H₂WO₄ 3%, Luviquat 5%, H₂SO₄ 1%, 10 h, 300 obr./min, rozpuszczalnik 32g

Stwierdzono, że w badanych warunkach, po 10 h reakcji, LK i LZ były zbliżone w przypadku reakcji bez, jak i z dodatkiem rozpuszczalnika.

Zastosowanie rozpuszczalnika wydaje się korzystne zwłaszcza podczas podnoszenia skali procesu, ze względu na poprawę właściwości fizycznych mieszaniny, jak i ułatwienie odbioru ciepła co ma ogromny wpływ na bezpieczeństwo procesu. Dobór rozpuszczalnika uzależniony będzie od jego dostępności i ceny oraz kosztów separacji i oczyszczania. Korzystnym wydaje się zastosowanie rozpuszczalników o niższej temperaturze wrzenia (heksan - 68°C), ponieważ nie zaobserwowano istotnych różnic

w przebiegu reakcji utleniania w niższej temperaturze (graniczną wartością jest tu temperatura topnienia surowca), a wpłynęłoby to korzystnie na bilans ekonomiczny procesu obniżając ilość wykorzystywanego ciepła oraz ułatwiając wydzielanie rozpuszczalnika po reakcji. Rozpuszczalnik poprawia także bezpieczeństwo procesu poprzez zwiększenie pojemności cieplnej układu ułatwienie wymiany ciepła przez ścianę reaktora, a w konsekwencji mniejsze ryzyko przegrzania mieszaniny i niekontrolowanego przebiegu reakcji. Należy jednak mieć również na uwadze, że stosowane rozpuszczalniki to substancje lotne i palne, co stwarza ryzyko zagrożenia pożarem i wybuchem.

7.1.5. Wpływ czasu reakcji

Określono konwersję surowca oraz stopień utlenienia w zależności od czasu reakcji (w przedziale od 2 do 10 h). Badania przeprowadzono dla różnych ilości katalizatorów stosując 2 równoważniki molowe H_2O_2 . Wyniki przedstawiono w tabeli 12.

Tabela 12. Wpływ czasu reakcji na utlenianie olefin C30+ nadtlenkiem wodoru

Lp.	Luviquat, %	H ₂ WO ₄ , %	czas reakcji, h	LK, mg KOH/g	LZ, mg KOH/g	LE, mg KOH/g	Zawartość C=C, mmol/g	Konw. C=C, %	Lepkość 120°C, mPa·s
1	0,75	0,75	2	12	23	11	0,333	84	11,7
2	0,75	0,75	4	14	27	13	0,247	88	11,6
3	0,75	1,5	2	17	29	12	0,346	83	11,6
4	0,75	1,5	4	14	28	14	0,506	75	10,5
5	1,5	0,75	2	18	32	14	0,207	90	11,5
6	1,5	0,75	4	12	32	20	0,195	90	11,4
7	1,5	1,5	2	15	30	15	0,256	87	12,1
8	1,5	1,5	4	16	36	20	0,254	87	12,1
9	2,5	1,5	2	16	30	14	0,178	91	11,9
10	2,5	1,5	4	20	31	11	0,227	89	9,2
11	2,5	1,5	6	17	30	13	0,201	90	9,1
12	2,5	1,5	8	21	35	14	0,145	93	8,2
13	2,5	1,5	10	25	44	19	0,095	95	13,9

AlphaPlus C30+ 40 g, H₂O₂ 50% 2 equiv., H₂SO₄ 1%, 10 h, 300 obr./min,

Stwierdzono, że dla 2 equiv. H_2O_2 wysokie konwersje surowca uzyskano już po 2 h reakcji. Wydłużenie czasu do 10 h powoduje nieznaczny wzrost zawartości grup

karboksylowych i/lub estrowych. w zastosowanej temperaturze 85°C, limitowanej temperaturą topnienia surowca i produktu, reakcja przebiega z dużą szybkością. Podczas zwiększania skali procesu jej przebieg będzie można kontrolować poprzez szybkość dozowania nadtlenu wodoru. Czynnikiem limitującym będzie efektywność systemu odbioru ciepła reakcji.

7.1.6. Oczyszczanie produktów reakcji utleniania olefin C30+ nadtlakiem wodoru

Przeprowadzono badania procesu oczyszczania produktu reakcji utleniania olefin C30+ nadtlakiem wodoru, w celu przygotowania surowca do etapu utleniania za pomocą O₂. Po zakończeniu reakcji utleniania nadtlakiem wodoru (etap I), gorący stopiony półprodukt (90°C) mieszano z wodą destylowaną o tej samej temperaturze w stosunku 2:1 a następnie ochłodzono do temperatury pokojowej. Powstałą zawiesinę wodną poddawano filtracji i suszeniu w 90°C, otrzymując półprodukt stanowiący głównie mieszaninę wyższych kwasów karboksylowych oraz estrów tych kwasów z pośrednio powstającymi związkami z co najmniej jedną grupą hydroksylową. Dodatek wody ułatwia usunięcie mieszaniny z naczynia reakcyjnego oraz pozwala na wymycie produktów ubocznych – krótkołańcuchowych kwasów karboksylowych.

Proces suszenia należy prowadzić powyżej temperatury topnienia (około 85°C), ze względu na fakt iż produkt w formie wosku okłuduje znaczną część wody. Zwiększenie temperatury powyżej 100°C powoduje natomiast ciemnienie, przez co pogarsza się jakość produktu. Dla zwiększenia efektywności, proces suszenia korzystnie byłoby prowadzić pod zmniejszonym ciśnieniem, oraz z przepływem powietrza.

Podczas suszenia stopionego półproduktu katalizator wolframowy wypada w formie zielono-niebieskiego osadu. W podwyższonej temperaturze osad ten ulegał sedymentacji i był oddzielany od produktu reakcji. W badaniach utleniania DDD tlenem ustalono, że usuwanie wolframu nie jest konieczne przed etapem utleniania za pomocą O₂, jednak wysoka zawartość wolframu może być niepożądana w produkcie handlowym. Na zdjęciu (rysunek 11) przedstawiono produkt po procesie suszenia i sedymentacji katalizatora. Zawartość wolframu w produkcie po wydzielaniu oznaczono metodą ICP MS i wyniosła ona 0,072%. Podczas sedymentacji usuwane jest 98% wolframu obecnego w produkcie

(zawartość W dla 5% dodatku H_2WO_4 , z pominięciem procesu oczyszczania, wyniosłaby 3,679%).



Rysunek 11. Sedymentacja katalizatora wolframowego w mieszaninie poreakcyjnej

7.2. ETAP II Utlenianie tlenem

Przeprowadzono badania procesu utleniania tlenem oczyszczonego produktu I etapu otrzymanego na drodze reakcji olefin C_{30+} z nadtlenkiem wodoru, w celu zwiększenia zawartości grup karboksylowych i estrowych. Jest to możliwe na drodze rozszczepienia produktów pośrednich otrzymanych na drodze utleniania wiązania $\text{C}=\text{C}$ w olefinie C_{30+} , nadtlenkiem wodoru, analogicznie do DDC. Ze względu na obecność długiego łańcucha węglowego nie można wykluczyć utleniania w łańcuchu węglowym i wbudowywania grup hydroksylowych.

Surowce do badań II etapu (C_{30+}HP) otrzymano utleniając olefiny C_{30+} nadtlenkiem wodoru w skali 200 i 5000 g. W obydwu przypadkach zastosowano różne ilości katalizatorów i H_2O_2 , zmniejszając ilość reagentów podczas podnoszenia skali w celu lepszego odwzorowania warunków procesu przemysłowego. Ze względu na egzotermiczność reakcji, proces prowadzono w układzie półperiodycznym - nadtlenek dozowano za pomocą pompy, co skutkowało mniejszym, chwilowym stężeniem czynnika utleniającego a więc i wydzielaniem mniejszej ilości ciepła. Po reakcji oczyszczano produkty według procedury opisanej w punkcie 7.1.6, a ich charakterystykę przedstawiono w tabeli 13:

Tabela 13. Właściwości produktów utleniania Alphaplus C30+za pomocą H₂O₂ (C30+HP) stosowanych w etapie II

Lp.	Produkt	LK, mg KOH/g	LZ, mg KOH/g	LE, mg KOH/g	C=C, mmol/g	Konw. C=C,%	Lepkość dynamiczna 120°C, mPa·s
1	C30+HP 01	31,0	38,2	19	0,030	99	13,1
2	C30+HP 02	19,7	29,5	9,8	0,228	89	7,6

C30+HP 01: AlphaPlus C30+ 200 g, H₂O₂ 50% 3 equiv., H₂WO₄ 3.0%, Luviquat 5.0%, H₂SO₄ 1%, 85°C, 10 h, 400 obr./min

C30+HP 02: AlphaPlus C30+ 2500 g, H₂O₂ 50% 2 equiv., H₂WO₄ 0,75%, Luviquat 1,5%, H₃PO₄ 1%; 0,5 ml, 85°C, 2 h, 900 obr./min,

W przypadku utleniania w skali 2500 g (C30+ HP02) otrzymane produkty różniły się właściwościami od produktów otrzymanych w mniejszej skali. Jest to spowodowane łagodniejszymi warunkami procesu (mniejsza ilość katalizatora) oraz mniejszą ilością H₂O₂ (2 equiv.).

Badanie reakcji utleniania tlenem (II etap) prowadzono w reaktorze ciśnieniowym wykonanym z Hastelloy zaopatrzonym w szybkoobrotowe mieszadło. Zbadano wpływ rodzaju katalizatora, temperatury oraz ciśnienia i przepływu czynnika utleniającego.

7.2.1. Wpływ rodzaju katalizatora

Określono wpływ $\text{Co}(\text{acac})_2$, $\text{VO}(\text{acac})_2$ oraz NHPI jako katalizatorów na badany proces utleniania C30+HP tlenem. Układy katalityczne wybrano na podstawie badań procesu utleniania DDD tlenem. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 14.

Tabela 14. Wpływ rodzaju katalizatora na proces utleniania C30+HP tlenem

Lp.	$\text{Co}(\text{acac})_2$, %	$\text{VO}(\text{acac})_2$, %	NHPI, %	LK, mgKOH/g	LZ, mgKOH/g	LE mgKOH/g
1	-	-	-	21,0	21,0	0
2	-	-	1	34,0	56,0	22,0
3	-	0,1	-	63,6	88,8	25,3
4	-	0,1	1	56,6	75,7	19,2
5	-	0,1	0,5	52,3	132,9	80,6
6	0,1	-	-	82,1	155,8	73,7
7	0,1	-	1	59,8	122,0	62,2
8	0,1	-	0,5	62,3	106,3	44,1
9	-	1	-	59,6	114,8	55,2
10*	-	0,1	-	71,3	129,9	58,6

C30+HP02 (LK=19,7 LZ=29,5) 15 g, 100°C, 0.5 MPa O_2 , 5 h, 1000 obr./min

***Katalizator: V_2O_5**

Stwierdzono, że w badanym procesie, bez dodatku katalizatora nie następował wzrost stopnia utlenienia do kwasów i estrów. Obserwowano natomiast niewielki spadek LK i LZ, co może wskazywać na termiczną degradację surowca do krótkołańcuchowych produktów obserwowanych chromatogramie (rysunek 19, rozdział 7.5) oraz CO_2 .

Oczekiwany wzrost zawartości kwasów i estrów obserwowano wobec zastosowanych katalizatorów metalicznych i niemetalicznych. W procesie bezkatalitycznym otrzymano LZ=21,0, zastosowanie NHPI pozwoliło uzyskać LZ=56,0, a $\text{Co}(\text{acac})_2$ podnieść wartość LZ do 155,8. Tak wysokie LZ świadczy o przebiegu reakcji utleniania wewnątrz łańcucha węglowego, gdyż po osiągnięciu całkowitego rozszczepienia wiązania w pozycji α i utlenieniu produktów pośrednich do kwasów wartość LZ wyniosłaby maksymalnie 118 (81 mmol grup karboksylowych). W produkcie, pomimo przemywania wodą po procesie, może być również obecny kwas mrówkowy, który jest produktem utleniania produktów pośrednich.

Zastosowanie $\text{VO}(\text{acac})_2$ również zapewnia wzrost LK i LZ względem procesu bezkatalitycznego, jednak efekt ten jest znacznie niższy niż w przypadku zastosowania soli kobaltu. Zastosowanie NHPI w ilości 1% pozwalało na wzrost LZ do 56,0 (względem procesu bezkatalitycznego – 21,0) a dodatek $\text{VO}(\text{acac})_2$ powodował wzrost do 75,7, jednak jest to wartość nieznacznie niższa niż dla samego $\text{VO}(\text{acac})_2$ (88,8). Dalszy wzrost LZ dla tego układu katalitycznego osiągnięto po zmniejszeniu ilości NHPI do 0,5% (LZ=132,9).

Najmniejszą ilość estrów otrzymano w układzie bez katalizatora oraz z samym NHPI, analogicznie do procesu utleniania DDD. Dla układów zawierających metal osiągnano wysokie LE. Zaobserwowano, że zastosowanie katalizatorów metalicznych wpływa niekorzystnie na barwę produktu, co może ograniczać jego potencjalne zastosowania. Zmniejszenie ilości metalu w układzie ma natomiast niekorzystny wpływ na LZ. Z punktu widzenia jakości produktu pod względem barwy i zawartości metali korzystniejsze jest stosowanie wyłącznie organokatalizatora NHPI.

W przeprowadzonej reakcji osiągnięto wartości LK i LZ produktów mieszczące się w szerokim zakresie zależnie od parametrów procesu i zastosowanego katalizatora. Daje to możliwość optymalizacji parametrów procesu pod kątem wymogów stawianych produktom o charakterze wosków polarnych w zależności od ich zastosowań.

7.2.2. Wpływ temperatury i czasu reakcji

Reakcje utleniania C30+HP z użyciem tlenu prowadzono w temperaturze z zakresu 90–110°C przez 2,5, 5 i 7,5 h w obecności katalizatora złożonego z NHPI i Co(acac)₂ (Tabela 15).

Tabela 15. Wpływ temperatury i czasu reakcji na proces utleniania C30+HP tlenem

Lp.	Temp., °C	Czas, h	LK, mgKOH/g	LZ, mgKOH/g	LE, mgKOH/g	Lepkość dynamiczna 120°C, mPa·s	Temp. topnienia, °C
1	90	5	65	105	40	17.1	73.6-85.7
2	100	2.5	70	117	47	16.3	73.7-85.4
3	100	5	71	132	61	16.5	70.8-85.8
4	100	7.5	82	140	58	17.0	66.8-76.8
5	110	5	74	132	58	17.6	68.4-81.8

C30+HP01 (LK=31,0 LZ=38,2) 15 g, Co(acac)₂ 1%, NHPI 1%, 0.5 MPa O₂, 1000 obr./min

Stwierdzono, że zgodnie z oczekiwaniami wraz ze wzrostem temperatury z 90 do 100°C i wydłużeniem czasu reakcji w badanych zakresach otrzymywane produkty charakteryzowały się coraz wyższymi wartościami LK i LZ. Dalsze zwiększanie temperatury do 110°C spowodowało już tylko niewielki wzrost LK. Równocześnie obserwowano obniżenie temperatury topnienia, jak i rozszerzenie zakresu, w którym następuje topnienie, co świadczy o niekorzystnej degradacji do produktów o niższych masach cząsteczkowych.

Otrzymane wyniki wskazują, że korzystnie jest prowadzić proces w 90 lub 100°C. W celu uzyskania produktu o założonym stopniu utlenienia (wartości LK i LZ), w większej skali konieczna byłaby optymalizacja temperatury i czasu reakcji.

7.2.3. Wpływ ciśnienia tlenu

W celu określenia możliwości realizacji procesu bezciśnieniowego porównano produkty uzyskane w tych samych warunkach pod ciśnieniem tlenu 0,1 i 0,5 MPa. W przypadku ciśnienia atmosferycznego zastosowano przepływ tlenu przez reaktor w ilości 3 l/h (tabela 16).

Tabela 16. Wpływ ciśnienia tlenu na proces utleniania C30+HP

Lp.	ciśnienie	LK, mgKOH/g	LZ, mgKOH/g	Temp. Topn., [°C]
1.	0,5 MPa / -	71,4	132,2	70,8-85,8
2.	0,1 MPa / 3 l/h	58,7	111,3	58,2-79,1

C30+HP01 15 g (LK=31,0 LZ=38,2), Co(acac)₂ 1%, NHPI 1%, 100°C, O₂, 5h, 1000 obr/min.

Wykazano, że proces utleniania może być realizowany pod ciśnieniem atmosferycznym, co może znacznie obniżyć koszty aparaturowe, jednak wtedy otrzymuje się niższe wartości LK i LZ.

7.3.ETAP II Utlenianie tlenem w dyspersji wodnej

W celu ograniczenia problemów wynikających z dużej lepkości utlenianego wosku, która może utrudniać mieszanie i odbiór ciepła oraz wpływać negatywnie na kontakt z czynnikiem utleniającym, przeprowadzono badania nad wpływem dodatku wody do mieszaniny reakcyjnej. Prowadzenie procesów w wodzie jako rozpuszczalniku wiąże się z balastem cieplnym i zmniejsza wydajność z jednostki reaktora, jednak znacząco poprawia bezpieczeństwo procesu, niwelując ryzyko miejscowego przegrzania mieszaniny.

Proces prowadzono w dyspersji wodnej za pomocą powietrza lub tlenu, powyżej temperatury topnienia C30+HP (w temp. 100 lub 120°C), w autoklawie przy intensywnym mieszaniu i przy ciśnieniu rzędu 1 MPa. Reakcje prowadzono bezkatalitycznie lub z użyciem Co(acac)₂, VO(acac)₂, V₂O₅ oraz NHPI. Jako surowiec zastosowano C30+HP02 (tabela 13, Lp. 2).

7.3.1. Wpływ dodatku wody

Określono wpływ dodatku wody na proces utleniania powietrzem C30+HP02, w 120°C, pod ciśnieniem 1,0 MPa. Zastosowano dodatek wody w stosunku masowym do surowca 1:3 lub 1:6. Wyniki przedstawiono w tabeli 17.

Tabela 17. Utlenianie C30+HP02 tlenem w dyspersji wodnej

Lp.	VO(acac) ₂	NHPI	C30+HP02: Woda	LK, mgKOH/g	LZ, mgKOH/g	LE, mgKOH/g	Lepkość dynamiczna 120°C, mPa*s	T. topn., °C
1	-	-	-	18,6	50,1	31,5	10,4	-
2	-	-	1:3	29,3	51,7	22,4	10,7	81,1 - 84,2
3	-	-	1:6	27,9	48,1	20,2	10,9	-
4	-	1	-	20,9	51,3	30,3	10,9	-
5	-	1	1:3	30,2	77,0	46,8	10,5	74,5 - 82,8
6	-	1	1:6	26,5	36,8	10,3	9,7	78,9 - 87,5
7	0,1	-	-	16,8	36,1	19,3	11,9	-
8	0,1	-	1:3	40,8	74,0	33,2	16,1	71,1 - 82,5
9	0,1	-	1:6	67,7	114,4	46,7	14,9	-
10	0,1	1	1:3	40,2	66,2	25,9	16	-
11	0,1	1	1:6	56,2	81,4	25,2	14,6	-

C30+HP02 (LK=19,7, LZ=29,5) 50 g, 1,0 MPa, 5 h, 120°C, 1200 obr./min, powietrze (30l/h)

Stwierdzono, że w procesach bezkatalitycznych, realizowanych bez dodatku wody (lp. 1) jak i w dyspersji wodnej (Lp. 2, 3), LZ wzrosła z 29,5 w surowcu do około 50 w produktach. Wzrost LK z około 19 w surowcu do 28-29 w produktach obserwowano jedynie, jeśli reakcja prowadzona była wobec dodatku wody, co może być spowodowane przesunięciem równowagi reakcji estyfikacji w kierunku kwasów.

W reakcji prowadzonej wobec katalizatorów – VO(acac)₂, NHPI oraz układu VO(acac)₂/NHPI w dyspersji wodnej, uzyskano wyższe LZ niż w procesach bez dodatku wody. Obecność wody w układzie może wpływać na większą dostępność tlenu ze względu na rozproszenie fazy organicznej w formie emulsji i zwiększenie powierzchni kontaktu z fazą wodną, w której rozpuszcza się zarówno tlen jak i NHPI. Oznaczałoby to, że czynnikiem limitującym proces utleniania z użyciem wybranych katalizatorów jest dostępność tlenu i rozpuszczalność katalizatorów w odróżnieniu od procesów bezkatalitycznych, w których nie zaobserwowano efektu limitującego.

W układach z NHPI, LK wzrasta do 51,3 bez zastosowania rozcieńczalnika oraz do 77,0 przy zastosowaniu wody (w ilości 1:3). Po zwiększeniu ilości wody w układzie (do 1:6) NHPI wpływa niekorzystnie na proces i otrzymane LZ jest niższe niż w procesach bezkatalitycznych a układ VO(acac)₂/NHPI jest mniej aktywny niż VO(acac)₂. Zastosowanie katalizatora VO(acac)₂ pozwoliło uzyskać wzrost LZ od około 36,1 w produktach, aż do 114 wraz ze wzrostem ilości wody w układzie.

W badanym procesie powstają również krótkołańcuchowe kwasy i estry rozpuszczalne w wodzie. LK i LZ fazy wodnej wyznaczone dla reakcji, w których stosunek wody do surowca wynosił 1:6 (tabela 17, Lp. 3, 6, 9, 11) przedstawiono w tabeli 18.

Tabela 18. Analiza wody wydzielonej z mieszaniny poreakcyjnej

Lp.	VO(acac) ₂ , %	NHPI, %	Rozpuszczalnik	Temp., °C	LK, mgKOH/g	LZ, mgKOH/g
1	-	-		120	4,5	7,5
2	0,1	-		100	7,8	11,7
3	0,1	-	woda 1:6	120	22,5	25,1
4	-	1		120	4,5	8,3
5	0,1	1		120	17,14	20,7

C30+HP02 (LK=19,7, LZ=29,5) 50 g, 1,0 MPa, 5 h, 120°C, 1200 obr./min, powietrze (30l/h)

Zaobserwowano, że LK i LZ wody były niskie dla procesów bezkatalitycznych i katalizowanych przez NHPI. Przy zastosowaniu VO(acac)₂ uzyskano nie tylko produkty o dużej zawartości kwasów i estrów, ale także zwiększyły się LK i LZ wody wydzielonej z mieszaniny poreakcyjnej, co wskazuje na większy udział reakcji prowadzących do produktów krótkołańcuchowych.

Zaobserwowano korzystny wpływ środowiska wodnego na jakość produktów, które charakteryzują się jaśniejszą barwą. Proces przebiega z dużą szybkością oraz wysokim stopniem bezpieczeństwa, gdyż obecność wody ogranicza możliwość przegrzania i wybuchu mieszaniny oraz rozcieńcza strumień odgazów. Woda pełni funkcję poprawiającą wymianę ciepła i nie miesza się z surowcem niepolarnym, jednak w stosunku 1:3 do surowca tworzy emulsję lub jest okludowana wewnątrz produktu, co utrudnia jego oddzielenie i wysuszenie.

Po zastosowaniu większej ilości rozpuszczalnika (1:6 w stosunku do surowca), oddzielenie produktu jest znacznie łatwiejsze i uzyskuje się produkt o jaśniejszej barwie lub biały (rysunek 12). Proces jest również łatwiejszy do prowadzenia ze względu na większą kontrolę nad temperaturą w reaktorze - nadmiar ciepła jest wykorzystywany do

ogrzania większej ilości rozcieńczalnika, który stanowi bufor i znacznie zwiększa bezpieczeństwo procesu.



Rysunek 12. Kolor produktu zależnie od ilości rozpuszczalnika (a) brak rozpuszczalnika, b)surowiec:woda 1:3 c) surowiec:woda 1:6)

Do wad procesu realizowanego w dyspersji wodnej należą przede wszystkim: konieczność posiadania aparatury ciśnieniowej, mniejsza wydajność produktu z jednostki reaktora, dodatkowe operacje związane z podgrzewaniem wody i suszeniem produktu oraz duże ilości powstających ścieków wodnych.

7.3.2. Wpływ ilości i rodzaju katalizatora

Jako katalizatory w procesie utleniania tlenem, w dyspersji wodnej zastosowano $\text{Co}(\text{acac})_2$, $\text{VO}(\text{acac})_2$ oraz NHPI. Dla porównania przeprowadzono reakcje utleniania C30+HP02 bez dodatku katalizatora. Wyniki przedstawiono w tabeli 19.

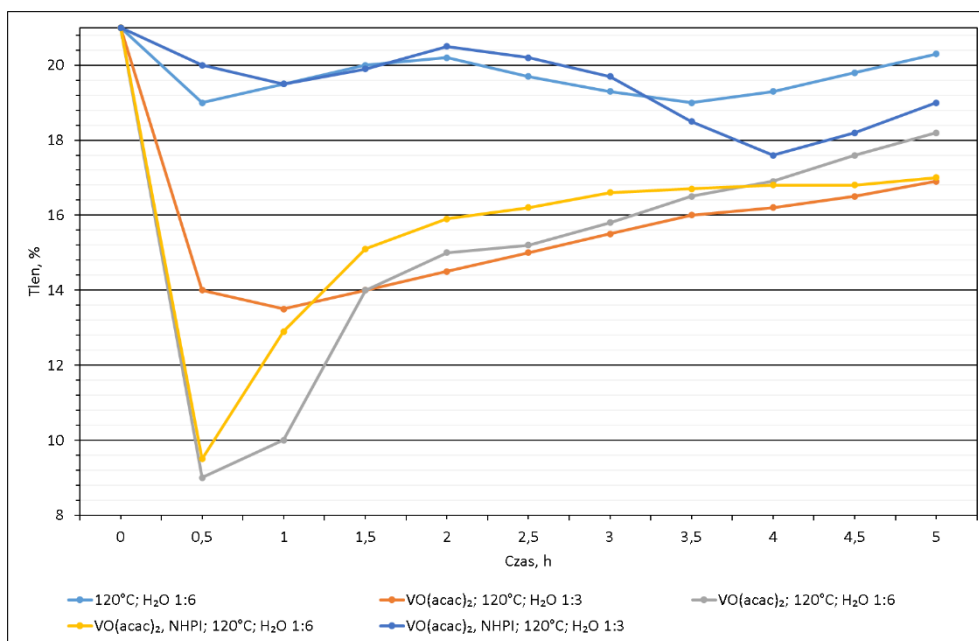
Tabela 19. Wpływ ilości i rodzaju katalizatora na utlenianie C30+HP02 w dyspersji wodnej

Lp.	Katalizator	NHPI, %	C30+HP02: Woda	LK, mgKOH/g	LZ, mgKOH/g	LE, mgKOH/g	Lepkość dynamiczna, mPa*s	Temp topn., °C
1	$\text{VO}(\text{acac})_2$	-	-	29,3	51,7	22,4	10,7	81,1-84,2
2		-	1	30,2	77,0	46,8	10,5	74,5-82,8
3		0,1	-	40,8	74,0	33,2	16,1	71,1-82,5
4		0,1	1	40,2	66,2	25,9	16	-
5	$\text{Co}(\text{acac})_2$	0,1	-	16,0	48,0	32,0	8,6	-
6		0,1	1	17,0	29,0	12,0	8,1	-
7	$\text{VO}(\text{acac})_2$	-	-	27,9	48,1	20,2	10,9	-
8		-	1	26,5	36,8	10,3	9,7	78,9-87,5
9		0,1	-	67,7	114,4	46,7	14,9	-
10		0,1	1	56,2	81,4	25,2	14,6	-
11		0,01	-	25,9	41,8	15,9	9,2	-

C30+HP02 (LK=19,7, LZ=29,5) 50 g, 1,0 MPa, 5 h, 120°C, 1200 obr./min, powietrze (30l/h)

Zaobserwowano wzrost zawartości kwasów i estrów w przypadku zastosowania jako katalizatora $\text{VO}(\text{acac})_2$ i/lub NHPI. Układ zawierający $\text{Co}(\text{acac})_2$ praktycznie nie wykazuje aktywności w tej reakcji, w obecności wody.

Zastosowanie układu składającego się z $\text{VO}(\text{acac})_2$ i NHPI daje efekt nieco niższy niż w przypadku układu zawierającego tylko katalizator wanadowy. NHPI pomimo, że w układach bez kokatalizatora wpływał na uzyskanie wyższych LZ to wprowadzenie go do układów zawierających $\text{VO}(\text{acac})_2$ oraz $\text{Co}(\text{acac})_2$ ma niekorzystny wpływ na proces.



Rysunek 13. Zawartość tlenu w odgazach

Różnice w aktywności układów katalitycznych obserwowano analizując zawartość tlenu w odgazach (Rys. 13) odbieranych z reaktora, w reakcjach z katalizatorem metalicznym i bez katalizatora (Tabela 19, Lp. 1, 3, 4, 9, 10).

Z pomiaru zawartości tlenu w odgazach wynika, że proces utleniania przebiega najszybciej w pierwszych 30 minutach reakcji, a dla wszystkich układów katalitycznych po 1,5 godziny procesu szybkość reakcji znacznie spada. Ponadto, w procesach z zastosowaniem VO(acac)₂ po 5 godzinach reakcji tlen, choć w niewielkiej ilości, jest nadal zużywany, co przy wydłużeniu czasu reakcji powodowałoby dalszy wzrost sumarycznej zawartości produktów utleniania. Można również zaobserwować znaczny wzrost szybkości w pierwszej godzinie reakcji w układzie z VO(acac)₂/NHPI, po zwiększeniu ilości wody.

7.3.3. Wpływ temperatury

Zbadano wpływ temperatury na proces utleniania powietrzem C30+HP02 w dyspersji wodnej w zakresie od 100 do 120°C (tabela 20).

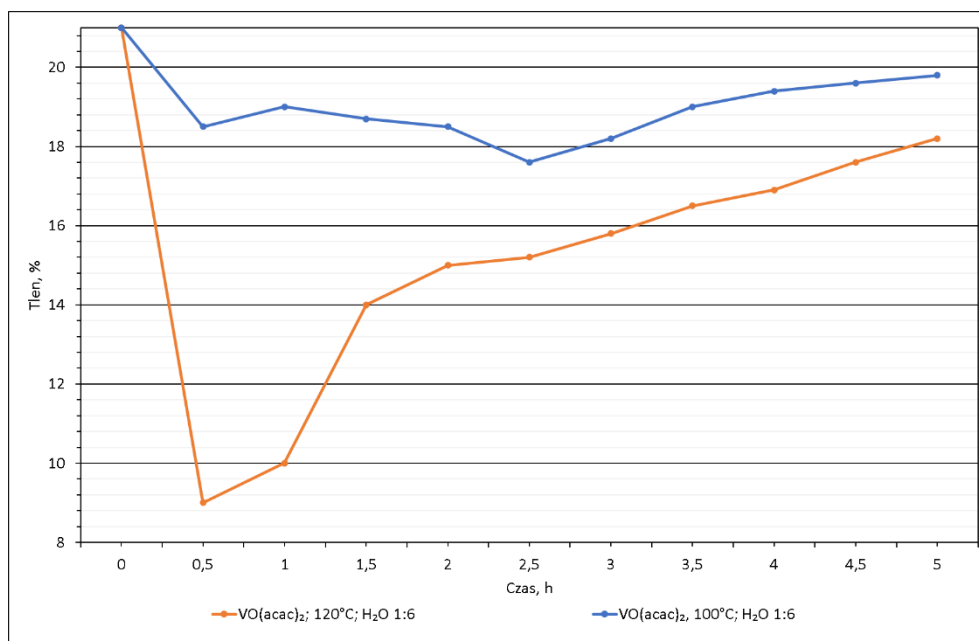
Tabela 20. Wpływ temperatury na utlenianie C30+HP02 w dyspersji wodnej

Lp.	VO(acac) ₂	NHPI	C30+HP02: Woda	Temp., °C	LK, mgKOH/g	LZ, mgKOH/g	LE, mgKOH/g	Lepkość dynamiczna, mPa*s	Temp. topn., °C
1	-	-	1:3	100	18,3	64,5	46,1	9,8	82,5 - 87,1
2	-	1	1:3		20,3	71,4	51,1	9,5	82,7- 88,2
3	0,1	-	1:3		23,0	39,0	16,0	11,6	-
4	0,1	1	1:3		29,7	45,5	15,8	11	-
5	-	-	1:3	120	29,3	51,7	22,4	10,7	81,1 - 84,2
8	-	1	1:3		30,2	77,0	46,8	10,5	74,5 - 82,8
7	0,1	-	1:3		40,8	74,0	33,2	16,1	71,1 - 82,5
8	0,1	1	1:3		40,2	66,2	25,9	16	-

C30+HP2 (LK=19,7, LZ=29,5) 50 g, 1,0 MPa, 5 h, 1200 obr./min, powietrze (30l/h)

Stwierdzono, że wraz ze wzrostem temperatury ze 100 do 120°C produkty otrzymane wobec katalizatorów charakteryzowały się wyższymi wartościami LK i LZ. W procesach bezkatalitycznych wyższe LZ (64,5) uzyskano w temperaturze 100°C. Prawdopodobnie w wyższej temperaturze większy był udział rozkładu łańcucha węglowego do niższych, rozpuszczalnych w wodzie kwasów. VO(acac)₂ jako katalizator jest aktywny dopiero w temperaturze 120°C – w temperaturze 100°C ma negatywny wpływ na proces, a uzyskane LZ jest niższe niż w procesie bezkatalitycznym.

Zgodnie z oczekiwaniami, szybkość reakcji jest znacznie większa w temperaturze 120°C (rysunek 14). W tej temperaturze otrzymuje się produkty o wysokich wartościach LK i LZ, dlatego dalsze podnoszenie temperatury procesu nie było uzasadnione. Zwiększyłyby to szybkość procesu, co mogłoby utrudnić odprowadzanie ciepła i przegrzanie, a także degradację mieszaniny reakcyjnej.



Rysunek 14. Zawartość tlenu w odgazach

7.3.4. Wpływ ciśnienia

Ze względu na obecność wody i konieczność stosowania temperatur $\geq 100^\circ\text{C}$, proces utleniania prowadzono przy podwyższonym ciśnieniu 0,5-1 MPa, stosując przepływ powietrza 30 l/h. Zarówno przy ciśnieniu 0,5 jak i 1,0 MPa uzyskano porównywalne wyniki (odpowiednio LZ 46,2 oraz 48,1), co świadczy o wystarczającej ilości tlenu w układzie już dla niższego ciśnienia.

7.4. ETAP II Utlenianie tlenem w scCO₂

Przeprowadzono badania nad możliwością zastosowania CO₂ w warunkach nadkrytycznych (scCO₂) jako rozpuszczalnika etapu II reakcji utleniania olefin długołańcuchowych C₃₀+. ScCO₂ jest popularnym, stosowanym przemysłowo rozpuszczalnikiem głównie w procesach ekstrakcji substancji naturalnych. Do jego najważniejszych zalet należy zaliczyć dostępność, niską cenę, oraz łatwość usunięcia rozpuszczalnika po procesie.

ScCO₂ ze względu na niską polarność powinien wykazywać duże powinowactwo do surowca, który w reaktorze może być rozpuszczony lub tworzyć dyspersję w fazie

rozpuszczalnika (podobnie jak w przypadku klasycznych rozpuszczalników). Ze względu na warunki nadkrytyczne faza ta zajmuje całą objętość reaktora co znacznie ułatwia kontakt pomiędzy surowcem, katalizatorem i tlenem. Ponadto w scCO₂ obserwuje się bardzo dobrą rozpuszczalność gazów, w tym tlenu, co wpływa korzystnie na jego dostępność.

Do tej pory nie ma doniesień na temat wykorzystania tego rozpuszczalnika w reakcjach utleniającego rozszczepienia długołańcuchowych olefin.

Jako katalizatory procesu utleniania zastosowano zbadane wcześniej układy: NHPI, VO(acac)₂, a także pochodną NHPI zawierającą długołańcuchowy podstawnik C12 nadający mu lipofilowy charakter. Wyniki przedstawiono w tabeli 21.

Tabela 21. Utlenianie C30+HP02 w scCO₂ jako rozpuszczalniku

Lp.	VO(acac) ₂ , %	NHPI, %	Rozpuszczalnik	LK, mgKOH/g	LZ, mgKOH/g	LE, mgKOH/g
1	-	-	CO ₂	29,0	64,0	35,0
2	-	1		33,5	68,6	35,1
3 ¹	-	1		29,0	57,7	28,7
4	0,1	-		40,0	86,5	46,9
5	0,1	1		40,0	86,7	46,4
6	-	-	-	18,6	50,1	31,5
7	-	1	-	20,9	51,3	30,4
8	0,1	-	-	16,8	36,1	19,3
9 ²	0,1	-	CO ₂	29	73,8	44,8

C30+ HP02 (LK=19,7, LZ=29,5) – 5 g, 100°C, 5 h, CO₂ 130 bar, O₂ 20 bar

¹ Katalizator: C12-NHPI

² Katalizator: Co(acac)₂

W procesie utleniania C30+HP02 osiągnięto wysokie wartości LZ zarówno w procesie bezkatalitycznym (64,0) jak i z wykorzystaniem Co(acac)₂ (73,8, Lp. 13) oraz VO(acac)₂ (86,5, Lp. 8).

W procesie bezkatalitycznym osiągnięto wyższą wartość LZ (64,0) z zastosowaniem CO₂ niż bez stosowania rozpuszczalnika (50,1). Układy zawierające VO(acac)₂ w scCO₂ i w wodzie dają podobne LK, jednak w scCO₂ osiąga się wyższe LZ (86,5), jednocześnie przy zastosowaniu niższej temperatury (100°C) niż w przypadku wody (120°C).

Obecność NHPI wpływa nieznacznie na wzrost LK i LZ, natomiast z dodatkiem katalizatora metalicznego nie obserwuje się korzystnego wpływu, prawdopodobnie ze względu na jego wysoką polarność. Zastosowano również dodatek C12-NHPI, który ze względu na obecność łańcucha węglowodorowego charakteryzuje się niższą polarnością, jednak również nie wykazuje on aktywności w warunkach reakcji.

W porównaniu do procesu prowadzonego bez zastosowania rozpuszczalnika (Lp 10-12), zastosowanie scCO₂ pozwoliło na znaczne zwiększenie LZ: z 50,1 do 64, w procesie bezkatalitycznym oraz z 36,1 do 86,5 w procesie z zastosowaniem VO(acac)₂.

7.5. Analiza produktów utleniania olefin C30+

Produkty otrzymane w wyniku dwuetapowego utleniania olefin C30 + przy użyciu H₂O₂ (C30+HP01, Lp. 1a), a następnie O₂ (Lp. 1b) porównano w tabeli 22 z produktami otrzymanymi w reakcjach utleniania wyłącznie H₂O₂ (Lp. 2) lub tylko O₂ (Lp. 3) oraz produktami utleniania w produkcie pośredniego C30+HP02 (Lp. 4) w dyspersji wodnej (Lp. 5) oraz w nadkrytycznym CO₂ (Lp. 6)

Tabela 22. Porównanie produktów utleniania C30+ z użyciem H₂O₂, O₂ oraz H₂O₂ + O₂

Lp	Czynnik utleniający		Temp topn., °C	LK, mgKOH/g	LZ, mgKOH/g	LE, mgKOH/g	Lepkość dynamiczna 120°C, mPa·s
1 ^a	H ₂ O ₂	2 equiv.	78,4-86,4	11	19	8	9,2
1 ^b	O ₂	0,5 MPa	59,0-68,7	29	64	35	11,3
2 ^c	H ₂ O ₂	5 equiv.	-	59	75	16	-
3 ^d	O ₂	0,5 MPa	55,2-68,4	75	135	60	12,7
4 ^e	H ₂ O ₂	2 equiv.	-	19,7	29,5	9,8	7,6
5 ^f	O ₂	1,0 MPa	-	67,7	114,4	46,7	14,9
6 ^g	O ₂	15,0 MPa	-	37	71,5	34,3	-

^a Etap I: AlphaPlus C30+ 40 g, H₂O₂ 50%, H₂WO₄ 0,75%, Luviquat 1,5%,

H₃PO₄ 1% (0,05 mmol), 85°C, 2 h, 400 obr./min

^b ETAP II: C30+HP – 15 g; Co(acac)₂ 0,1%, NHPI 1%, 0,5 MPa O₂, 100°C, 5 h, 1000 obr./min

^c AlphaPlus C30+ 40 g, H₂O₂ 50%, H₂WO₄ 1.5%, Luviquat 5.0%, H₂SO₄ 1M 17 µmol/g, 90°C, 10 h, 500 obr./min

^d AlphaPlus C30+, Co(acac)₂ 0,1%, NHPI 1%, 0.5 MPa O₂, 100 oC, 5 h, 1000 obr./min

^e ETAP I: AlphaPlus C30+ 5000 g, H₂O₂ 50% 2 equiv., H₂WO₄ 0,75%, Luviquat 1,5%, H₃PO₄ 1%; 0,5 ml, 85°C, 2 h, 900 obr./min,

^f ETAP II: C30+ HP02 50 g, Woda 1:6, VO(acac)₂ 0,1% mol, 1,0 MPa, 5 h, 120°C, 1200 obr./min, powietrze (30 l/h),

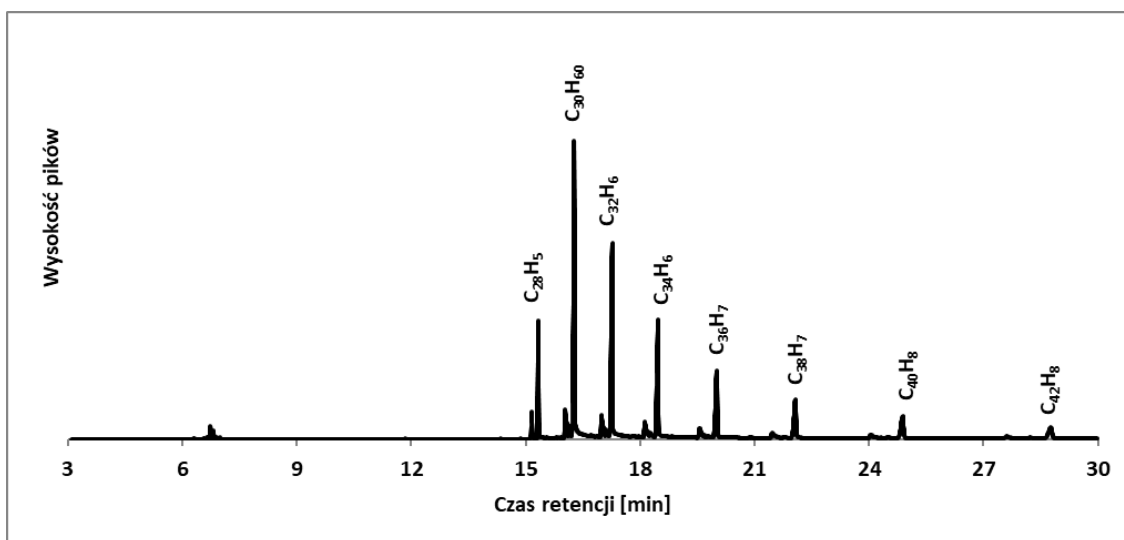
^g ETAP II: C30+ HP02 5 g, 100°C, 5h, CO₂ 13 MPa, O₂ 2 MPa

Wykazano, że produkty o wysokich stopniach utlenienia uzyskano utleniając olefiny C30+ przy użyciu H₂O₂ (lp.2) lub O₂ (lp.3), jak również ich kombinacji w metodzie dwuetapowej (lp.1).

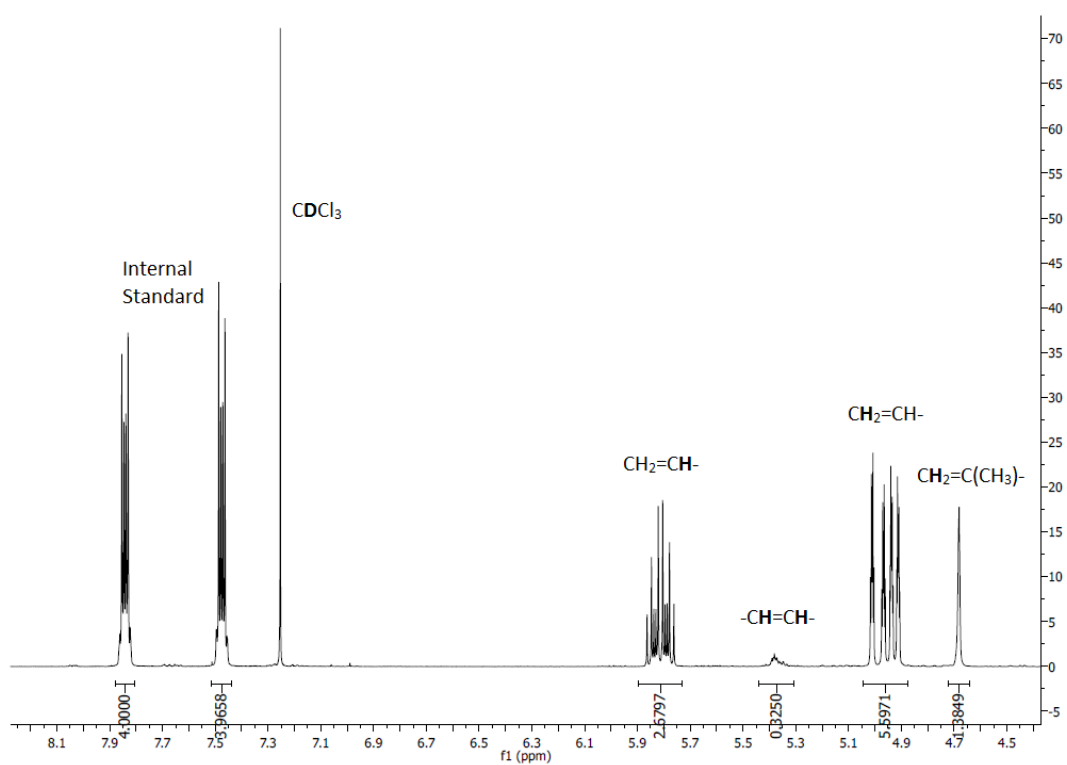
Najwyższe wartości LZ otrzymano w procesie utleniania olefin wyłącznie tlenem, jednak wynika to po części z intensyfikacji reakcji degradacji łańcucha węglowego do krótkołańcuchowych produktów.

W produktach dla których pierwszym etapem było utlenianie nadtlakiem wodoru a drugim etapem utlenianie tlenem obserwowano nieznacznie niższe LZ (64) w przypadku braku rozpuszczalnika, w stosunku do procesu jednoetapowego z 5 equiv. H₂O₂(75). W procesach prowadzonych w rozpuszczalnikach LZ było porównywalne (71,5) w przypadku scCO₂ oraz znacznie wyższe w przypadku wody jako rozpuszczalnika (114,4),

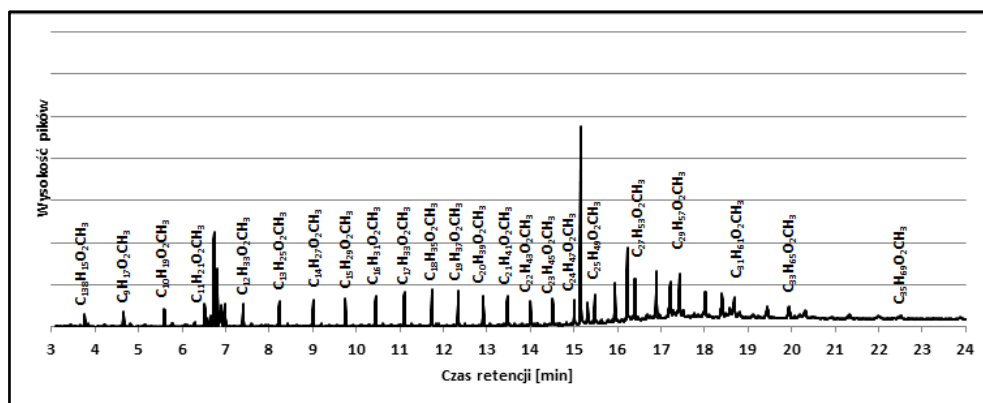
Przeprowadzono analizy składu produktów reakcji utleniania α -olefin 30+ z wykorzystaniem chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrem masowym (GC/MS). W celach porównawczych dokonano analizy surowca, produktu utleniania nadtlakiem wodoru, nadtlakiem wodoru i tlenem oraz tlenem (rysunki 15, 17-19) oraz FTIR (rysunek 20). Zastosowanie chromatografii gazowej wymagało przeprowadzenia reakcji estyfikacji produktów metanolem w celu uzyskania lotnych estrów metylowych (5h, 100°C, 0,5 MPa N₂).



Rysunek 15. Chromatogram surowca olefinowego AlphaPlus C30+



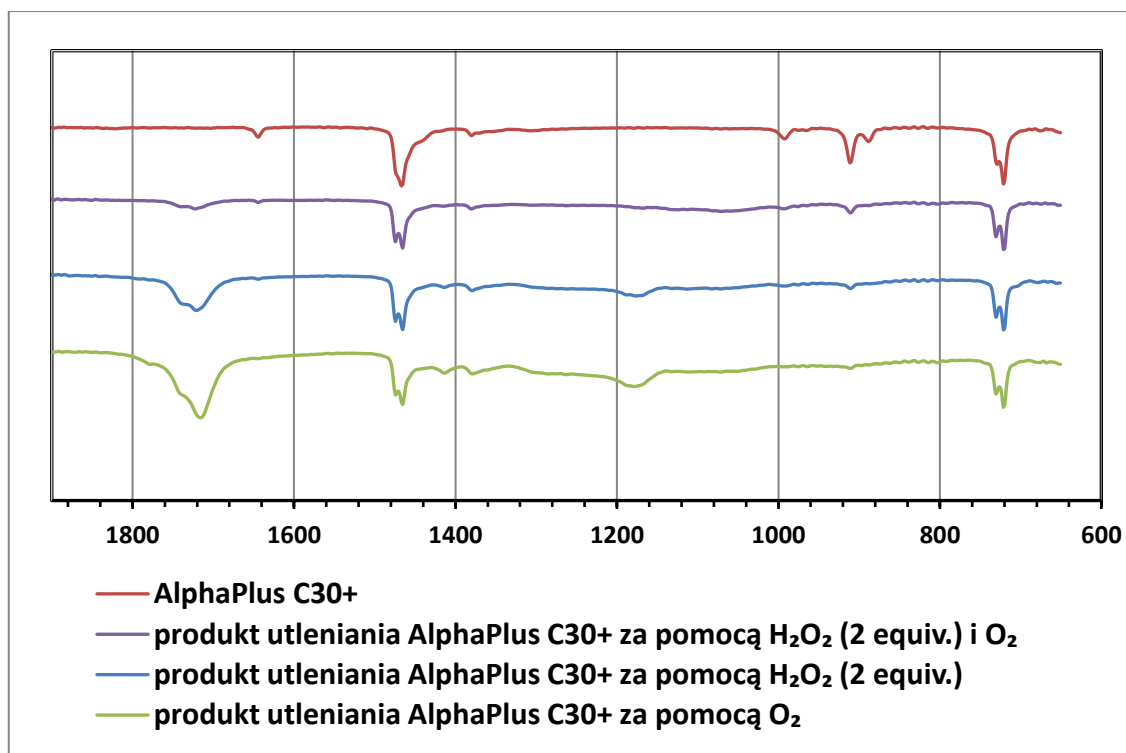
Rysunek 16. Widmo 1H NMR surowca olefinowego AlphaPlus C30+



Chromatogramy produktów utleniania C₃₀+ otrzymanych metodą dwuetapową, w której zastosowano utlenianie nadtlakiem wodoru (2 equiv.), a następnie tlenem przedstawiono na rysunkach odpowiednio 18 i 19. Na ich podstawie stwierdzono, że w etapie II utleniania tlenem następuje wzrost zawartości kwasu C₂₉H₅₇COOH w produkcie. Wskazuje to na rozszczepienie wiązania węgiel-węgiel na drodze utleniania tlenem produktów pośrednich. Potwierdza to tym samym możliwość częściowego zastąpienia nadtlaku wodoru tlenem w badanej reakcji utleniającego rozszczepienia wiązania podwójnego C=C. Związki powstałe w pierwszych etapach utleniania z użyciem H₂O₂, zostają utlenione tlenem do odpowiednich kwasów przez rozerwanie wiązania węgiel-węgiel. W porównaniu z produktem otrzymanym przez jednostopniowe utlenianie przy użyciu 5 equiv. H₂O₂ otrzymano większą zawartość kwasów zawierających w cząsteczce poniżej 25 atomów węgla, zarówno z parzystą, jak i nieparzystą ich liczbą. To wynik zachodzenia reakcji utleniania tlenem zarówno w łańcuchu alkilowym, jak i z udziałem terminalnych atomów węgla.

Produkt utleniania olefin C₃₀+ tlenem pod ciśnieniem 0,5 MPa wobec układu NHPI/Co(II) (rysunek 17) zawierał kwasy karboksylowe zarówno o parzystej jak i nieparzystej liczbie atomów węgla w cząsteczce oraz szereg związków o niższej lotności, których liczba atomów węgla była <25. Jest to zgodne z mechanizmem reakcji wolnorodnikowego utleniania olefin, w których powstające rodniki peroksyłowe mogą uczestniczyć zarówno w reakcjach oderwania atomu wodoru z łańcucha alkilowego, jak i addycji do podwójnego wiązania. Następne reakcje zachodzące na skutek oderwania atomu wodoru i utworzenia rodnika alkilowego, a następnie peroksyłowego mogą prowadzić do degradacji łańcuchów alkilowych i tworzenia produktów o niższej masie cząsteczkowej.

Na rysunku 20 porównano widma FT-IR surowca oraz produktów otrzymanych w metodzie dwuetapowej, z użyciem 2 equiv. H₂O₂ w etapie pierwszym oraz tlenu w etapie drugim. W przedstawionych widmach produktów nie obserwowano pasma C=C (1640 cm⁻¹, drgania rozciągające), natomiast pojawiły się sygnały dla 1720 cm⁻¹ wynikające z obecności grup karbonyłowych.



Rysunek 20. Widma FT-IR surowca i produktów utleniania

8. Otrzymywanie kwasów karboksylowych C30+

Przeprowadzone w ramach pracy badania pozwoliły na opracowanie laboratoryjnej metody otrzymywania długołańcuchowych kwasów karboksylowych na drodze utleniania α -olefin. Rozwiązanie cechuje się wykorzystaniem zielonych czynników utleniających, nadtlenu wodoru i tlenu. Wykazano, że w trakcie procesu następuje rozszczepienie podwójnego wiązania węgiel-węgiel, a w reakcji uczestniczy w pierwszym etapie nadtlenek wodoru (utlenianie do 1,2-epoksydu, który hydrolizuje do 1,2-diolu), a w kolejnych tlen (utlenianie diolu do kwasu z rozszczepieniem wiązania C-C). Dzięki takiemu rozwiązaniu ograniczono ilość nadtlenu wodoru niezbędnego do rozszczepienia podwójnego wiązania i zastąpiono go tańszym tlenem.

Rozwiązanie pozwala zastosować surowiec zawierający nienasycone wiązania i otrzymanie produktu o niskiej zawartości wiązań podwójnych i wysokich liczbach kwasowych i estrowych. Ich LK i LZ są zbliżone do handlowych produktów takich jak rafinowane woski montanowe, utlenione woski polietylenowe oraz wosków naturalnych.

Stosowana jako surowiec mieszanina olefin powinna zawierać wysoką zawartość olefin terminalnych (>90%) i ponad 20 atomów węgla w łańcuchach węglowodorowych. W badaniach wykorzystano olefiny C30+ firmy Chevron-Phillips w postaci granulatu.

8.1.Charakterystyka produktu

Produkty utleniania olefin C30+ charakteryzowały się następującymi właściwościami:

Barwa i postać: biały lub kremowy/żółty proszek

Liczba kwasowa: 29 - 68 mgKOH/g

Liczba zmydlania: 64 - 135 mgKOH/g

Temperatura topnienia: 70-90°C

Lepkość dynamiczna w 120°C: 10 – 15 mPa·s

Dla wybranych produktów (tabela 23) oznaczono zawartość metali (ICP MS) pochodzących od katalizatorów, temperatury kroplenia (wg PN-ISO 6244:2012) i penetrację (wg PN-C-04313:2018-02).

Tabela 23. Charakterystyka produktów utleniania

	Zawartość Co, %	Zawartość W, %	Temp. Kroplenia, °C	Penetracja w temp. 25°C, 0,1mm
A	-	0,072	85	-
B	0,016	0,23	84	9
C	0,0012	0,11	85	10

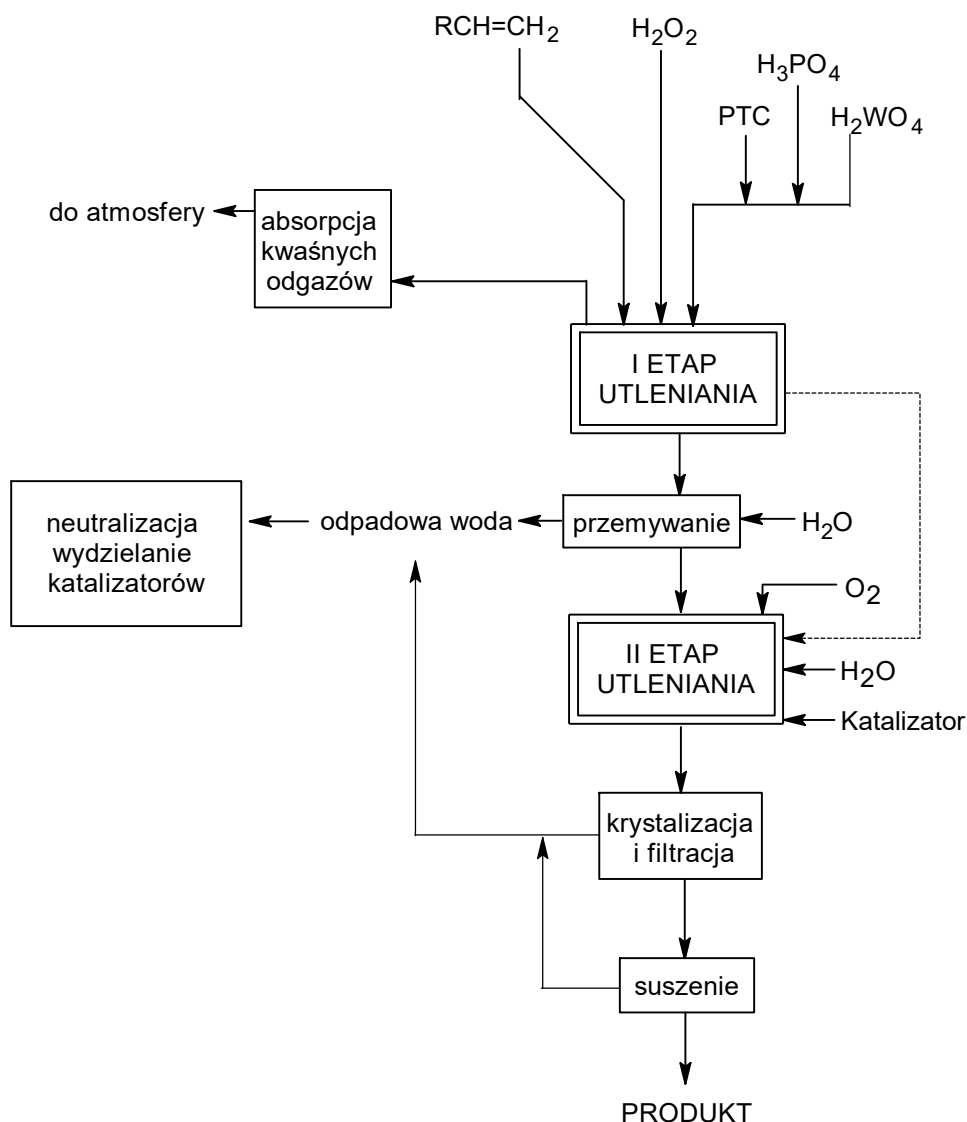
A - produkt utleniania AlphaPlus C30+ za pomocą H₂O₂ (2 equiv.) (Tabela 15; lp.3)

B - produkt utleniania AlphaPlus C30+ za pomocą H₂O₂ (2 equiv.) i O₂ (Tabela 15; lp.1b)

C - produkt utleniania AlphaPlus C30+ za pomocą H₂O₂(2 equiv.) i O₂ w dyspersji wodnej(Tabela 16; lp. 2)

8.2.Charakterystyka procesu

Na rys. 21 zaproponowano uproszczony schemat ideowy procesu utleniania olefin C30+ nadtlenkiem wodoru i tlenem.



Rysunek 21. Schemat ideowy procesu utleniania AlphaPlus C30+ za pomocą H_2O_2 i O_2

W pierwszej kolejności (I etap utleniania) do reaktora wprowadzany jest granulat olefin C30+, katalizator wolframowy (H_2WO_4), kwas fosforowy (H_3PO_4) i katalizator PT (Luviquat CP Mono AT1). Zawartość reaktora jest ogrzewana do stopienia (75°C). Po stopieniu i ustabilizowaniu temperatury (ok. 75°C) rozpoczyna się dozowanie nadtlenu wodoru (50% r-r wodny) z szybkością około 10 g/min/kg olefin C30+. Wprowadzając nadtlenek wodoru temperaturę reakcji podnosi się i utrzymuje się na poziomie 85°C przez 2 h.

Następnie do reaktora wtłacza się wodę o temperaturze $85\text{--}95^\circ\text{C}$, w celu przemycia produktu. Fazę wodną usuwa się z reaktora.

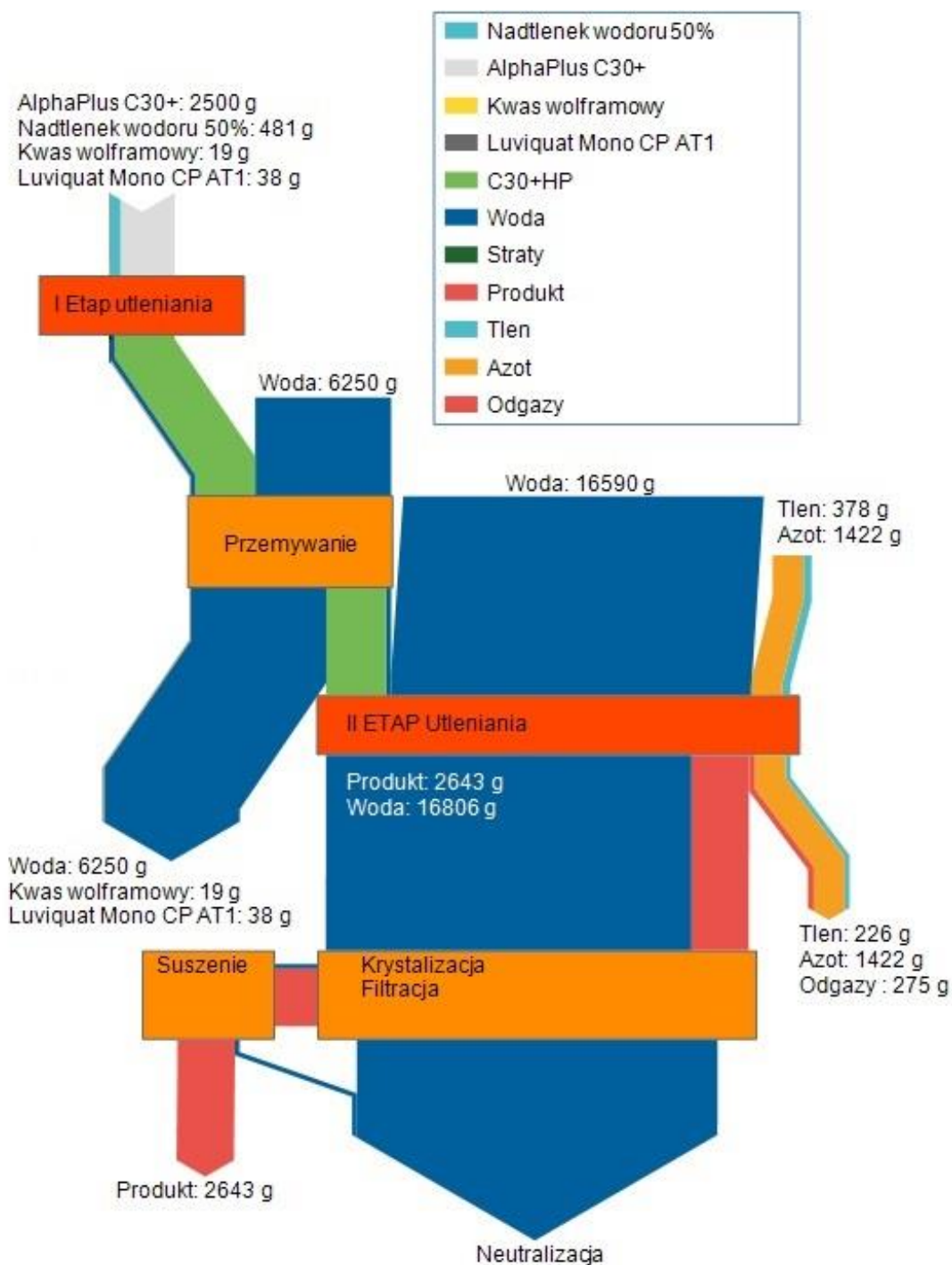
Następnie (II etap utleniania) do reaktora wprowadza się rozpuszczalnik (wodę) oraz katalizatory: $\text{VO}(\text{acac})_2$, NHPI, reaktor ogrzewa się do temperatury 100°C oraz napełnia tlenem pod ciśnieniem 1 MPa. Reakcję prowadzi się przez 4 h, utrzymując stałe ciśnienie w reaktorze.

Po zakończeniu procesu utleniania reaktor rozpręża się a zawartość usuwa i ochładza w celu krzepnięcia produktu i oddzielenia fazy wodnej.

Warstwę wodną z przemywania należy poddać odpowiedniej neutralizacji (np. z CaO lub NaHCO_3) przed usunięciem jej do ścieków lub destylacji próżniowej w celu odzysku wolframu i kobaltu.

Gazy wydzielające się w procesie oraz para wodna kierowane są do chłodnicy gdzie poddawane są chłodzeniu z możliwością zawrotu skroplin (kwaśna woda) do reaktora. Gazy opuszczające chłodnicę powinny być oczyszczane np. metodą absorpcji w celu usunięcia toksycznych składników (gaz zawiera głównie O_2 i CO_2 ale także małe ilości H_2 , CO , HCHO , HCOOH).

Następnie produkt należy osuszyć do stałej masy np. za pomocą przedmuchu powietrza. Bilans masowy procesu przedstawiono na rys. 22.

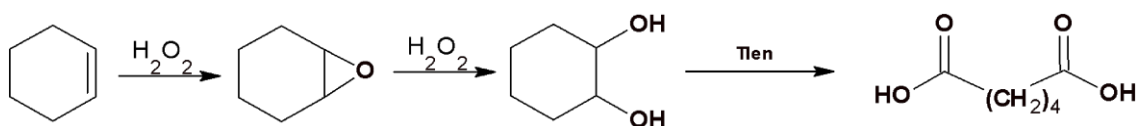


Rysunek 22. Bilans masowy procesu utleniania AlphaPlus C30+ za pomocą H_2O_2 i O_2

9. Utlenianie cykloheksenu

Przeprowadzono badania reakcji utleniającego rozszczepienia (rys. 23) cykloheks-1,2-enu nadtlakiem wodoru, metodą dwuetapową obejmującą utlenianie za pomocą H_2O_2 (etap I) do cykloheksano-1,2-diolu (CHD) a następnie utlenianie CHD do kwasu adypinowego (AA) za pomocą O_2 (etap II).

Etap pierwszy prowadzono z jak najwyższą konwersją surowca. Określono wpływ dodatku Luviquatu, kwasu fosforowego, stężenia H_2O_2 oraz stosunku molowego H_2O_2 do surowca na wydajność CHD. Celem było osiągnięcie wysokiej wydajności diolu i równocześnie zużycie jak najmniejszej ilości nadtlaku wodoru.



Rysunek 23. Utlenianie cykloheksenu

Produkt utleniania cykloheksenu nadtlakiem wodoru otrzymany w wybranych warunkach poddawano następnie dalszemu utlenianiu tlenem. Celem było określenie możliwości zwiększenia w nim zawartości kwasu adypinowego.

Dodatkowo, ze względu na złożony skład mieszaniny poreakcyjnej utleniania nadtlakiem wodoru, przeprowadzono badania etapu utleniania tlenem z wykorzystaniem czystego CHD.

9.1. ETAP I Utlenianie nadtlakiem wodoru

9.1.1. Wpływ ilości i stężenia nadtlaku wodoru

Przeprowadzono badania reakcji utleniania cykloheksenu z użyciem różnych ilości nadtlaku wodoru w stosunku do surowca. W reakcji zastosowano układ katalityczny złożony z kwasu wolframowego oraz katalizatora PT – Luviquatu, wobec dodatku kwasu fosforowego.

W badaniach zastosowano nadtlak wodoru o stężeniach 27,5% (oznaczone stężenie produktu handlowego o podanym przez producenta stężeniu 30%), 15,0% oraz 7,5%,

w różnych proporcjach molowych w stosunku do surowca w zakresie od 1,0 do 3,0. W tabeli 24 przedstawiono wydajność cyklohesano-1,2-diolu, konwersję H_2O_2 , jak również liczbę kwasową otrzymanego produktu. Konwersji cykloheksenu nie oznaczono, gdyż duża lotność surowca uniemożliwiała dokładne oznaczenie.

Tabela 24. Wpływ ilości i stężenia nadtlenu wodoru

Lp.	equiv. H_2O_2	stężenie H_2O_2 , %	wydajność cykloheksano-1,2- diolu, %	konwersja H_2O_2 , %	LK, mg KOH/g
1	1,0	27,5	54,2	91,5	50,7
2	1,1	27,5	54,4	92,3	51,8
3	1,5	27,5	37,9	89,9	-
4	2,0	27,5	19,7	72,0	84,2
5	1,0	15,0	56,3	87,3	15,1
6	1,1	15,0	58,8	92,3	13,9
7	1,5	15,0	52,2	85,9	54,0
8	2,0	15,0	36,6	73,0	-
9	1,0	7,5	54,4	83,3	-
10	1,1	7,5	65,7	82,6	11,7
11	1,5	7,5	61,9	70,5	22,6
12	2,0	7,5	73,5	58,9	30,4

cykloheksen 60 mmol, H_2WO_4 1,0% mol, H_3PO_4 0,25% mol, Luviquat 0,75% mol, 600 obr/min, 70°C, 3h

Stwierdzono, że w przypadku reakcji utleniania nadtlakiem wodoru o stężeniach 27,5 lub 15% najwyższą wydajność CHD, uzyskano jeżeli stosunek molowy H_2O_2 /surowiec wynosił 1,1.

Użycie większej ilości H_2O_2 wpływało na wzrost liczby kwasowej mieszaniny poreakcyjnej, co wskazuje na intensyfikację następczych reakcji utleniania do kwasów.

W reakcji wobec nadtlenu wodoru o niższym stężeniu 7,5% obserwowano najwyższą wydajność CHD oraz jej wzrost wraz z ilością utleniacza. W wyższych stężeniach nadtlenu tendencja ta jest odwrotna ze względu na intensyfikację reakcji następczego utleniania. Prowadzenie procesu w dużym rozcieńczeniu czynnika utleniającego, zwiększa pojemność cieplną układu a więc i nakłady energii na ogrzewanie, ale też poprawia bezpieczeństwo procesu zmniejszając ryzyko przegrzania mieszaniny. Ze względu na obecność dwóch faz w mieszaninie poreakcyjnej, możliwe było oznaczenie konwersji nadtlenu wodoru.

9.1.2. Wpływ ilości katalizatora PT

Przeprowadzono badania wpływu ilości zastosowanego PTC w zakresie od 0,25 do 1,00% mol na wydajność cykloheksano-1,2-diolu powstającego w reakcji utleniania cykloheksenu nadtlaniem wodoru (Tabela 25). W reakcji zastosowano 1,1 equiv. nadtlenu wodoru o stężeniu 7,5%.

Tabela 25. Wpływ ilości Luviquatu

Lp.	Luviquat [% mol]	Wydajność cykloheksano-1,2-diolu [%]	Konwersja H ₂ O ₂ [%]
1	0,00	0	0
1	0,25	59,3	93,0
2	0,50	60,7	93,9
3	1,00	73,2	90,3

Cykloheksen 60 mmol, H₂O₂ 7,5%, H₂WO₄ 1,0% mol, H₃PO₄ 0,5% mol, H₂O₂/surowiec - 1,1; 600 obr/min, 70°C, 3 h

Stwierdzono, że bez dodatku PTC reakcja nie zachodzi. Po jej zakończeniu w układzie obecne były nadal dwie odrębne, niemieszające się fazy nadtlenu wodoru oraz cykloheksenu.

Obserwowano korzystny wpływ zwiększania ilości katalizatora PT w badanym zakresie na wydajność CHD. Wpływ na ilość stosowanego PTC, w przypadku powiększania skali procesu, będzie miał rachunek ekonomiczny ze względu na jego wysoką cenę oraz trudności z odzyskiem. Często również sole amoniowe są uwalniane do środowiska wraz z odpadową wodą, co wskazuje na konieczność ograniczania ich zużycia.

9.1.3. Wpływ dodatku H₃PO₄

Przeprowadzono badania wpływu ilości kwasu fosforowego(V) na wydajność CHD (Tabela 26). W reakcji utleniania cykloheksenu zastosowano 1,1 equiv. nadtlenu wodoru o stężeniu 7,5%.

Tabela 26. Wpływ kwasu fosforowego

Lp.	H ₃ PO ₄ [% mol]	Wydajność cykloheksano- 1,2-diolu [%]	Konwersja H ₂ O ₂ [%]
1	0	56,9	90,2
2	0,5	72,3	92,1
3	1,0	70,7	92,0
4	5,0	95,5	96,7

cykloheksen 60 mmol, H₂O₂ 7,5%, H₂WO₄ 1,0% mol, Luviquat 0,50% mol, H₂O₂/surowiec - 1,1;
600 obr/min, 70°C, 3 h

Badania potwierdziły korzystny wpływ dodatku kwasu fosforowego(V) na wydajność 1,2-CHD, która wzrasta wraz ze wzrostem jego ilości w mieszaninie reakcyjnej. Ze względu na dostępność i niską cenę jest to stosunkowo korzystny ekonomicznie sposób na poprawę wydajności diolu.

9.2. ETAP II Utlenianie tlenem

W celu określenia możliwości częściowego zastąpienia nadtlenu wodoru tlenem w reakcji utleniającego rozszczepienia cykloheksenu do kwasu adypinowego przeprowadzono badania reakcji utleniania cykloheksano-1,2-diolu tlenem. Do badań wytypowano układy katalityczne, które wykazują wysoką aktywność w wolnorodnikowych reakcjach utleniania tlenem, złożone ze związków metali przejściowych oraz *N*-hydroksyftalimidu (NHPI), azotynów organicznych (RONO) lub HNO₃. Jako surowiec wykorzystano czysty CHD. Ze względu na fakt, iż cykloheksano-1,2-diol jest ciałem stałym, reakcje prowadzono w benzonitrylu jako rozpuszczalniku.

9.2.1. Wpływ ilości i rodzaju katalizatora

Przeprowadzono wstępne próby utleniania CHD, pod zwiększonym ciśnieniem w 130°C przez 3 h. W tabeli 27 przedstawiono konwersję CHD oraz wydajności kwasu adypinowego (AA) i powstającego ubocznie kwasu glutarowego (GA).

Tabela 27 Wpływ wybranych układów katalitycznych na proces utleniania CHD

Lp.	Katalizator		Rozp. 10 ml	Konwersja CHD, %	Wydajność, %	
	Rodzaj	Ilość, % mol			AA	GA
1	V ₂ O ₅	0,5		71	5,1	1,3
2	VO(acac) ₂	2,0	PhCN	96	32,2	5,4
3	RuCl ₃	2,0		53	5,8	1,8

Cykloheksano-1,2-diol (CHD) 2,0 g (17 mmol), benzonitryl 10 ml, 3 h, 130°C, 1000 obr/min, tlen 1,0 MPa

W zastosowanych warunkach uzyskano wysokie konwersje surowca, a wydajność AA wahała się od 5 do 32%. Najwyższą wydajność AA otrzymano wobec VO(acac)₂ i ten katalizator zastosowano w dalszych badaniach, w układach z NHPI, azotynami *tert*-butylu (TBN), *izo*-amylu (AmONO) i *izo*-propylu (IPN) oraz HNO₃.

Badania przeprowadzone wcześniej z wykorzystaniem azotynów alkilowych i HNO₃ wskazywały, że korzystnym jest przeprowadzenie prób utleniania, wobec wyższych stężeń tych katalizatorów.

Tabela 28. Utlenianie CHD tlenem wobec wybranych układów katalitycznych

Lp.	VO(acac) ₂ , % mol	Kokatalizator, % mol		Temp, °C	Konwersja CHD, %	Wydajność, %	
						AA	GA
1	1,0	-	-		96	32,2	5,4
2	1,0	H ₂ WO ₄	2,0	130	97	35,7	5,7
3	1,0	NHPI	5,0		96	22,7	5,6
4	-	H ₂ WO ₄	1,0		21	4,3	1,5
5	1,0	-	-		93	34,2	4,4
6	1,0	H ₂ WO ₄	1,0	100	92	33,4	4,4
7	1,0	NHPI	5,0		92	28,2	5,2
8	1,0	HNO ₃	60		97	40,2	5,1
9	1,0	IPN	60		96	27,1	6,7
10	1,0	TBN	60		93	22,3	5,4

Cykloheksano-1,2-diol (CHD) 2,0 g (17 mmol), benzonitryl 10 ml, 3 h, 1000 obr/min, tlen 1,0 MPa

Badania wykazały, że w zastosowanych warunkach utleniania CHD najwyższe wydajności AA uzyskano wobec układu VO(acac)₂/HNO₃. Stwierdzono, że obecność

H₂WO₄ ma niewielki, jednak korzystny wpływ na wydajność AA. Jest to istotne, gdyż wskazuje na brak konieczności usuwania tego katalizatora z mieszaniny po reakcji utleniania za pomocą H₂O₂. W połączeniu z brakiem negatywnego wpływu obecności wody na proces pozwala to przypuszczać, że obydwa etapy utleniania nadtlakiem wodoru i tlenem będą mogły być realizowane w tym samym naczyniu reakcyjnym bez dodatkowych operacji jednostkowych między etapami.

Określono wpływ układów zawierających HNO₃ oraz azotynów alkilowych. W tabeli 29 porównano skład produktów utleniania CHD tlenem, w zależności od zastosowanego układu katalitycznego VO(acac)₂/HNO₃, RuCl₃/HNO₃, V₂O₅/HNO₃, w trzech wybranych rozpuszczalnikach (PhCN, AcOH, H₂O).

Tabela 29 Wpływ katalizatora na skład produktów reakcji utleniania 1,2-cykloheksanodiolu

Lp.	Rozpuszczalnik	Katalizator 1	Katalizator 2	Konwersja, %	Selektywność, %	
					AA	GA
1	PhCN	-	HNO ₃	68	25	9
2			IPN	57	19	8
3			TBN	69	19	7
4			AmONO	53	14	6
5	PhCN	VO(acac) ₂	HNO ₃	87	36	6
6			IPN	45	26	5
7			TBN	65	29	5
8			AmONO	40	22	4
9	PhCN	RuCl ₃	HNO ₃	67	21	9
10		V ₂ O ₅		74	22	7
11	H ₂ O	VO(acac) ₂	HNO ₃	45	25	4
12		RuCl ₃		47	33	6
13		V ₂ O ₅		50	29	5

Cykloheksano-1,2-diol 1,0 g, benzonitryl 4 ml, 20% mol HNO₃/IPN/TBN/AmONO, 1% mol VO(acac)₂, O₂ 0,1 MPa, 24 h, 80°C

Stwierdzono, że bez udziału katalizatora metalicznego reakcja utleniania CHD przebiega z niską selektywnością do AA w zakresie 14-25%. Zastosowanie VO(acac)₂ poprawiło konwersję surowca i zwiększyło selektywność AA do 36%. Zastępując VO(acac)₂ RuCl₃, czy V₂O₅ nie zaobserwowano poprawy selektywności i konwersji surowca.

Spośród testowanych inicjatorów generujących NO/NO₂, HNO₃ dawał najwyższą selektywność AA (36%) i konwersję CHD (87%). Niższa skuteczność azotynów może

wynikać z różnych mechanizmów powstawania tlenków NO/NO₂. R-ONO rozkłada się na RO· i NO· w podwyższonej temperaturze, a rodnik NO· ulega samorzutnemu utlenieniu do NO₂ w silnie utleniającym środowisku reakcji. HNO₃ rozkłada się termicznie na NO₂, O₂ i H₂O.

Stwierdzono, że w badanych warunkach reakcji, znaczący wpływ na skład produktów utleniania CHD ma rodzaj zastosowanego rozpuszczalnika. W przypadku reakcji prowadzonych w wodzie, uzyskano niższe konwersje CHD (45-50%) niż w PhCN (67-87%). Prawdopodobnie przyczyną tego jest lepsza rozpuszczalność katalizatorów w PhCN, niż w H₂O. W zależności od zastosowanego katalizatora otrzymano kwas adypinowy z selektywnością w zakresie od 25-33%. Zastosowanie wody jako rozpuszczalnika w etapie utleniania tlenem pozwoliłoby przeprowadzić proces w jednym naczyniu reakcyjnym – bez konieczności usuwania wody po etapie utleniania nadtlakiem wodoru.

Ze względu na wyższą wydajność wobec HNO₃ zbadano wpływ ilości HNO₃ na utlenianie CHD. Dla porównania przeprowadzono również utlenianie bez udziału HNO₃.

Tabela 30 Wpływ ilości HNO₃ oraz dodatku VO(acac)₂ na skład produktów utleniania CHD

Lp.	HNO ₃ , % mol	Katalizator	Konwersja, %	Selektywność, %	
				AA	GA
1	20	-	68	25	9
2	40		89	34	5
3	50		90	36	6
4	-	VO(acac) ₂	31	20	5
5	10		43	25	6
6	20		87	36	6
7	30		91	37	7
8	40		92	38	6
9	50		96	51	10

CHD 1,0g, benzonitryl 4ml, VO(acac)₂ – 1% mol., O₂ 0,1 MPa, 24 h, 80°C,

Zaobserwowano korzystny wpływ zwiększania ilości HNO₃ na konwersję CHD i selektywność AA. Dodanie 10% molowych HNO₃ do reakcji utleniania zwiększyło konwersję CHD tylko o 12% w stosunku do reakcji prowadzonej bez HNO₃, lecz poprzez dalsze zwiększenie HNO₃ do 20% molowych zaobserwowano znaczny wzrost konwersji surowca do 87%.

Najwyższą selektywność AA i konwersję CHD uzyskano wobec 50% mol HNO_3 . Chociaż nie można wykluczyć częściowego efektu utleniającego HNO_3 w testowanych warunkach reakcji, to przy założeniu, że całe 50% molowych HNO_3 jest zużywane jako środek utleniający, konwersja CHD nie mogłaby przekroczyć 30%.

9.2.1. Wpływ temperatury i ciśnienia

Zbadano wpływ temperatury w zakresie 80-100°C na proces utleniania CHD (tabela 31). Reakcję prowadzono wobec układu $\text{HNO}_3/\text{VO}(\text{acac})_2$, przy wykorzystaniu PhCN jako rozpuszczalnika, przez 24 h i pod ciśnieniem 0,1 MPa.

Tabela 31. Wpływ temperatury na skład produktów utleniania CHD

Lp.	Temperatura, °C	Konwersja, %	Selektywność, %	
			AA	GA
1	80	87	36	6
2	90	88	39	6
3	100	89	48	8

CHD 1,0 g, benzonitryl 4ml, HNO_3 – 20% mol, $\text{VO}(\text{acac})_2$ – 1% mol, O_2 0,1 MPa, 24 h

Podczas prowadzenia procesu utleniania CHD wobec $\text{HNO}_3/\text{VO}(\text{acac})_2$ stwierdzono, że wzrost temperatury z 80 do 100°C wpływa na stopień przereagowania alkoholu i selektywność produktu. W takim układzie najwyższą konwersję surowca i selektywność kwasu adypinowego zaobserwowano dla temperatury 100°C, gdzie po 24h trwania reakcji osiągnięto odpowiednio 89 i 48%. W niższych temperaturach (80 i 90°C) osiągnięto podobne konwersje CHD u (87-88%), jednak uzyskano znacząco niższe selektywności AA (36-39%). Przeprowadzono również badania nad wpływem temperatury od 80 do 120°C pod zwiększonym ciśnieniem (1 MPa) (Tab. 32).

Tabela 32. Wpływ temperatury na skład produktów utleniania 1,2-cykloheksanodiolu pod zwiększonym ciśnieniem

Lp.	Temperatura, °C	Konwersja, %	Selektywność, %	
			AA	GA
1	80	49	23	6
2	100	73	22	8
3	120	91	32	8

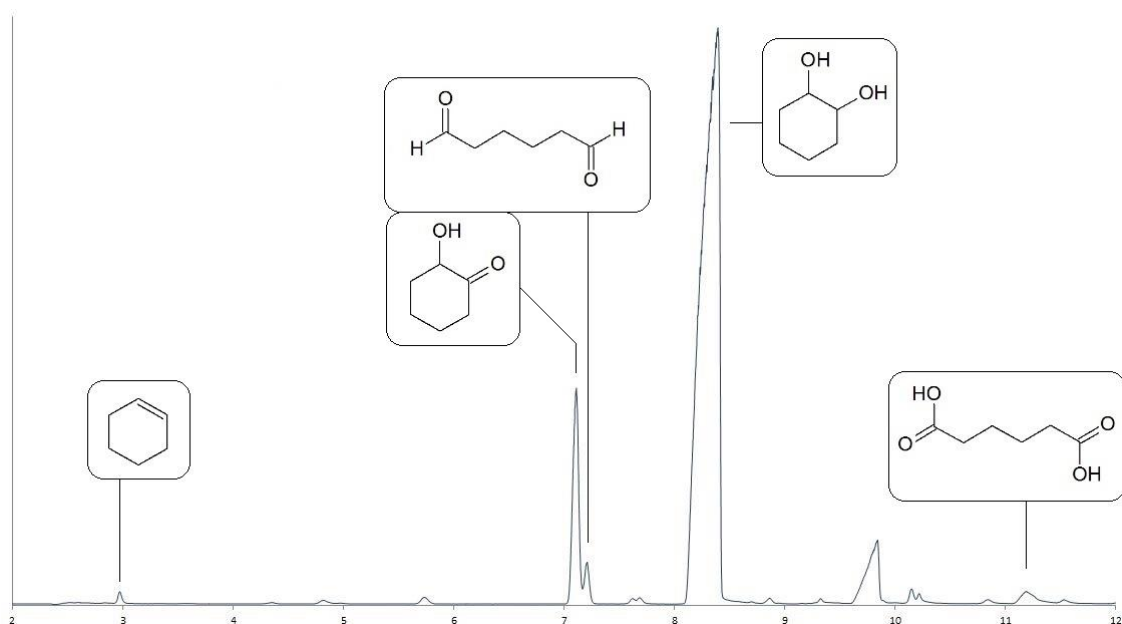
CHD 1,0 g, benzonitryl 4ml, HNO_3 – 20% mol, $\text{VO}(\text{acac})_2$ – 1% mol, O_2 1 MPa, 24h

W reakcjach prowadzonych pod zwiększonym ciśnieniem obserwuje się znaczny wzrost konwersji ze wzrostem temperatury (od 49 do 91%). Rośnie również selektywność do kwasu adypinowego, jednak jest ona niższa niż w procesie bezciśnieniowym.

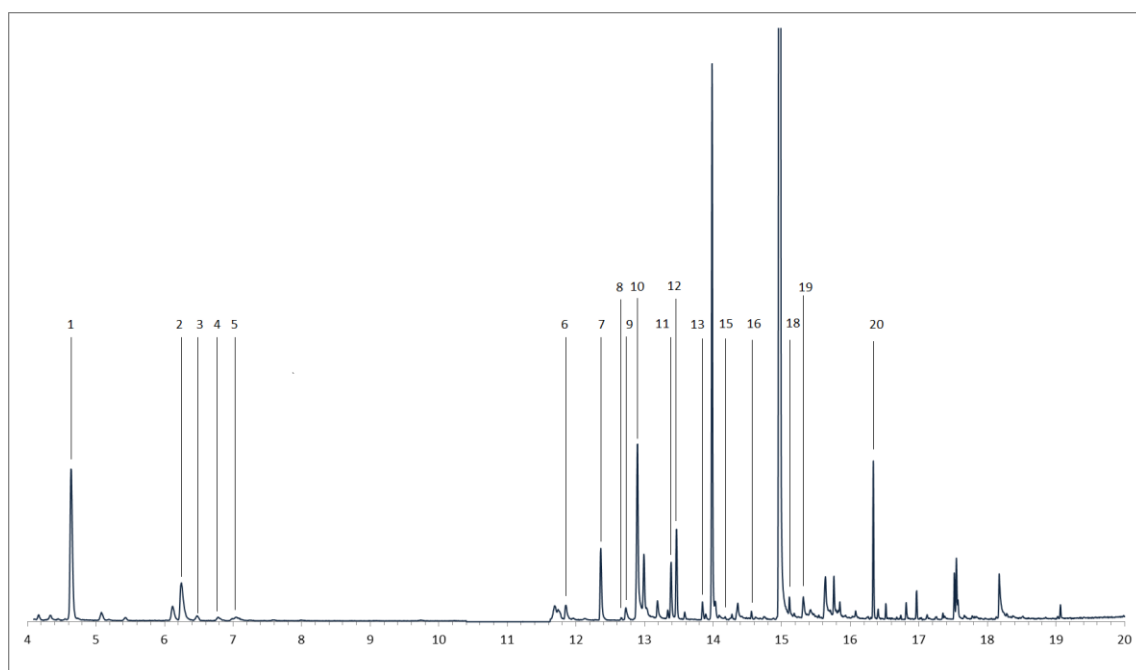
9.3. Analiza produktów utleniania cykloheksenu

Przeprowadzono analizę składu produktów utleniania cykloheksenu oraz cykloheksano-1,2-diolu, tlenem z wykorzystaniem chromatografii gazowej sprzężonej ze spektroskopią masową GC-MS (rys. 24, 25).

W otrzymanych mieszaninach poreakcyjnych stwierdzono obecność CHD oraz produktów jego utleniania: 2-hydroksycykloheksanonu, kwasu 6-hydroksykapronowego oraz aldehydu i kwasu adypinowego. Nie stwierdzono obecności tlenku cykloheksenu ze względu na jego szybką hydrolizę do alkoholu w środowisku kwaśnym. Stwierdzono bardzo niskie stężenie surowca i na tej podstawie uznano, że jego konwersja jest zbliżona do 100%. Ze względu jednak na niewielką skalę procesu i dużą lotność cykloheksenu dokładne oznaczenie konwersji jest utrudnione (cykloheksen może częściowo odparowywać z mieszaniny poreakcyjnej przed wykonaniem analizy).



Rysunek 24. Analiza produktów utleniania cykloheksenu nadutlenkiem wodoru

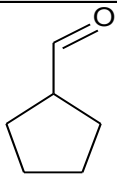
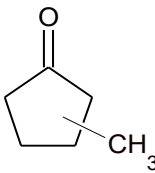
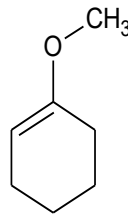
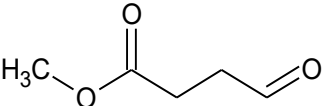
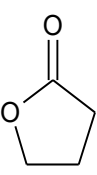
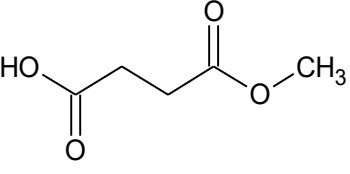
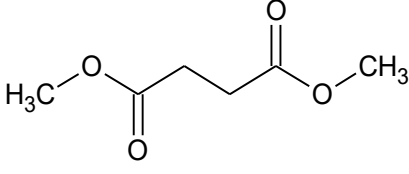


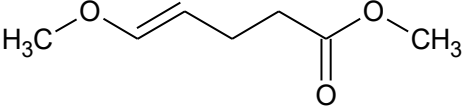
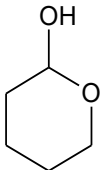
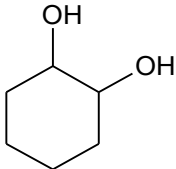
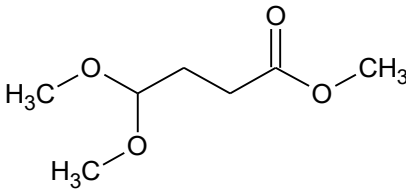
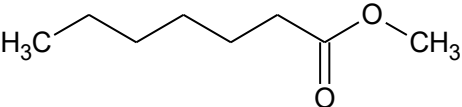
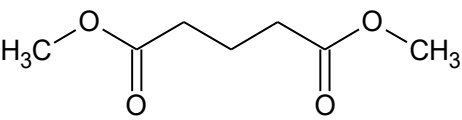
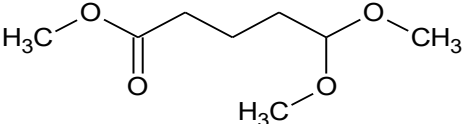
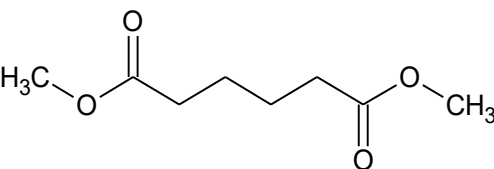
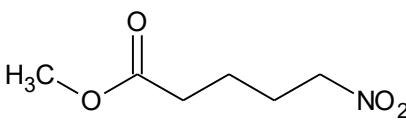
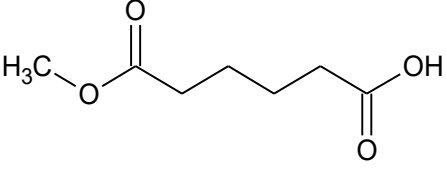
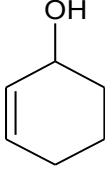
Rysunek 25. Analiza produktów utleniania cykloheksano-1,2-diolu tlenem

Na rysunku 25 przedstawiono chromatogram produktu utleniania CHD tlenem. Zgodnie z wolnorodnikowym, łańcuchowym mechanizmem utleniania, produktami powstającymi ubocznie będą głównie kwasy karboksylowe o liczbie atomów węgla poniżej 6. Możliwe jest również powstawanie alkoholi, aldehydów, ketonów i laktonów. W związku z powyższym w celu identyfikacji wszystkich prawdopodobnych produktów

ubocznych, analizie poddano wcześniej estryfikowany metanolem produkt utleniania. W tabeli 33 przedstawiono zidentyfikowane struktury z wykorzystaniem analizy MS, produktu utleniania CHD, wobec układu VO(acac)₂/HNO₃. Obecność tego układu katalitycznego umożliwiła otrzymanie kwasu adypinowego z najwyższą wydajnością 40,2% i konwersją CHD 97%.

Tabela 33. Analiza GC-MS produktów utleniania cykloheksano-1,2-diolu tlenem

Lp.	Czas retencji [min]	Struktura	Prawdopodobieństwo [%]	Masa molowa [g/mol]
1	4,64		73,0	98
2	6,25		46,0	98
3	6,48		97,6	112
4	6,78		70,5	116
5	6,70		46,2	86
6	11,85		86,7	130
7	12,36		90,7	146

8	12,66		43,3	144
9	12,73		74,2	100
10	12,90		25,5	116
11	13,34		42,1	162
12	13,85		50,8	144
13	13,99		75,8	160
14	14,56		76,3	176
15	14,98		76,8	174
16	15,12		68,7	161
17	15,32		64,3	160
18	16,34		14,7	98

Zgodnie z oczekiwaniami, głównym produktem utleniania jest kwas adypinowy (Lp. 15, 17), a głównymi produktami ubocznymi jest kwas glutarowy (Lp. 13) i bursztynowy (Lp. 6, 7). Zidentyfikowano również inne kwasy monokarboksylowe takie jak Lp. 4, 11, 15 które są produktami pośrednimi w powstawaniu kwasu bursztynowego i glutarowego. Analiza GC-MS wykazała niewielki udział kwasu heptanowego (Lp. 12) w produktach reakcji (prawdopodobieństwo 50,8%). Nie mniej jednak, możliwość powstania tego związku w wyniku procesu utleniania, jest niewielka i prawdopodobnie jest to kwas o podobnej budowie. W mieszaninie reakcyjnej zidentyfikowano również produkty takie jak laktony (Lp. 5), aldehydy (Lp. 1), eter (Lp. 9), alkohole (Lp. 18), keton (Lp. 2) i inne związki nienasycone (Lp. 3, 8), które powstały w wyniku reakcji ubocznych. w produktach reakcji potwierdzono również obecność nitropochodnej (Lp. 16) powstałej w wyniku reakcji nitrowania obecnym w układzie kwasem azotowym, jednakże stężenie tego związku jest bardzo niskie (Rysunek 24).

10. Podsumowanie

W ramach pracy zrealizowano postawiony cel jakim było opracowanie dwuetapowej metody utleniającego rozszczepienia o potencjale aplikacyjnym z wykorzystaniem ekologicznych czynników utleniających. Metodę opracowano dla wybranych pod tym kątem węglowodorów nienasyconych – długołańcuchowych olefin posiadających wiązanie podwójne w pozycji α oraz cykloheksenu.

Do badań nad utlenianiem liniowych alkenów zastosowano frakcję C30+ pochodzącą z procesu oligomeryzacji etylenu, zawierającą liniowe α -olefiny o 28 – 36 atomach węgla w łańcuchu. Wybrana frakcja jest dostępnym w przemyśle produktem niskomarzowym 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.

Produktem utleniającego rozszczepienia cykloheksenu jest kwas adypinowy stosowany do produkcji nylonu 66, poliuretanów, plastifikatorów oraz jako regulator kwasowości.

Badania dla każdego surowca obejmowały dwa kolejne etapy opracowywanego procesu:

- I. utlenianie surowca nadtlaniem wodoru
- II. utlenianie produktu z etapu I tlenem.

Ze względu na analogię do długołańcuchowych olefin i jednocześnie możliwość oznaczenia składu mieszaniny poreakcyjnej wstępne badania przeprowadzono dla modelowej olefiny dodek-1,2-enu (DDC). Wykazano wysoką reaktywność surowca w reakcji utleniania nadtlaniem wodoru, podczas której obserwowano szybką hydrolizę powstającego pierwotnie epoksydu i następnie utlenianie powstającego dodekanodiolu do kwasu. Zastosowanie 2 equiv. H_2O_2 o stężeniu 30 lub 50% zapewniło wydajność diolu odpowiednio 15 i 12% oraz kwasu 20% przy konwersji surowca powyżej 95% (2 equiv. H_2O_2 , 2,5% mol Luviquat, 3,0% mol H_2WO_4 , 1,0% mol H_3PO_4). Zastosowanie 7% H_2O_2 (2 equiv. H_2O_2 , 2,5% mol Luviquat, 3,0% mol H_2WO_4 , 1,0% mol H_3PO_4) nie wpłynęło na wzrost wydajności diolu (9,5%) natomiast produkt zawierał więcej epoksydu (wydajność 45,7%). Nawet przy tak niskim stężeniu czynnika utleniającego obserwowano obecność produktów reakcji następczego utleniania diolu tj. kwasu undekanowego (wydajność 9,9%) a także estryfikację diolu z powstającym kwasem, co błędnie podwyższa obserwowaną konwersję DDC.

W kolejnym etapie prowadzono dotlenianie produktu I etapu tlenem do kwasu undekanowego. W ramach badań opracowano nowe układy katalityczne wykazujące aktywność w tym procesie oraz potwierdzono możliwość zwiększenia na tej drodze zawartości kwasu w mieszaninie poreakcyjnej. Wśród badanych katalizatorów wysoką aktywność w reakcji utleniania diolu wykazywał N-hydroksyftalimid (NHPI) (72% wydajności kwasu) a także układ złożony z 3% mol NHPI oraz 1% mol $\text{Co}(\text{acac})_2$ (99% wydajności kwasu). W badaniach wykazano również, że dodatek katalizatora I etapu H_2WO_4 nie wpływa w istotny sposób na etap II utleniania tlenem, co jest istotne dla opracowania metody oczyszczania mieszaniny reakcyjnej pomiędzy etapami.

W oparciu o wyniki uzyskane dla modelowego dodek-1,2-enu w ramach pracy opracowano metodę otrzymywania długołańcuchowych kwasów karboksylowych o potencjale aplikacyjnym polegającą na dwustopniowym utlenianiu α -olefin zawierających ponad 30 atomów węgla w cząsteczce. W pierwszym etapie wykorzystywany jest nadtlenek wodoru oraz H_2WO_4 i Luviquat jako katalizatory.

Następnie otrzymany produkt jest utleniany tlenem wobec NHPI lub układów zawierających NHPI, Co(II) lub V(IV) jako katalizatorów. W badaniach dla procesu utleniania C30+ oznaczano liczbę kwasową i zmydlania produktów oraz konwersję wiązań C=C i dążono do maksymalizacji tych parametrów. Na podstawie badań wpływu ilości i stężenia nadtlenu wodoru lub ciśnienia tlenu, rodzaju i ilości katalizatorów, temperatury, czasu reakcji i dodatku rozpuszczalnika na LK i LZ produktów określono następujące korzystne warunki procesu:

- Etap 1. Utlenianie nadtlakiem wodoru:
85°C, 2 h, 2 equiv. H₂O₂ (30 lub 50%), 0,75% H₂WO₄; 1,5% Luviquat,
H₃PO₄ produkt LK= 17,0, LZ= 29,0

Produkt oczyszczano na drodze przemiywania wodą w celu usunięcia powstających kwasów niskocząsteczkowych a następnie częściowo usuwano H₂WO₄ na drodze sedymentacji. Potwierdzono również możliwość bezpośredniego skierowania go do II etapu z pominięciem etapu oczyszczania.

- Etap 2. Utlenianie tlenem bez dodatku metalu:
100°C, NHPI – 1%, 0,5 MPa, 2-5 h,
LK= 34,0 (wzrost o 14,3), LZ = 56,0 (wzrost o 26,5)
- Etap 2. Utlenianie tlenem z dodatkiem metalu:
100°C, NHPI 1%, 0,5 MPa, 2-5 h
Co(acac)₂ 0,1%, LK= 82,1 (wzrost o 62,4), LZ = 155,8, (wzrost o 126,3)
VO(acac)₂ 0,1%, LK= 71,3 (wzrost o 51,6), LZ = 129,9 (wzrost o 100,4)

Potwierdzono możliwość zastosowania tlenu w procesie w miejsce droższego czynnika utleniającego jakim jest nadtlak wodoru. Wykazano również, że barwa produktu jest jaśniejsza, co jest istotne dla procesu przemysłowego, jeśli reakcję prowadzono bez dodatku soli metali przejściowych.

Ze względów bezpieczeństwa procesowego przeprowadzono również badania utleniania długołańcuchowych wosków tlenem z zastosowaniem rozpuszczalników o niskim wpływie na środowisko jakim jest woda oraz scCO₂. Rozwiązania te nie były wcześniej opisane w literaturze.

Stosując wodę jako rozpuszczalnik, ze względu na zwiększoną pojemność cieplną układu wyeliminowano możliwość miejscowego przegrzania mieszaniny co wpłynęło na

poprawę barwy produktu oraz bezpieczeństwa procesu. Jako katalizatory w procesie utleniania tlenem surowca C30+HP02, w dyspersji wodnej zastosowano $\text{Co}(\text{acac})_2$, $\text{VO}(\text{acac})_2$ oraz NHPI.

- Etap 2: Utlenianie tlenem w dyspersji bez dodatku metalu:
woda 1:6, 120°C LK 29,3 (wzrost o 9,5), LZ 51,7 (wzrost o 22,2)
woda 1:3, NHPI 1%, 120°C LK 30,2 (wzrost o 10,7), LZ 77,0 (wzrost o 47,5)
- Etap 2: Utlenianie tlenem w dyspersji z dodatkiem metalu:
woda 1:6, 0,1% mol $\text{VO}(\text{acac})_2$, 120°C
LK 67,7 (wzrost o 38,2), LZ 114,4 (wzrost o 94,7)

Układy oparte na $\text{Co}(\text{II})$ nie wykazywały aktywności w obecności wody. Również dodatek NHPI nie poprawiał aktywności katalizatora. Zadowalające wyniki osiągnięto również

w układzie bezkatalitycznym: biorąc pod uwagę brak zanieczyszczenia produktu metalami.

Bardzo dobre rezultaty osiągnięto w scCO_2 jako rozpuszczalniku. Ze względu na niepolarny charakter zapewnił on dobrą dyspersję surowca w reaktorze i kontakt z tlenem.

- Etap 2: Utlenianie tlenem w dyspersji bez dodatku metalu:
13,0 MPa CO_2 , 2 MPa O_2 , 100°C, LZ 64,0 (wzrost o 34,5)
- Etap 2: Utlenianie tlenem w dyspersji z dodatkiem metalu:
13,0 MPa CO_2 , 2 MPa O_2 , 0,1% mol $\text{VO}(\text{acac})_2$, 100°C, LZ 86,5; (wzrost o 57,0)

W procesie bezkatalitycznym osiągnięto wysokie LZ co daje nieco lepszy wynik niż w przypadku wody, przy zastosowaniu niższej temperatury. Również $\text{VO}(\text{acac})_2$ wykazał aktywność w tym procesie jednak nieco niższą niż w dyspersji wodnej.

Wszystkie otrzymane produkty utleniania charakteryzowano wykonując oznaczenia liczb kwasowych i zmydlania oraz temperatury topnienia i lepkości. Dla wybranych produktów oznaczono temperaturę kroplenia, oraz penetrację w temperaturze 25°C, zawartości metali oraz analizy $^1\text{H NMR}$, FT IR, GC MS. Stwierdzono, że liczby kwasowe i zmydlania otrzymanych wosków są zbliżone do takich produktów handlowych jak utlenione woski polietylenowe, rafinowane woski montanowe czy wosk pszczeli. Polarny charakter produktu czyni go potencjalnym składnikiem emulsji wodnych stosowanych

m.in. w przemyśle włókienniczym, papierniczym, farb i lakierów. Przeprowadzone badania wykazały, że możliwe jest, przy odpowiednim doborze warunków, osiągnięcie przewidywalnych parametrów fizykochemicznych produktu, co jest to szczególnie istotne ze względu na aplikacyjny potencjał procesu.

Na bazie uzyskanych wyników opracowano wstępne założenia technologii utleniania olefin AlphaPlus C30+ do wosków polarnych, które mogą być stosowane do tworzenia emulsji lub jako gotowy produkt, osiągając gotowość technologiczną TRL na poziomie 4.

Opracowane rozwiązanie ma charakter uniwersalny i może być zaadaptowane do otrzymywania innych kwasów karboksylowych o znaczeniu przemysłowym z odpowiednich olefin, np. kwasu adypinowego z cykloheksenu oraz kwasu azelainowego i pelargonowego z kwasu oleinowego. Uniwersalność metody potwierdzono w badaniach dwuetapowego utleniania cykloheksenu do kwasu adypinowego.

Podczas utleniania za pomocą H_2O_2 obserwowano, że wydajność cykloheksano-1,2-diolu (CHD) rośnie ze spadkiem stężenia czynnika utleniającego. Najwyższa wydajność wyniosła 95,5% przy zastosowaniu 1,0% mol H_2WO_4 , 5,0% mol H_3PO_4 , 0,5% mol Luviquat i 1,1 equiv. 7,5% H_2O_2 .

W procesie utleniania CHD tlenem, stosując $VO(acac)_2$ osiągnięto 96% konwersji CHD oraz 32,2% wydajności AA (2% mol $VO(acac)_2$). Najlepszy wynik osiągnięto stosując $VO(acac)_2$ oraz 50% mol HNO_3 jako inicjator – konwersja 96%, wydajność AA – 51%. Układ ten nie był wcześniej opisywany w tym procesie a wydajność kwasu jest wyższa niż w literaturze dotyczącej utleniania CHD tlenem.

Część eksperymentalna

11. Wykaz stosowanych odczynników chemicznych

Do przeprowadzenia badań użyto odczynników dostępnych na rynku oraz ich roztworów.

Surowce

Dodeken	-	ACROS Organics	—	99%
Nadtlenek wodoru 30%	-	ROTH	—	cz.d.a
Nadtlenek wodoru 50%	-	ROTH	—	cz.d.a
AlphaPlus C30+	-	Chevron Phillips		
Cykloheksen	-	ACROS Organics	—	99%

Rozpuszczalniki

Kwas octowy	-	Chempur	—	cz.d.a
Acetonitryl	-	Chempur	—	cz.d.a
Heksan	-	Chempur	—	cz.d.a
Cykloheksan	-	Chempur	—	cz.d.a
Metylocykloheksan	-	Chempur	—	cz.d.a
Toluen	-	Chempur	—	cz.d.a

Katalizatory

Kwas wolframowy	-	Fluka AG	—	99%
Luviquat MONO CP AT1 30%	-	Sigma Aldrich	—	99%
Acetyloacetonian kobaltu(II)	-	Acros Organics	—	99%
N-Hydroksyftalimid	-	Sigma Aldrich	—	99%
Acetyloacetonian wanadylu(IV)	-	Acros Organics	—	99%
Aliquat 336	-	Sigma Aldrich	—	≥95%

Pięciotlenek wanadu	-	POCH S.A.	—	99%
---------------------	---	-----------	---	-----

Substancje pomocnicze

Kwas fosforowy(V) 85%	-	Sigma Aldrich	—	≥99%
Kwas siarkowy(VI)	-	Avantor	—	≥95%

Substancje wzorcowe

Dodekano-1,2-diol	-	Sigma Aldrich	—	≥99%
Undekanal	-	Sigma Aldrich	—	≥99%
1,2-Epoksydodekan	-	Sigma Aldrich	—	≥99%
Kwas undekanowy	-	Sigma Aldrich	—	≥99%
Bifenyl	-	POCH S.A.	—	≥99%

12. Proces utleniającego rozszczepienia

Procesy utleniania prowadzono z wykorzystaniem nadtlenu wodoru i/lub tlenu, stosując surowiec nienasycony będący olefiną cykliczną, α -olefiną liniową lub mieszaniną α -olefin.

12.1. Metodyka utleniania dodekenu

12.1.1. Utlenianie dodek-1,2-enu nadtlaniem wodoru

Do kolby okrągłodennej o objętości 25 ml wprowadzono 20 mmol dodekenu, 1,5 - 3,0% mol kwasu wolframowego, 2,5-10,0% mol Luviquatu oraz 0,1ml H₃PO₄ .

Mieszaninę ogrzano do temperatury ok. 70°C i wkraplano nadtlenek wodoru z szybkością ok. 0,1g/min, umożliwiającą ogrzanie i utrzymanie przez mieszaninę temperatury reakcji – 85°C.

Reakcje prowadzono przez 3 godziny stosując intensywne mieszanie – 1200 obr./min.

Następnie do mieszaniny dodawano 20 ml rozpuszczalnika (acetonu). Z rozcieńczonej mieszaniny pobierano próbkę w celu analizy składu przy pomocy chromatografii gazowej.

12.1.2. Utlenianie dodekenu nadtlakiem wodoru i tlenem

Do reaktora szklanego z płaszczem grzewczym wprowadzono 100 g dodekenu i utleniano za pomocą H_2O_2 (2 equiv.) jak opisano powyżej. Po zakończeniu reakcji do mieszaniny dodano 100 cm^3 benzonitrylu w celu zhomogenizowania mieszaniny i analizy składu za pomocą GC-MS.

II etap utleniania prowadzono w reaktorze ciśnieniowym o pojemności 100 ml (Autoclave Engineers Inc., USA) wyposażonym w mieszadło mechaniczne, płaszcz grzewczy, czujniki temperatury i ciśnienia oraz chłodnicę zwrotną. Do reaktora wprowadzano 12g rozcieńczonej mieszaniny otrzymanej jak podano wyżej oraz katalizatory. Mieszaninę ogrzano do zadanej temperatury i reaktor napełniono tlenem do ciśnienia 1,0 MPa. Reakcję prowadzono w 100°C przez 3 godziny. Po zakończeniu reakcji do mieszaniny dodawano 10 cm^3 rozpuszczalnika (acetonu). Skład mieszaniny reakcyjnej oznaczano przy pomocy chromatografii gazowej.

12.1.1. Utlenianie dodekano-1,2-diolu tlenem

Reakcję utleniania cykloheksano-1,2-diolu prowadzono w reaktorze ciśnieniowym firmy Autoclave Engineers, wykonanym z Hastelloy, o objętości 100 cm^3 . Do reaktora wprowadzano: dodekano-1,2-diol (2,0 g, 17 mmol), katalizatory (0,01 – 0,02 g), rozpuszczalnik (20 ml), następnie reaktor ogrzewano do temperatury $100 - 130^\circ\text{C}$ oraz wypełniano tlenem pod ciśnieniem 1 MPa. Reakcję prowadzono przez 3 godziny, mierząc ilość chemisorbowanego przez mieszaninę reakcyjną, tlenu za pomocą butli dozującej o pojemności 300 cm^3 , wyposażonej w manometr i reduktor, utrzymujący stałe ciśnienie w reaktorze. Skład mieszaniny reakcyjnej oznaczano przy pomocy chromatografii gazowej.

12.2. Metodyka utleniania α -olefin C30+

12.2.1. Utlenianie olefin C30 + nadtlenkiem wodoru

AlphaPlus C30+ (40 lub 200 g), katalizator składający się z H_2WO_4 , Luviquat, 0,5 M H_3PO_4 lub 0,5 M H_2SO_4 i (opcjonalnie) rozcieńczalnik węglowodorowy wprowadzono do kolby okrągłodennej wyposażonej w mieszadło mechaniczne i chłodnicę. Mieszaninę ogrzano do 70°C; następnie wkroplono nadtlenek wodoru (z szybkością 2 g / min) i mieszaninę ogrzano do żądanej temperatury. Reakcję prowadzono w 85°C mieszając z szybkością 300-400 obr./min. Surowy produkt przemywano jednokrotnie w 80–90°C wodą destylowaną (odpowiednio 100 lub 500 ml), a następnie oddzielano fazę wodną i suszono w temperaturze 80°C. Po wysuszeniu oddzielano zsedymetowany osad katalizatora i określano liczbę kwasową (LK), liczbę zmydlenia (LZ) oraz lepkość dynamiczną produktu.

12.2.2. Utlenianie olefin C30 + nadtlenkiem wodoru i tlenem

Produkt utleniania AlphaPlus C30 + przy użyciu H_2O_2 otrzymany jak opisano powyżej (15 g), katalizator składający się z soli metalu (Co, V) i/lub NHPI wprowadzono do 100 ml reaktora (Autoclave Engineers Inc., USA) wykonanego z Hastelloy. Reaktor był wyposażony w mieszadło mechaniczne, płaszcz grzewczy, czujniki temperatury i ciśnienia oraz chłodnicę zwrotną. Mieszaninę ogrzano do 90°C w celu stopienia wosku, następnie reaktor uszczelniono i napełniono tlenem do ciśnienia 0,5 MPa. Reakcję prowadzono w 100 ° C przez 5 godzin. Określono LK i LZ otrzymanego produktu.

Reakcję pod ciśnieniem atmosferycznym przy przepływie tlenu 3 l/h również prowadzono w wyżej opisanym autoklawie. Określono LK i LZ otrzymanego produktu.

12.2.3. Utlenianie olefin C30 + tlenem

AlphaPlus C30 + (15 g), katalizator składający się z $\text{Co}(\text{acac})_2$ i/lub NHPI zostały wprowadzone do reaktora o pojemności 100 ml (Autoclave Engineers Inc., USA) i utlenione pod ciśnieniem tlenu 0,5 MPa w 100 ° C przez 5 godzin, jak opisano powyżej. Określono LK i LZ otrzymanego produktu.

12.2.4. Utlenianie olefin C30 + nadttlenkiem wodoru i powietrzem w dyspersji wodnej

Produkt utleniania AlphaPlus C30 + przy użyciu H_2O_2 otrzymany jak opisano w punkcie 12.2.1 (50 g), 200g wody, katalizator składający się z $Co(acac)_2$ i/lub NHPI wprowadzono do 600 ml reaktora firmy PARR wykonanego z Hastelloy. Reaktor był wyposażony w mieszadło mechaniczne, płaszcz grzewczy, czujniki temperatury i ciśnienia oraz chłodnicę zwrotną. Mieszaninę ogrzano do $90^\circ C$ w celu stopienia wosku, następnie reaktor uszczelniono i napełniono powietrzem do ciśnienia 1,0 MPa. Reakcję prowadzono w $120^\circ C$ przez 6 godzin, stosując przepływ powietrza 10 l/min. Określono LK i LZ otrzymanego produktu oraz wybranych frakcji wodnych.

12.2.5. Utlenianie olefin C30 + nadttlenkiem wodoru i tlenem w $scCO_2$

AlphaPlus C30+ (5 g), katalizator składający się z $Co(acac)_2$ lub $VO(acac)_2$ i/lub NHPI zostały wprowadzone do reaktora firmy PARR wykonanego z Hastelloy o pojemności 100 ml. Następnie reaktor ogrzewano do temperatury procesu ($100^\circ C$) i napełniano ciekłym CO_2 aż do uzyskania ciśnienia 13,0 MPa. Następnie do reaktora dobijano tlen w ilości do osiągnięcia ciśnienia 15,0 MPa i utleniano przez 5 godzin. Po zakończeniu procesu oznaczano LK i LZ produktu.

12.3. Metodyka utleniania cykloheksenu

12.3.1. Utlenianie cykloheksenu nadttlenkiem wodoru

Reakcję utleniania cykloheksenu przy pomocy nadttlenku wodoru prowadzono w aparaturze szklanej składającej się z: trójszyjnej kolby o pojemności 50 lub 100cm^3 , zaopatrzonej w wydajną chłodnicę zwrotną (typu Allihna lub Dimrotha), termometr o zakresie pomiaru $0 - 150^\circ C$ oraz septum, umożliwiające dozowanie cykloheksenu.

Do kolby wprowadzano nadttlenek wodoru (60 - 180 mmol), kwas wolframowy (0,6 mmol), kwas fosforowy (0,0 - 3,0 mmol) oraz katalizator PTC (0,0 - 0,45 mmol). Mieszaninę ogrzewano do $60^\circ C$ po czym wkraplano cykloheksen (60 mmol) z szybkością ok. $0,5\text{cm}^3/\text{min}$.

Wkraplany cykloheksen tworzy odrębną fazę, która zanika po jego przereagowaniu do rozpuszczalnego w wodzie diolu. Ciepło wydzielane w reakcji powodowało ogrzanie się mieszaniny do 70°C i w tej temperaturze prowadzono reakcję przez 3 godziny. Po zakończeniu reakcji z mieszaniny pobierano próbki do analiz: jodometrycznej, liczby kwasowej oraz GC.

12.3.2. Otrzymywanie cykloheksano-1,2-diolu

Cykloheksanodiol stosowany w reakcji utleniania tlenem pod ciśnieniem oraz jako wzorzec do analiz GC otrzymano preparatywnie, stosując następujące ilości reagentów:

- Cykloheksen – 100 mmol (8.22g, 10.2mL)
- Nadtlenek wodoru 30% - 130 mmol (14g, 13mL)
- Kwas octowy 99% - 800 mmol (48.04g, 45,8mL)

Cykloheksen wkrapłano do zimnej mieszaniny nadtlenu wodoru i kwasu octowego, intensywnie mieszając przez 35 minut. Następnie podniesiono temperaturę do 70°C i kontynuowano reakcję przez ponad 1,5h. Po zakończeniu reakcji do mieszaniny dodano metaliczne srebro w celu rozłożenia nieprzereagowanego H₂O₂. Następnie dodatkiem 30mL 5M roztworu NaOH zhydrolizowano powstałe estry, i zobojętniono mieszaninę kwasem solnym. Mieszaninę poddano kilkukrotnej ekstrakcji acetonem. Ekstrakty połączono i odparowano rozpuszczalnik otrzymując kryształy o kremowo-brązowej barwie.

W celu otrzymania produktu wysokiej czystości, otrzymane kryształy poddano destylacji pod obniżonym ciśnieniem (ok. 0,005 MPa), ogrzewając zawartość kolby do stopienia na łaźni olejowej w temperaturze 140°C. Obserwowano resublimację białych kryształów produktu we wnętrzu aparatury. Otrzymano 7,2 g (wydajność 62,1%) śnieżnobiałych kryształów o temperaturze topnienia $t_t = 101,2-102,5^{\circ}\text{C}$, co jest zgodne z wartościami tablicowymi – $t_t = 100-103^{\circ}\text{C}$ dla trans-cykloheksano-1,2-diolu oraz 98-102°C (cis-cykloheksano-1,2-diol).

12.3.3. Utlenianie cykloheksano-1,2-diolu tlenem

Reakcję utleniania cykloheksano-1,2-diolu prowadzono w reaktorze ciśnieniowym firmy Autoclave Engineers, wykonanym z Hastelloy o objętości 100 cm³. Do reaktora wprowadzano: cykloheksano-1,2-diol (2,0 g, 17 mmol), katalizatory (0,01 – 0,02 g), rozpuszczalnik (10 – 20 ml), następnie reaktor ogrzewano do temperatury 100 – 130°C oraz wypełniano tlenem pod ciśnieniem 1 MPa. Reakcję prowadzono przez 3 godziny, mierząc ilość chemisorbowanego przez mieszaninę reakcyjną, tlenu za pomocą butli dozującej o pojemności 300 cm³, wyposażonej w manometr i reduktor, utrzymujący stałe ciśnienie w reaktorze. Skład mieszaniny reakcyjnej oznaczano przy pomocy chromatografii gazowej.

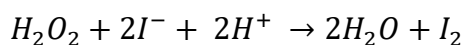
13. Analiza jakościowa i ilościowa

13.1. Oznaczanie zawartości wiązań podwójnych C=C

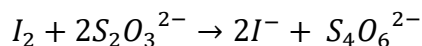
Zawartość wiązań podwójnych w surowcu i utlenionych produktach oznaczono metodą spektroskopii ¹H NMR z naftalenem jako wzorcem wewnętrznym. Do próbki NMR wprowadzono roztwór przygotowany przez rozpuszczenie 0,01 - 0,02 g próbki i 0,001 - 0,002 g naftalenu w CDCl₃. Stosunek liczby wiązań podwójnych do liczby cząsteczek naftalenu obliczono przez porównanie obszarów pików odpowiadających grupom funkcyjnym.

13.2. Analiza jodometryczna

Oznaczenie nadtlenu wodoru w mieszaninie reakcyjnej przeprowadzano metodą jodometryczną. Próbkę mieszaniny reakcyjnej o masie 0,2-0,4 g, wprowadzano do kolby stożkowej o pojemności 250 cm³ po czym dodawano 20 cm³ lodowatego kwasu octowego. Następnie kolbę płukano dwutlenkiem węgla, aby zapobiec dalszemu utlenieniu próbki przez tlen z powietrza, oraz dodawano jodek sodu. Kolbę pozostawiano w ciemnym miejscu na 30 min, do wydzielenia jodu, zgodnie z poniższą reakcją:



Następnie zawartość miareczkowano 0,1M mianowanym roztworem tiosiarczanu sodu do odbarwienia roztworu:



Zawartość H_2O_2 obliczano według wzoru:

$$\%H_2O_2 = \frac{V_{Na_2S_2O_3}}{m} * 0,1701$$

gdzie:

m – masa próbki, [g]

$V_{Na_2S_2O_3}$ - objętość 0,1M r-ro $Na_2S_2O_3$ zużyta do zmiareczkowania próbki, [cm³]

13.3.Oznaczenie liczby kwasowej

Procedurę oznaczania liczby kwasowej dla próbki mieszaniny reakcyjnej stosowano w celu wyznaczenia liczby grup $-COOH$ obecnych w układzie. Próbkę mieszaniny reakcyjnej o masie 0,2-0,4 g zważoną uprzednio na wadze analitycznej, wprowadzano do kolby stożkowej o pojemności 250 cm³, po czym dodawano 16,5 cm³ ksylenu oraz 8,5 cm³ 2-metylo-2,4-pentanodiolu w celu rozpuszczenia próbki. Następnie zawartość kolby łagodnie podgrzewano na płycie elektrycznej. Do kolby dodawano kilka kropel fenoloftaleiny, a następnie miareczkowano 0,051M mianowanym roztworem KOH w etanolu, do pierwszej zmiany zabarwienia.

Liczbę kwasową obliczano według wzoru:

$$LK = \frac{V_{KOH}}{m} * 2,86161 \left[\frac{mg_{KOH}}{g_{próbki}} \right]$$

Gdzie:

m – masa próbki, [g]

V_{KOH} - objętość 0,051M r-ro KOH zużyta do zmiareczkowania próbki [cm³]

Na podstawie powyższej analizy, przy uwzględnieniu masy układu, obliczano również liczbę grup $-COOH$ w nim obecnych. Zakłada się, że powstały one w wyniku całkowitego utlenienia cykloheksenu do kwasu adypinowego.

$$n_{COOH} = \frac{V_{KOH}}{m} * \frac{0,051}{1000} * m_{układu} [mol]$$

$m_{układu}$ – suma mas reagentów użytych do reakcji, [g]

Należy nadmienić, że powyższe oznaczenia obarczone są błędem systematycznym wynikającym z obecności w układzie niewielkiej ilości kwasu fosforowego – jest on również zobojętniany podczas analizy, co powoduje zawyżenie jej wyników. w związku z tym, aby porównanie wyników analizy było wiarygodne, powinno być dokonywane w ramach układów zawierających taką samą ilość kwasu fosforowego.

13.4.Oznaczenie liczby zmydlenia

Próbki (ok. 1 g) produktu wysuszono w temperaturze 60°C, a następnie umieszczono w kolbie stożkowej, po czym dodano 25 cm³ ksylenu z 1-propanolem (4: 1 v / v) i 25 ml 0,1 M KOH w dodano etanol. Mieszaninę ogrzewano pod chłodnicą zwrotną przez 30 min, a gorącą mieszaninę miareczkowano 0,1 M HCl. Jako wskaźnik zastosowano fenoloftaleinę. W ślepej próbie zastosowano tę samą mieszaninę, ale bez próbki z mieszaniny reakcyjnej. Liczba zmydlenia (LZ) to masa KOH (w mg) wymagana do zobojętnienia wolnych grup karboksylowych i estrów w 1 g próbki.

13.5.Oznaczenie lepkości

Lepkość dynamiczną określano przy użyciu aparatu Brookfield RST CPS Rheometer z oprogramowaniem RCT-75-1 i RCT-25-2 oraz Rheo3000. Próbki (ok. 2,5 g) produktu umieszczono na płytce pomiarowej ogrzewanej przez termostat obiegowym olejem silikonowym w zadanej temperaturze 120°C. Następnie pomiary wykonano przy pięciu zadanych szybkościach ścinania (200 - 4000 s⁻¹). Dynamiczna lepkość produktów i surowca była stała w podanym zakresie szybkości ścinania, co wskazuje, że zachowywały się one jak ciecze newtonowskie.

13.6.Analiza GC

Analizy prowadzono z wykorzystaniem aparatu firmy Shimadzu GC-2010plus, wyposażonego w detektor FID oraz automatyczny dozownik próbek. Zastosowano

kolumnę ZB-5HT (29,5 m x 0,25 mm x 0,25 μ m) oraz hel jako gaz nośny. Skład mieszanin poreakcyjnych oznaczano metodą wzorca wewnętrznego.

Warunki analizy:

Temperatura dozownika: 250°C

Temperatura detektora: 320°C

Split: 100:1

Nastrzyk: 1,0 μ l

Prędkość gazu nośnego: 40 cm/sek.

Program temperaturowy pieca dla próbek utleniania cykloheksenu i CHD:

100°C przez 3,5 min,

Wzrost do 250°C przez 7,5 min

Program temperaturowy pieca dla próbek utleniania dodek-1,2-enu i DDC:

100°C przez 2,0 min,

Wzrost do 300°C przez 8,0 min

13.7. Analiza GC-MS

Analizy przeprowadzono za pomocą chromatografu gazowego (GC, Agilent Technologies 7890C) połączonego ze spektrometrem mas (MS, Agilent Technologies 5975C). GC-MS był wyposażony w kolumnę ZB 5HT (30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m) i zastosowano jonizację elektronową (EI) przy 70 eV. Produkty identyfikowano posługując się biblioteką NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library.

Temperatura dozownika: 250°C

Temperatura detektora: 320°C

Split: 100:1

Nastrzyk: 1,0 μ l

Prędkość gazu nośnego: 40 cm/sek.

Program temperaturowy pieca:

100°C przez 2,0 min,

Wzrost do 300°C przez 8,0 min,

13.8. Inne oznaczenia

Analizy IR wykonano na spektrometrze FT-IR Mettler-Toledo iC10 wyposażonym w sondę ATR.

Zawartość metali oznaczono metodą ICP MS w Instytucie Metali Nieżelaznych w Gliwicach.

Temperaturę kroplenia oznaczono według PN-ISO 6244:2012 w laboratorium firmy Polwax S.A.

Penetrację w temperaturze 25°C oznaczono metodą według PN-C-04313:2018-02 w laboratorium firmy Polwax S.A.

14. Literatura

- [1] Henrique, T.J., Ive, H., Gerhard, F. and A., S.R. (2020) Oxidation. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley, Weinheim, Germany, 1–103. DOI: 10.1002/14356007.a18_261.pub2.
- [2] Kolman, A. and Osterman-Golkar, S. (2012) Propylene Oxide. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley, Weinheim, Germany, 548–549. DOI: 10.1016/B0-12-369400-0/00807-3.
- [3] Jira, R. (2009) Acetaldehyde from Ethylene - A Retrospective on the Discovery of the Wacker Process. *Angewandte Chemie - International Edition*, **48**, 9034–9037. DOI: 10.1002/anie.200903992.
- [4] Grzywa, E. and Molenda, J. (2000) Technologia Podstawowych Syntezy Organicznych. Naukowo-Techniczne, W., Ed., Warszawa; WNT.
- [5] Schmidt, R.J. (2005) Industrial Catalytic Processes - Phenol Production. *Applied Catalysis A: General*, **280**, 89–103. DOI: 10.1016/j.apcata.2004.08.030.
- [6] Ishii, Y., Sakaguchi, S. and Obora, Y. (2005) Aerobic Oxidations and Related Reactions Catalyzed by N-Hydroxyphthalimide. Bäckvall, J.-E., Ed., Modern Oxidation Methods, Wiley, Weinheim, 187–240. DOI: 10.1002/9783527632039.ch6.
- [7] Weissermel, K. and Arpe, H. (2003) Industrial Organic Chemistry. Industrial Organic Chemistry, Weinheim. DOI: 10.1002/9783527619191.

- [8] GRASSELLI, R.K. (1983) Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis. Kluwer Academic/Plenum Publishers. DOI: 10.1021/bk-1983-0222.ch025.
- [9] Védrine, J.C. (2001) Heterogeneous Catalytic Oxidation, Fundamental and Technological Aspects of the Selective and Total Oxidation of Organic Compounds. *Applied Catalysis A: General*, Wiley, **209**, 429. DOI: 10.1016/s0926-860x(00)00758-4.
- [10] Suresh, A.K., Sharma, M.M. and Sridhar, T. (2000) Engineering Aspects of Industrial Liquid-Phase Air Oxidation of Hydrocarbons. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **39**, 3958–3997. DOI: 10.1021/ie0002733.
- [11] Gavriilidis, A., Constantinou, A., Hellgardt, K., Hii, K.K.M., Hutchings, G.J., Brett, G.L., Kuhn, S. and Marsden, S.P. (2016) Aerobic Oxidations in Flow: Opportunities for the Fine Chemicals and Pharmaceuticals Industries. *Reaction Chemistry and Engineering*, Royal Society of Chemistry, **1**, 595–612. DOI: 10.1039/c6re00155f.
- [12] Ciriminna, R., Albanese, L., Meneguzzo, F. and Pagliaro, M. (2016) Hydrogen Peroxide: A Key Chemical for Today's Sustainable Development. *ChemSusChem*, **9**, 3374–3381. DOI: 10.1002/cssc.201600895.
- [13] (1998) Encyclopaedia of Occupational Health and Safety. Choice Reviews Online, 36-1334-36–1334. DOI: 10.5860/choice.36-1334.
- [14] Beckman, E.J. (2003) Production of H₂O₂ in CO₂ and Its Use in the Direct Synthesis of Propylene Oxide. *Green Chemistry*, The Royal Society of Chemistry, **5**, 332–336. DOI: 10.1039/b300387f.
- [15] Sato, K., Hyodo, M., Aoki, M., Zheng, X.Q. and Noyori, R. (2001) Oxidation of Sulfides to Sulfoxides and Sulfones with 30% Hydrogen Peroxide under Organic Solvent- and Halogen-Free Conditions. *Tetrahedron*, Pergamon, **57**, 2469–2476. DOI: 10.1016/S0040-4020(01)00068-0.
- [16] Jones, C.W. (1999) Applications of Hydrogen Peroxide and Derivatives. *Applications of Hydrogen Peroxide and Derivatives*, The Royal Society of Chemistry. DOI: 10.1039/9781847550132.
- [17] Schreck, A., Knorr, A., Wehrstedt, K.D., Wandrey, P.A., Gmeinwieser, T. and Steinbach, J. (2004) Investigation of the Explosive Hazard of Mixtures Containing Hydrogen Peroxide and Different Alcohols. *Journal of Hazardous Materials*,

- Elsevier, **108**, 1–7. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2004.01.003.
- [18] Kornienko, V.L., Kolyagin, G.A., Kornienko, G. V., Parfenov, V.A. and Ponomarenko, I. V. (2018) Electrosynthesis of H₂O₂ from O₂ in a Gas-Diffusion Electrode Based on Mesostructured Carbon CMK-3. *Russian Journal of Electrochemistry*, Pleiades Publishing, **54**, 258–264. DOI: 10.1134/S1023193518030060.
- [19] Jiang, Y., Ni, P., Chen, C., Lu, Y., Yang, P., Kong, B., Fisher, A. and Wang, X. (2018) Selective Electrochemical H₂O₂ Production through Two-Electron Oxygen Electrochemistry. *Advanced Energy Materials*, John Wiley & Sons, Ltd, **8**, 1801909. DOI: 10.1002/aenm.201801909.
- [20] Spellman, F.R. (2013) Handbook of Water and Wastewater Treatment Plant Operations: Third Edition. *Handbook of Water and Wastewater Treatment Plant Operations: Third Edition*, CRC Press, 1–853. DOI: 10.1201/b15579.
- [21] Babuponnusami, A. and Muthukumar, K. (2014) A Review on Fenton and Improvements to the Fenton Process for Wastewater Treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Elsevier, **2**, 557–572. DOI: 10.1016/j.jece.2013.10.011.
- [22] Murray, A.T., Voskian, S., Schreier, M., Hatton, T.A. and Surendranath, Y. (2019) Electrosynthesis of Hydrogen Peroxide by Phase-Transfer Catalysis. *Joule*, Cell Press, **3**, 2942–2954. DOI: 10.1016/j.joule.2019.09.019.
- [23] Campos-Martin, J.M., Blanco-Brieva, G. and Fierro, J.L.G. (2006) Hydrogen Peroxide Synthesis: An Outlook beyond the Anthraquinone Process. *Angewandte Chemie - International Edition*, John Wiley & Sons, Ltd, **45**, 6962–6984. DOI: 10.1002/anie.200503779.
- [24] Stone, C.H. (1944) Hydrogen Peroxide. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. DOI: 10.1021/ed021p300.
- [25] Albers, R.E., Nyström, M., Siverström, M., Sellin, A., Dellve, A.C., Andersson, U., Herrmann, W. and Berglin, T. (2001) Development of a Monolith-Based Process for H₂O₂ Production: From Idea to Large-Scale Implementation. *Catalysis Today*, Elsevier, **69**, 247–252. DOI: 10.1016/S0920-5861(01)00376-5.
- [26] Liu, B., Qiao, M., Wang, J. and Fan, K. (2002) Highly Selective Amorphous Ni-Cr-B Catalyst in 2-Ethylanthraquinone Hydrogenation to 2-

- Ethylanthrahydroquinone. *Chemical Communications*, The Royal Society of Chemistry, **2**, 1236–1237. DOI: 10.1039/b202499n.
- [27] Sheldon, R. and Kochi, J. (1981) Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds. *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, Academic press, New York. DOI: 10.1016/b978-0-12-639380-4.x5001-5.
- [28] Rust, F. (1996, January 31) Manufacture of Hydrogen Peroxide. *Zeolites*, **317**. DOI: 10.1016/0144-2449(96)83132-0.
- [29] Cochran, D.W.L.J.J.N. (2002, March 22) Production of Hydrogen Peroxide. *Membrane Technology*, **12**. DOI: 10.1016/s0958-2118(02)80183-5.
- [30] Lunsford, J.H. (2003) The Direct Formation of H₂O₂ from H₂ and O₂ over Palladium Catalysts. *Journal of Catalysis*, Academic Press, **216**, 455–460. DOI: 10.1016/S0021-9517(02)00070-2.
- [31] Edwards, J.K., Freakley, S.J., Lewis, R.J., Pritchard, J.C. and Hutchings, G.J. (2015) Advances in the Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide from Hydrogen and Oxygen. *Catalysis Today*, Elsevier, **248**, 3–9. DOI: 10.1016/j.cattod.2014.03.011.
- [32] Lewis, R.J., Ueura, K., Fukuta, Y., Freakley, S.J., Kang, L., Wang, R., He, Q., Edwards, J.K., Morgan, D.J., Yamamoto, Y. and Hutchings, G.J. (2019) The Direct Synthesis of H₂O₂ Using TS-1 Supported Catalysts. *ChemCatChem*, John Wiley & Sons, Ltd, **11**, 1673–1680. DOI: 10.1002/CCTC.201900100.
- [33] Edwards, J.K., Freakley, S.J., Carley, A.F., Kiely, C.J. and Hutchings, G.J. (2014) Strategies for Designing Supported Gold-Palladium Bimetallic Catalysts for the Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide. *Accounts of Chemical Research*, American Chemical Society, **47**, 845–854. DOI: 10.1021/AR400177C/ASSET/IMAGES/MEDIUM/AR-2013-00177C_0013.GIF.
- [34] Ranganathan, S. and Sieber, V. (2018) Recent Advances in the Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide Using Chemical Catalysis—a Review. *Catalysts*, **8**. DOI: 10.3390/catal8090379.
- [35] Chinta, S. and Lunsford, J.H. (2004) A Mechanistic Study of H₂O₂ and H₂O Formation from H₂ and O₂ Catalyzed by Palladium in an Aqueous Medium. *Journal of Catalysis*, Academic Press, **225**, 249–255. DOI: 10.1016/J.JCAT.2004.04.014.

- [36] Burch, R. and Ellis, P.R. (2003) An Investigation of Alternative Catalytic Approaches for the Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide from Hydrogen and Oxygen. *Applied Catalysis B: Environmental*, Elsevier, **42**, 203–211. DOI: 10.1016/S0926-3373(02)00232-1.
- [37] (2004) Degussa and Headwaters Plan New Route to Hydrogen Peroxide. *Focus on Catalysts*, Elsevier, **2004**, 6. DOI: 10.1016/S1351-4180(04)00697-X.
- [38] Centi, G., Dittmeyer, R., Perathoner, S. and Reif, M. (2003) Tubular Inorganic Catalytic Membrane Reactors: Advantages and Performance in Multiphase Hydrogenation Reactions. *Catalysis Today*, Elsevier, **79–80**, 139–149. DOI: 10.1016/S0920-5861(03)00019-1.
- [39] Vulpescu, G.D., Ruitenbeek, M., Van Lieshout, L.L., Correia, L.A., Meyer, D. and Pex, P.P.A.C. (2004) One-Step Selective Oxidation over a Pd-Based Catalytic Membrane; Evaluation of the Oxidation of Benzene to Phenol as a Model Reaction. *Catalysis Communications*, Elsevier, **5**, 347–351. DOI: 10.1016/J.CATCOM.2004.04.002.
- [40] Perry, S.C., Pangotra, D., Vieira, L., Csepei, L.I., Sieber, V., Wang, L., Ponce de León, C. and Walsh, F.C. (2019) Electrochemical Synthesis of Hydrogen Peroxide from Water and Oxygen. *Nature Reviews Chemistry*, Nature Publishing Group, **3**, 442–458. DOI: 10.1038/s41570-019-0110-6.
- [41] Yang, S., Verdaguer-Casadevall, A., Arnarson, L., Silvioli, L., Čolić, V., Frydendal, R., Rossmeisl, J., Chorkendorff, I. and Stephens, I.E.L. (2018) Toward the Decentralized Electrochemical Production of H₂O₂: A Focus on the Catalysis. *ACS Catalysis*, American Chemical Society, **8**, 4064–4081. DOI: 10.1021/acscatal.8b00217.
- [42] Edwards, J.K., Solsona, B., Ntainjua N, E., Carley, A.F., Herzing, A.A., Kiely, C.J. and Hutchings, G.J. (2009) Switching off Hydrogen Peroxide Hydrogenation in the Direct Synthesis Process. *Science*, American Association for the Advancement of Science, **323**, 1037–1041. DOI: 10.1126/science.1168980.
- [43] Li, N., An, J., Zhou, L., Li, T., Li, J., Feng, C. and Wang, X. (2016) A Novel Carbon Black Graphite Hybrid Air-Cathode for Efficient Hydrogen Peroxide Production in Bioelectrochemical Systems. *Journal of Power Sources*, Elsevier, **306**, 495–502. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.12.078.

- [44] Shojaei Saadi, H.A. (2014) Propylene Oxide. *Encyclopedia of Toxicology: Third Edition*, John Wiley & Sons, Ltd, Weinheim, Germany, 1117–1119. DOI: 10.1016/B978-0-12-386454-3.00644-8.
- [45] Cavani, F. and Teles, J.H. (2009) Sustainability in Catalytic Oxidation: An Alternative Approach or a Structural Evolution? *ChemSusChem*, John Wiley & Sons, Ltd, **2**, 508–534. DOI: 10.1002/cssc.200900020.
- [46] Wang, M., Ma, J., Liu, H., Luo, N., Zhao, Z. and Wang, F. (2018) Sustainable Productions of Organic Acids and Their Derivatives from Biomass via Selective Oxidative Cleavage of C-C Bond. *ACS Catalysis*, **8**, 2129–2165. DOI: 10.1021/acscatal.7b03790.
- [47] Spannring, P., Prat, I., Costas, M., Lutz, M., Bruijninx, P.C.A., Weckhuysen, B.M. and Klein Gebbink, R.J.M. (2014) Fe(6-Me-PyTACN)-Catalyzed, One-Pot Oxidative Cleavage of Methyl Oleate and Oleic Acid into Carboxylic Acids with H₂O₂ and NaIO₄. *Catalysis Science and Technology*, **4**, 708–716. DOI: 10.1039/c3cy00851g.
- [48] Rajagopalan, A., Lara, M. and Kroutil, W. (2013) Oxidative Alkene Cleavage by Chemical and Enzymatic Methods. *Advanced Synthesis and Catalysis*, **355**, 3321–3335. DOI: 10.1002/adsc.201300882.
- [49] Urgoitia, G., Sanmartin, R., Herrero, M.T. and Domínguez, E. (2017) Aerobic Cleavage of Alkenes and Alkynes into Carbonyl and Carboxyl Compounds. *ACS Catalysis*, **7**, 3050–3060. DOI: 10.1021/acscatal.6b03654.
- [50] Peckh, K., Lisicki, D., Talik, G. and Orlínska, B. (2020) Oxidation of Long-Chain α -Olefins Using Environmentally-Friendly Oxidants. *Materials*, **13**, 1–14. DOI: 10.3390/ma13204545.
- [51] Ogino, T. and Mochizuki, K. (1979) Homogeneous Permanganate Oxidation in Non-Aqueous Organic Solution. Selective Oxidations of Olefins Into 1,2-Diols or Aldehydes. *Chemistry Letters*, **8**, 443–446. DOI: 10.1246/cl.1979.443.
- [52] Wiberg, K.B. and Fox, A.S. (1963) The Mechanisms of Permanganate Oxidation. Oxidation of Tertiary Hydrogens. *Journal of the American Chemical Society*, **85**, 3487–3491. DOI: 10.1021/ja00904a040.
- [53] Youngblood, M.P. (1986) Kinetics and Mechanism of the Addition of Sulfite to p-Benzoquinone. *Journal of Organic Chemistry*, **51**, 1981–1985. DOI:

10.1021/jo00361a008.

- [54] Berkowitz, L.M. and Rylander, P.N. (1958) Use of Ruthenium Tetroxide as a Multi-Purpose Oxidant. *Journal of the American Chemical Society*, **80**, 6682–6684. DOI: 10.1021/ja01557a053.
- [55] Pappo, R., Allen, D.S., Johnson, W.S. and Lemieux, R.U. (1956) Osmium Tetroxide-Catalyzed Periodate Oxidation of Olefinic Bonds. *Journal of Organic Chemistry*, **21**, 478–479. DOI: 10.1021/jo01110a606.
- [56] Zimmermann, F., Meux, E., Mieloszynski, J.L., Lecuire, J.M. and Oget, N. (2005) Ruthenium Catalysed Oxidation without CCl₄ of Oleic Acid, Other Monoenic Fatty Acids and Alkenes. *Tetrahedron Letters*, Pergamon, **46**, 3201–3203. DOI: 10.1016/j.tetlet.2005.03.052.
- [57] Rup, S., Zimmermann, F., Meux, E., Schneider, M., Sindt, M. and Oget, N. (2009) The Ultrasound-Assisted Oxidative Scission of Monoenic Fatty Acids by Ruthenium Tetroxide Catalysis: Influence of the Mixture of Solvents. *Ultrasonics Sonochemistry*, Elsevier B.V., **16**, 266–272. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2008.08.003.
- [58] Rup, S., Sindt, M. and Oget, N. (2010) Catalytic Oxidative Cleavage of Olefins by RuO₄ Organic Solvent-Free under Ultrasonic Irradiation. *Tetrahedron Letters*, Elsevier Ltd, **51**, 3123–3126. DOI: 10.1016/j.tetlet.2010.04.040.
- [59] Wolfe, S., Hasan, S.K. and Campbell, J.R. (1970) Ruthenium Trichloride-Catalysed Hypochlorite Oxidation of Organic Compounds. *Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications*, The Royal Society of Chemistry, 1420–1421. DOI: 10.1039/C29700001420.
- [60] Yang, D. and Zhang, C. (2001) Ruthenium-Catalyzed Oxidative Cleavage of Olefins to Aldehydes. *Journal of Organic Chemistry*, J Org Chem, **66**, 4814–4818. DOI: 10.1021/jo010122p.
- [61] Ashford, S.W. and Grega, K.C. (2001) Oxidative Cleavage of 1,3-Dicarbonyls to Carboxylic Acids with Oxone. *Journal of Organic Chemistry*, **66**, 1523–1524. DOI: 10.1021/jo001579m.
- [62] Moorthy, J.N. and Parida, K.N. (2014) Oxidative Cleavage of Olefins by in Situ-Generated Catalytic 3,4,5,6-Tetramethyl-2-Iodoxybenzoic Acid/Oxone. *Journal of Organic Chemistry*, **79**, 11431–11439. DOI: 10.1021/jo502002w.
- [63] Mi, C., Li, L., Meng, X.G., Yang, R.Q. and Liao, X.H. (2016) Highly Selective

- Oxidation of Unsaturated Hydrocarbons to Carbonyl Compounds by Two-Phase Catalysis. *Tetrahedron*, **72**, 6705–6710. DOI: 10.1016/j.tet.2016.09.003.
- [64] Singh, F. V., Milagre, H.M.S., Eberlin, M.N. and Stefani, H.A. (2009) Synthesis of Benzophenones from Geminal Biaryl Ethenes Using M-Chloroperbenzoic Acid. *Tetrahedron Letters*, **50**, 2312–2316. DOI: 10.1016/j.tetlet.2009.02.164.
- [65] Hossain, M.M., Huang, W.K., Chen, H.J., Wang, P.H. and Shyu, S.G. (2014) Efficient and Selective Copper-Catalyzed Organic Solvent-Free and Biphasic Oxidation of Aromatic Gem-Disubstituted Alkenes to Carbonyl Compounds by Tert-Butyl Hydroperoxide at Room Temperature. *Green Chemistry*, *Green Chem.* DOI: 10.1039/c3gc42624f.
- [66] Ha, Y., Mu, M., Liu, Q., Ji, N., Song, C. and Ma, D. (2018) Mn-MIL-100 Heterogeneous Catalyst for the Selective Oxidative Cleavage of Alkenes to Aldehydes. *Catalysis Communications*, **103**, 51–55. DOI: 10.1016/j.catcom.2017.08.017.
- [67] Shaikh, T.M. and Hong, F. (2011) Iron-Catalyzed Oxidative Cleavage of Olefins and Alkynes to Carboxylic Acids with Aqueous Tert -Butyl Hydroperoxide. *Advanced Synthesis & Catalysis*, **353**, 1491–1496. DOI: 10.1002/adsc.201000899.
- [68] Xing, D., Guan, B., Cai, G., Fang, Z., Yang, L. and Shi, Z. (2006) Gold(I)-Catalyzed Oxidative Cleavage of a C-C Double Bond in Water. *Organic Letters*, **8**, 693–696. DOI: 10.1021/ol052830t.
- [69] Ranu, B.C., Bhadra, S. and Adak, L. (2008) Indium(III) Chloride-Catalyzed Oxidative Cleavage of Carbon-Carbon Multiple Bonds by Tert-Butyl Hydroperoxide in Water-a Safer Alternative to Ozonolysis. *Tetrahedron Letters*, **49**, 2588–2591. DOI: 10.1016/j.tetlet.2008.02.089.
- [70] Diaper, D.G.M. Ozonolysis of 1-Substituted Cycloolefins. *Can. J. Chem*, **33**, 1720–1723.
- [71] Warwel, S., Sojka, M. and Klaas, M.R. gen. (1993) Synthesis of Dicarboxylic Acids by Transition-Metal Catalyzed Oxidative Cleavage of Terminal-Unsaturated Fatty Acids. Springer, Berlin Heidelberg, **164**, 79–98. DOI: 10.1007/3-540-56252-4_26.
- [72] Zaldman, B., Kisilev, A., Sasson, Y. and Garti, N. (1988) Double Bond Oxidation of Unsaturated Fatty Acids. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **65**,

- 611–615. DOI: 10.1007/BF02540689.
- [73] Hill, K. (2001) Fats and Oils as Oleochemical Raw Materials. *Journal of Oleo Science*, **50**, 433–444. DOI: 10.5650/jos.50.433.
- [74] Baumann, H., Bühler, M., Fochem, H., Hirsinger, F., Zoebelein, H. and Falbe, J. (1988) Natural Fats and Oils—Renewable Raw Materials for the Chemical Industry. *Angewandte Chemie International Edition in English*, John Wiley & Sons, Ltd, **27**, 41–62. DOI: 10.1002/anie.198800411.
- [75] Pyszny, D. and Orlńska, B. (2018) Solvent-Free Aerobic Oxidative Cleavage of Alkenes Catalyzed by N-Hydroxyphthalimide. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, **124**, 123–138. DOI: 10.1007/s11144-017-1307-7.
- [76] Zawadiak, J., Marek, A.A., Orlinska, B. and Stec, Z. (2010) Catalytic Oxidation of Polyethylene with Oxygen under Solid-State Conditions. *Journal of Applied Polymer Science*, **118**, 1414–1420. DOI: 10.1002/app.32387.
- [77] Antonetti, C., Galletti, A.M.R., Accorinti, P., Alini, S., Babini, P., Raabova, K., Rozhko, E., Caldarelli, A., Righi, P., Cavani, F. and Concepcion, P. (2013) Two Alternative Routes for 1,2-Cyclohexanediol Synthesis by Means of Green Processes: Cyclohexene Dihydroxylation and Catechol Hydrogenation. *Applied Catalysis A: General*, Elsevier B.V., **466**, 21–31. DOI: 10.1016/j.apcata.2013.06.023.
- [78] Venturello, C. and Gambaro, M. (1989) A Convenient Catalytic Method for the Dihydroxylation of Alkenes by Hydrogen Peroxide. *Synthesis (Germany)*, **1989**, 295–297. DOI: 10.1055/s-1989-27229.
- [79] Cavani, F. and Alini, S. (2009) Synthesis of Adipic Acid: On the Way to More Sustainable Production. In: Cavani, F., Centi, G., Perathoner, S. and Trifiró, F., Eds., *Sustainable Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 367–425. DOI: 10.1002/9783527629114.ch7.
- [80] Köckritz, A., Blumenstein, M. and Martin, A. (2010) Catalytic Cleavage of Methyl Oleate or Oleic Acid. *European Journal of Lipid Science and Technology*, **112**, 58–63. DOI: 10.1002/ejlt.200900103.
- [81] Santacesaria, E., Sorrentino, A., Rainone, F., Di Serio, M. and Speranza, F. (2000) Oxidative Cleavage of the Double Bond of Monoenic Fatty Chains in Two Steps: A New Promising Route to Azelaic Acid and Other Industrial Products. *Industrial*

- and Engineering Chemistry Research*, **39**, 2766–2771. DOI: 10.1021/ie990920u.
- [82] Santacesaria, E., Ambrosio, M., Sorrentino, A., Tesser, R. and Di Serio, M. (2003) Double Bond Oxidative Cleavage of Monoenic Fatty Chains. *Catalysis Today*, **79–80**, 59–65. DOI: 10.1016/S0920-5861(03)00045-2.
- [83] Oakley, M.A., Woodward, S., Coupland, K., Parker, D. and Temple-Heald, C. (1999) Practical Dihydroxylation and C-C Cleavage of Unsaturated Fatty Acids. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **150**, 105–111. DOI: 10.1016/S1381-1169(99)00213-7.
- [84] Herrmann, W.A., Weskamp, T., Zoller, J.P. and Fischer, R.W. (2000) Methyltrioxorhenium: Oxidative Cleavage of CC-Double Bonds and Its Application in a Highly Efficient Synthesis of Vanillin from Biological Waste. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **153**, 49–52. DOI: 10.1016/S1381-1169(99)00370-2.
- [85] Nourian, M., Zadehahmadi, F., Kardanpour, R., Tangestaninejad, S., Moghadam, M., Mirkhani, V. and Mohammadpoor-Baltork, I. (2018) Highly Efficient Oxidative Cleavage of Alkenes and Cyanosilylation of Aldehydes Catalysed by Magnetically Recoverable MIL-101. *Applied Organometallic Chemistry*, **32**, 3957. DOI: 10.1002/aoc.3957.
- [86] Antonelli, E., D'Aloisio, R., Gambaro, M., Fiorani, T. and Venturello, C. (1998) Efficient Oxidative Cleavage of Olefins to Carboxylic Acids with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Methyltrioctylammonium Tetrakis(Oxidoperoxotungsto)Phosphate(3-) under Two-Phase Conditions. Synthetic Aspects and Investigation of the Reaction Course. *Journal of Organic Chemistry*, **63**, 7190–7206. DOI: 10.1021/jo980481t.
- [87] Noyori, R., Aoki, M. and Sato, K. (2003) Green Oxidation with Aqueous Hydrogen Peroxide. *Chemical Communications*, The Royal Society of Chemistry, **3**, 1977–1986. DOI: 10.1039/B303160H.
- [88] Yasutaka, I., Yamawaki, K., Toshikazu, U., Yamada, H., Yoshida, T. and Masaya, O. (1988) Hydrogen Peroxide Oxidation Catalyzed by Heteropoly Acids Combined with Cetylpyridinium Chloride: Epoxidation of Olefins and Allylic Alcohols, Ketonization of Alcohols and Diols, and Oxidative Cleavage of 1,2-Diols and Olefins. *Journal of Organic Chemistry*, American Chemical Society, **53**,

- 3587–3593. DOI: 10.1021/jo00250a032.
- [89] Pai, Z.P., Selivanova, N. V., Oleneva, P. V., Berdnikova, P. V. and Beskopyl'nyi, A.M. (2017) Catalytic Oxidation of α -Alkenes with Hydrogen Peroxide to Carboxylic Acids in the Presence of Peroxopolyoxotungstate Complexes. *Catalysis Communications*, Elsevier B.V., **88**, 45–49. DOI: 10.1016/j.catcom.2016.09.019.
- [90] Kadyrov, R. and Hackenberger, D. (2014) Oxidative Cleavage of Long Chain Olefins to Carboxylic Acids with Hydrogen Peroxide. *Topics in Catalysis*, **57**, 1366–1371. DOI: 10.1007/s11244-014-0304-6.
- [91] Pyszny, D., Piotrowski, T. and Orlińska, B. (2019) Oxidative Cleavage of Long-Chain Terminal Alkenes to Carboxylic Acids. *Organic Process Research and Development*, **23**, 309–319. DOI: 10.1021/acs.oprd.8b00368.
- [92] Jarupinthusophon, S., Thong-In, U. and Chavasiri, W. (2007) Catalytic Oxidative Cleavage of Terminal Olefins by Chromium(III) Stearate. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **270**, 289–294. DOI: 10.1016/j.molcata.2007.02.007.
- [93] Kulik, A., Martin, A., Pohl, M.M., Fischer, C. and Köckritz, A. (2014) Insights into Gold-Catalyzed Synthesis of Azelaic Acid. *Green Chemistry*, **16**, 1799–1806. DOI: 10.1039/c3gc41822g.
- [94] Drago, R.S., Corden, B.B. and Barnes, C.W. (1986) Novel Cobalt(II)-Catalyzed Oxidative Cleavage of a Carbon-Carbon Double Bond. *Journal of the American Chemical Society*, **108**, 2453–2454. DOI: 10.1021/ja00269a057.
- [95] Wang, T., Jing, X., Chen, C. and Yu, L. (2017) Organoselenium-Catalyzed Oxidative C=C Bond Cleavage: A Relatively Green Oxidation of Alkenes into Carbonyl Compounds with Hydrogen Peroxide. *Journal of Organic Chemistry*, **82**, 9342–9349. DOI: 10.1021/acs.joc.7b01245.
- [96] Chiappe, C., Sanzone, A. and Dyson, P.J. (2011) Styrene Oxidation by Hydrogen Peroxide in Ionic Liquids: The Role of the Solvent on the Competition between Two Pd-Catalyzed Processes, Oxidation and Dimerization. *Green Chemistry*, *Green Chem.* DOI: 10.1039/c0gc00945h.
- [97] Spannring, P., Yazerski, V., Bruijninx, P.C.A., Weckhuysen, B.M. and Klein Gebbink, R.J.M. (2013) Fe-Catalyzed One-Pot Oxidative Cleavage of Unsaturated Fatty Acids into Aldehydes with Hydrogen Peroxide and Sodium Periodate.

- Chemistry - A European Journal*, **19**, 15012–15018. DOI: 10.1002/chem.201301371.
- [98] Behr, A., Tenhumberg, N. and Wintzer, A. (2013) Efficient Ruthenium-Catalysed Oxidative Cleavage of Methyl Oleate with Hydrogen Peroxide as Oxidant. *RSC Advances*, **3**, 172–180. DOI: 10.1039/c2ra22370h.
- [99] Pai, Z.P., Tolstikov, A.G., Berdnikova, P. V., Kustova, G.N., Khlebnikova, T.B., Selivanova, N. V., Shangina, A.B. and Kostrovskii, V.G. (2005) Catalytic Oxidation of Olefins and Alcohols with Hydrogen Peroxide in a Two-Phase System Giving Mono- and Dicarboxylic Acids. *Russian Chemical Bulletin*, **54**, 1847–1854. DOI: 10.1007/s11172-006-0047-z.
- [100] Sato, K., Aoki, M. and Noyori, R. (1998) A “Green” Route to Adipic Acid : Direct Oxidation of Cyclohexenes with 30 Percent Hydrogen Peroxide Onset of Catalytic Activity of Gold Clusters on Titania with the Appearance of Nonmetallic Properties. *Science*, **281**, 1646–1648.
- [101] Wen, Y., Wang, X., Wei, H., Li, B., Jin, P. and Li, L. (2012) A Large-Scale Continuous-Flow Process for the Production of Adipic Acid via Catalytic Oxidation of Cyclohexene with H₂O₂. *Green Chemistry, Green Chem.* DOI: 10.1039/c2gc35677e.
- [102] Benessere, V., Cucciolito, M.E., Santis, A. De, Serio, M. Di, Esposito, R., Ruffo, F., Turco, R., De Santis, A., Di Serio, M., Esposito, R., Ruffo, F., Turco, R., Santis, A. De, Serio, M. Di, Esposito, R., Ruffo, F. and Turco, R. (2015) Sustainable Process for Production of Azelaic Acid Through Oxidative Cleavage of Oleic Acid. *Journal of the American Oil Chemists’ Society*, Springer Berlin Heidelberg, **92**, 1701–1707. DOI: 10.1007/s11746-015-2727-z.
- [103] Godard, A., De Caro, P., Thiebaud-Roux, S., Vedrenne, E. and Mouloungui, Z. (2013) New Environmentally Friendly Oxidative Scission of Oleic Acid into Azelaic Acid and Pelargonic Acid. *JAOCs, Journal of the American Oil Chemists’ Society*, **90**, 133–140. DOI: 10.1007/s11746-012-2134-7.
- [104] Enferadi Kerenkan, A., Béland, F. and Do, T.O. (2016) Chemically Catalyzed Oxidative Cleavage of Unsaturated Fatty Acids and Their Derivatives into Valuable Products for Industrial Applications: A Review and Perspective. *Catalysis Science and Technology*, **6**, 971–987. DOI: 10.1039/c5cy01118c.

- [105] Yazerski, V.A., Spannring, P., Gatineau, D., Woerde, C.H.M., Wieclawska, S.M., Lutz, M., Kleijn, H. and Klein Gebbink, R.J.M. (2014) Making Fe(BPBP)-Catalyzed C-H and CC Oxidations More Affordable. *Organic and Biomolecular Chemistry*, **12**, 2062–2070. DOI: 10.1039/c3ob42249f.
- [106] Pope, M.T. 1933-. (1983) Heteropoly and Isopoly Oxometalates. <https://link.springer.com/book/9783662120064>.
- [107] Venturello, C., Alneri, E. and Ricci, M. (1983) A New, Effective Catalytic System for Epoxidation of Olefins by Hydrogen Peroxide under Phase-Transfer Conditions. *Journal of Organic Chemistry*, **48**, 3831–3833. DOI: 10.1021/jo00169a052.
- [108] Duncan, D.C., Chambers, R.C., Hecht, E. and Hill, C.L. (1995) Mechanism and Dynamics in the H₃[PW₁₂O₄₀]-Catalyzed Selective Epoxidation of Terminal Olefins by H₂O₂. Formation, Reactivity, and Stability of {PO₄[WO(O₂)₂]₄}³⁻. *Journal of the American Chemical Society*, American Chemical Society, **117**, 681–691. DOI: 10.1021/ja00107a012.
- [109] Cornils, B., Herrmann, W.A., Wong, C., Zanthoff, H. and Eds, R. (2007) Catalysis from A to Z. Focus on Catalysts. DOI: 10.1016/s1351-4180(07)70462-2.
- [110] Albanese, D., Foschi, F. and Penso, M. (2015) Sustainable Oxidations under Phase-Transfer Catalysis Conditions. DOI: 10.1021/acs.oprd.5b00385.
- [111] Sato, K. (2004) Green Oxidation with Aqueous Hydrogen Peroxide. *AIST Today (International Edition)*, 32. DOI: 10.5363/tits.14.3_60.
- [112] Orlińska, B. (2010) N-Hydroxyphthalimide in Combination with Cu(II), Co(II) or Mn(II) Salts as Catalytic Systems for the Oxidation of Isopropyl-Aromatic Hydrocarbons with Oxygen. *Tetrahedron Letters*, **51**, 4100–4102. DOI: 10.1016/j.tetlet.2010.05.128.
- [113] (2022) AlphaPlus® C30 + Technical Data. 77387. <https://www.cpchem.com/what-we-do/solutions/normal-alpha-olefins/products/alphaplusr-c30>.
- [114] Schmidt, R., Griesbaum, K., Behr, A., Biedenkapp, D., Voges, H.-W., Garbe, D., Paetz, C., Collin, G., Mayer, D. and Höke, H. (2014) Hydrocarbons. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, Weinheim, Germany, 1–74. DOI: 10.1002/14356007.A13_227.PUB3.

- [115] Nagyházi, M., Lukács, Á., Turczel, G., Hancsók, J., Valyon, J., Bényei, A., Kéki, S. and Tuba, R. (2022) Catalytic Decomposition of Long-Chain Olefins to Propylene via Isomerization-Metathesis Using Latent Bicyclic (Alkyl)(Amino)Carbene-Ruthenium Olefin Metathesis Catalysts. *Angewandte Chemie - International Edition*, John Wiley & Sons, Ltd, **61**, e202204413. DOI: 10.1002/anie.202204413.
- [116] Kitphaitun, S., Takeshita, H. and Nomura, K. (2022) Analysis of Ethylene Copolymers with Long-Chain α -Olefins (1-Dodecene, 1-Tetradecene, 1-Hexadecene): A Transition between Main Chain Crystallization and Side Chain Crystallization. *ACS Omega*, American Chemical Society, **7**, 6900–6910. DOI: 10.1021/acsomega.1c06560.
- [117] Adhikari, S., Zhang, J., Unocic, K., Wegener, E.C., Kunal, P., Deka, D.J., Toops, T., Sinha Majumdar, S., Krause, T.R., Liu, D. and Li, Z. (2022) Direct 2,3-Butanediol Conversion to Butene-Rich C3+Olefins over Copper-Modified 2D Pillared MFI: Consequence of Reduced Diffusion Length. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, American Chemical Society, **10**, 1664–1674. DOI: 10.1021/acssuschemeng.1c07670.
- [118] Rosli, M.N. and Aziz, N. (2016) Simulation of Ethane Steam Cracking with Severity Evaluation. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, IOP Publishing, **162**, 012017. DOI: 10.1088/1757-899X/162/1/012017.
- [119] Edward Grzywa and Jacek Molenda. (2016) *Technologia Podstawowych Syntezy Organicznych Tom 2. Naukowo-Techniczne*, W., Ed., Warszawa.
- [120] Griesbaum, K., Behr, A., Biedenkapp, D., Voges, H.-W., Garbe, D., Paetz, C., Collin, G., Mayer, D. and Höke, H. (2000) Hydrocarbons. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd. DOI: 10.1002/14356007.A13_227.
- [121] Franke, M., Berna, J.L., Cavalli, L., Renta, C., Stalmans, M. and Thomas, H. (1995) Life-Cycle Inventory for the Production of Petrochemical Intermediates in Europe. *Tenside, Surfactants, Detergents*, **32**, 384–396.
- [122] Wasserscheid, P., J. and. (2013) Chemical Technology: An Integral Textbook. 695–696. <http://as.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-3527304460.html>.

- [123] Keim, W. (2013) Oligomerization of Ethylene to α -Olefins: Discovery and Development of the Shell Higher Olefin Process (SHOP). *Angewandte Chemie - International Edition*, **52**, 12492–12496. DOI: 10.1002/anie.201305308.
- [124] Butler, E., Devlin, G. and McDonnell, K. (2011) Waste Polyolefins to Liquid Fuels via Pyrolysis: Review of Commercial State-of-the-Art and Recent Laboratory Research. *Waste and Biomass Valorization*, Springer, **2**, 227–255. DOI: 10.1007/s12649-011-9067-5.
- [125] Demirbaş, A. (2003) Hydrocarbons from Pyrolysis and Hydrolysis Processes of Biomass. *Energy Sources*, Taylor & Francis, **25**, 67–75. DOI: 10.1080/00908310290142127.
- [126] Yang, C., Shang, H., Li, J., Fan, X., Sun, J. and Duan, A. (2023) A Review on the Microwave-Assisted Pyrolysis of Waste Plastics. *Processes*, Frontiers Media S.A., **11**, 960894. DOI: 10.3390/pr11051487.
- [127] Al-Salem, S.M. (2021) Use of Polyethylene as a Feedstock for Value Added Product Recovery: Wax Recovery from Pyrolysis. *WIT Transactions on Engineering Sciences*, **133**, 93–99. DOI: 10.2495/MC210091.
- [128] Vargas, C. and Hanandeh, A. El. (2024) The Utilisation of Polyethylene Waste Pyrolytic Wax as an Additive to Enhance the Performance of Virgin and Polypropylene-Modified Bitumen. *International Journal of Pavement Research and Technology*, Springer, **17**, 929–951. DOI: 10.1007/s42947-023-00278-y.
- [129] Lxvii, R.O.K. (2011) Emulsje Woskowe – Innowacyjne Produkty , Innowacyjne Technologie Wytwarzania. *Nafta-Gaz*, **3**, 674–682.
- [130] Fang, S., Pu, X., Usman, A., Hu, J., Han, X., Ye, L., Qin, Y., Liu, P., Luan, B. and Liu, J. (2024) Performance Improvement on the Cold Flow Properties of Crude Oil with High Asphaltene by Adjusting the Polarity of the Third Monomer in Polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, **141**. DOI: 10.1002/app.55254.
- [131] Venkatesan, R., Östlund, J.A., Chawla, H., Wattana, P., Nydén, M. and Fogler, H.S. (2003) The Effect of Asphaltenes on the Gelation of Waxy Oils. *Energy and Fuels*, **17**, 1630–1640. DOI: 10.1021/ef034013k.
- [132] Puşcaş, A., Mureşan, V. and Muste, S. (2021) Application of Analytical Methods for the Comprehensive Analysis of Oleogels—A Review. *Polymers*, **13**. DOI: 10.3390/polym13121934.

- [133] Elkatory, M.R., Hassaan, M.A., Soliman, E.A., Niculescu, V.C., Raboaca, M.S. and El Nemr, A. (2023) Influence of Poly (Benzyl Oleate-Co-Maleic Anhydride) Pour Point Depressant with Di-Stearyl Amine on Waxy Crude Oil. *Polymers*, **15**. DOI: 10.3390/polym15020306.
- [134] Bidmus, H.O. and Mehrotra, A.K. (2009) Solids Deposition during “Cold Flow” of Wax-Solvent Mixtures in a Flow-Loop Apparatus with Heat Transfer. *Energy and Fuels*, **23**, 3184–3194. DOI: 10.1021/ef900224r.
- [135] Krendlinger, E. (2023) Waxes. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Ltd, 1–28. DOI: 10.1002/0471238961.2301240503152020.A01.PUB3.
- [136] Sato, K., Aoki, M. and Ogawa, M. (1996) A Practical Method for Epoxidation of Terminal Olefins with 30 % Hydrogen Peroxide under Halide-Free Conditions. **3263**, 8310–8311.
- [137] Saedi, Z., Tangestaninejad, S., Moghadam, M., Mirkhani, V. and Mohammadpoor-Baltork, I. (2012) MIL-101 Metal-Organic Framework: A Highly Efficient Heterogeneous Catalyst for Oxidative Cleavage of Alkenes with H₂O₂. *Catalysis Communications*, Elsevier B.V., **17**, 18–22. DOI: 10.1016/j.catcom.2011.10.005.
- [138] Zhao, T., Zhu, H. and Dong, M. (2020) Comparison of Catalytic Activity of Chromium – Benzenedicarboxylate Metal – Organic. **101**.
- [139] Tangestaninejad, S., Moghadam, M., Mirkhani, V., Mohammadpoor-Baltork, I., Shams, E. and Salavati, H. (2008) Olefin Epoxidation with H₂O₂ Catalyzed by Vanadium-Containing Polyphosphomolybdates Immobilized on TiO₂ Nanoparticles under Different Conditions. *Catalysis Communications*, **9**, 1001–1009. DOI: 10.1016/j.catcom.2007.10.018.
- [140] Van De Vyver, S. and Román-Leshkov, Y. (2013) Emerging Catalytic Processes for the Production of Adipic Acid. *Catalysis Science and Technology*, The Royal Society of Chemistry, **3**, 1465–1479. DOI: 10.1039/c3cy20728e.
- [141] Beardslee, T. and Picataggio, S. (2012) Bio-Based Adipic Acid from Renewable Oils. *Lipid Technology*, John Wiley & Sons, Ltd, **24**, 223–225. DOI: 10.1002/lite.201200230.
- [142] Bart, J.C.J. and Cavallaro, S. (2015) Transiting from Adipic Acid to Bioadipic Acid. 1, Petroleum-Based Processes. *Industrial and Engineering Chemistry*

- Research*, American Chemical Society, **54**, 1–46. DOI: 10.1021/ie5020734.
- [143] Thomas, J.M. and Raja, R. (2001) Catalytically Active Centres in Porous Oxides: Design and Performance of Highly Selective New Catalysts. *Chemical Communications*, The Royal Society of Chemistry, 675–687. DOI: 10.1039/b100369k.
- [144] Raja, R., Sankar, G. and Thomas, J.M. (1999) New Catalysts for the Aerobic Selective Oxidation of Hydrocarbons: Mn(III)- and Co(III)-Containing Molecular Sieves for the Epoxidation of Alkenes. *Chemical Communications*, 829–830. DOI: 10.1039/a901127g.
- [145] Sato, K., Aoki, M. and Noyori, R. (1999) A “Green” Route to Adipic Acid: Direct Oxidation of Cyclohexenes with 30 Percent Hydrogen Peroxide. *Chemtracts*, American Association for the Advancement of Science, **12**, 532–533. DOI: 10.1126/SCIENCE.281.5383.1646/ASSET/9C10C397-8441-4574-B32E-2889AE39B3D7/ASSETS/GRAPHIC/SE3586791002.JPEG.
- [146] Jin, P., Zhao, Z., Dai, Z., Wei, D., Tang, M. and Wang, X. (2011) Influence of Reaction Conditions on Product Distribution in the Green Oxidation of Cyclohexene to Adipic Acid with Hydrogen Peroxide. *Catalysis Today*, Elsevier, **175**, 619–624. DOI: 10.1016/j.cattod.2011.04.041.
- [147] Jin, P., Zhu, L., Wei, D., Tang, M. and Wang, X. (2011) A DFT Study on the Mechanisms of Tungsten-Catalyzed Baeyer-Villiger Reaction Using Hydrogen Peroxide as Oxidant. *Computational and Theoretical Chemistry*, Elsevier, **966**, 207–212. DOI: 10.1016/j.comptc.2011.03.002.
- [148] Fujitani, K., Mizutani, T., Oida, T. and Kawase, T. (2009) Oxidative Cleavage with Hydrogen Peroxide: Preparation of Polycarboxylic Acids from Cyclic Olefins. *Journal of Oleo Science*, **58**, 37–42. DOI: 10.5650/jos.58.37.
- [149] Cousin, T., Chatel, G., Andrioletti, B. and Draye, M. (2021) Oxidative Cleavage of Cycloalkenes Using Hydrogen Peroxide and a Tungsten-Based Catalyst: Towards a Complete Mechanistic Investigation. *New Journal of Chemistry*, The Royal Society of Chemistry, **45**, 235–242. DOI: 10.1039/D0NJ03592K.
- [150] Krow, G.R. (1993) The Baeyer–Villiger Oxidation of Ketones and Aldehydes. *Organic Reactions*, John Wiley & Sons, Ltd, 251–798. DOI: 10.1002/0471264180.or043.03.

- [151] Soutelo-Maria, A., Dubois, J.L., Couturier, J.L. and Cravotto, G. (2018) Oxidative Cleavage of Fatty Acid Derivatives for Monomer Synthesis. *Catalysts*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, **8**, 1–17. DOI: 10.3390/catal8100464.
- [152] Lopalco, A., Dalwadi, G., Niu, S., Schowen, R.L., Douglas, J. and Stella, V.J. (2016) Mechanism of Decarboxylation of Pyruvic Acid in the Presence of Hydrogen Peroxide. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, J Pharm Sci, **105**, 705–713. DOI: 10.1002/jps.24653.
- [153] Venturello, C., D'Aloisio, R., Bart, J.C.J. and Ricci, M. (1985) A New Peroxotungsten Heteropoly Anion with Special Oxidizing Properties: Synthesis and Structure of Tetrahexylammonium Tetra(Diperoxotungsto)Phosphate(3-). *Journal of Molecular Catalysis*, Elsevier, **32**, 107–110. DOI: 10.1016/0304-5102(85)85037-9.
- [154] Ishii, Y., Iwahama, T., Sakaguchi, S., Nakayama, K. and Nishiyama, Y. (1996) Alkane Oxidation with Molecular Oxygen Using a New Efficient Catalytic System: N-Hydroxyphthalimide (NHPI) Combined with Co(Acac)_n (n = 2 or 3). *Journal of Organic Chemistry*, American Chemical Society, **61**, 4520–4526. DOI: 10.1021/jo951970l.
- [155] Antonetti, C., Galletti, A.M.R., Accorinti, P., Alini, S., Babini, P., Raabova, K., Rozhko, E., Caldarelli, A., Righi, P., Cavani, F. and Concepcion, P. (2013) Two Alternative Routes for 1,2-Cyclohexanediol Synthesis by Means of Green Processes: Cyclohexene Dihydroxylation and Catechol Hydrogenation. *Applied Catalysis A: General*, **466**, 21–31. DOI: 10.1016/j.apcata.2013.06.023.
- [156] Yu, L., Wang, J., Chen, T., Wang, Y. and Xu, Q. (2014) Recyclable 1,2-Bis[3,5-Bis(Trifluoromethyl)Phenyl]Disilane-Catalyzed Oxidation of Cyclohexene with H₂O₂: A Practical Access to Trans-1,2-Cyclohexanediol. *Applied Organometallic Chemistry*, **28**, 652–656. DOI: 10.1002/aoc.3175.
- [157] Rosatella, A.A. and Afonso, C.A.M. (2011) Brønsted Acid-Catalyzed Dihydroxylation of Olefins in Aqueous Medium. *Advanced Synthesis and Catalysis*, **353**, 2920–2926. DOI: 10.1002/adsc.201100187.
- [158] Rinaldi, R., Sepúlveda, J. and Schuchardt, U. (2004) Cyclohexene and Cyclooctene Epoxidation with Aqueous Hydrogen Peroxide Using Transition

- Metal-Free Sol-Gel Alumina as Catalyst. *Advanced Synthesis & Catalysis*, **346**, 281–285. DOI: 10.1002/adsc.200303176.
- [159] Wang, Y., Yu, L., Zhu, B. and Yu, L. (2016) Design and Preparation of a Polymer Resin-Supported Organoselenium Catalyst with Industrial Potential. *Journal of Materials Chemistry A*, Royal Society of Chemistry, **4**, 10828–10833. DOI: 10.1039/c6ta02566h.
- [160] Pudukudy, M., Jia, Q., Dong, Y., Yue, Z. and Shan, S. (2019) Magnetically Separable and Reusable RGO/Fe₃O₄ Nanocomposites for the Selective Liquid Phase Oxidation of Cyclohexene to 1,2-Cyclohexane Diol. *RSC Advances*, Royal Society of Chemistry, **9**, 32517–32534. DOI: 10.1039/c9ra04685b.
- [161] Lee, S.O., Raja, R., Harris, K.D.M., Thomas, J.M., Johnson, B.F.G. and Sankar, G. (2003) Mechanistic Insights into the Conversion of Cyclohexene to Adipic Acid by H₂O₂ in the Presence of a TAPO-5 Catalyst. *Angewandte Chemie - International Edition*, **42**, 1520–1523. DOI: 10.1002/anie.200250351.
- [162] Boudjema, S., Vispe, E., Choukchou-Braham, A., Mayoral, J.A., Bachir, R. and Fraile, J.M. (2015) Preparation and Characterization of Activated Montmorillonite Clay Supported 11-Molybdo-Vanado-Phosphoric Acid for Cyclohexene Oxidation. *RSC Advances*, Royal Society of Chemistry, **5**, 6853–6863. DOI: 10.1039/c4ra13604g.
- [163] Yamaguchi, K., Yoshida, C., Uchida, S. and Mizuno, N. (2005) Peroxotungstate Immobilized on Ionic Liquid-Modified Silica as a Heterogeneous Epoxidation Catalyst with Hydrogen Peroxide. *Journal of the American Chemical Society*, **127**, 530–531. DOI: 10.1021/ja043688e.
- [164] Ambili, V.K. (2011) Studies on Catalysis by Ordered Mesoporous SBA-15 Materials Modified with Transition Metals. *Tese (Doutorado em Química)*, Cochin University of Science and Technology, Cochin University of Science and Technology, Department of Applied Chemistry, Cochin, **4**, 240.
- [165] Cheng, C.Y., Lin, K.J., Prasad, M.R., Fu, S.J., Chang, S.Y., Shyu, S.G., Sheu, H.S., Chen, C.H., Chuang, C.H. and Lin, M.T. (2007) Synthesis of a Reusable Oxotungsten-Containing SBA-15 Mesoporous Catalyst for the Organic Solvent-Free Conversion of Cyclohexene to Adipic Acid. *Catalysis Communications*, **8**, 1060–1064. DOI: 10.1016/j.catcom.2006.10.027.

- [166] Deng, Y., Ma, Z., Wang, K. and Chen, J. (1999) Clean Synthesis of Adipic Acid by Direct Oxidation of Cyclohexene with H₂O₂ over Peroxytungstate–Organic Complex Catalysts. *Green Chemistry*, The Royal Society of Chemistry, **1**, 275–276. DOI: 10.1039/A908889J.
- [167] Li, H., Zhu, W., He, X., Zhang, Q., Pan, J. and Yan, Y. (2007) Oxodiperoxo Tungsten Complex-Catalyzed Synthesis of Adipic Acid with Hydrogen Peroxide. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, **92**, 319–327. DOI: 10.1007/s11144-007-5199-9.
- [168] Lambert, A., Plucinski, P. and Kozhevnikov, I. V. (2003) Polyoxometalate-Catalysed Epoxidation of 1-Octene with Hydrogen Peroxide in Microemulsions Coupled with Ultrafiltration. *Chemical Communications*, The Royal Society of Chemistry, **3**, 714–715. DOI: 10.1039/b300494p.
- [169] Kaur, J. and Kozhevnikov, I. V. (2004) Polyoxometalate-Catalysed Epoxidation of Propylene with Hydrogen Peroxide: Microemulsion versus Biphasic Process. *Catalysis Communications*, Elsevier, **5**, 709–713. DOI: 10.1016/j.catcom.2004.09.004.
- [170] Neumann, R. and Khenkin, A.M. (1994) Peroxometalate Catalyzed Oxidations with Hydrogen Peroxide in Biphasic Reaction Media: Reactions in Inverse Emulsions. *Journal of Organic Chemistry*, **59**, 7577–7579. DOI: 10.1021/jo00104a006.
- [171] Zhu, W., Li, H., He, X., Zhang, Q., Shu, H. and Yan, Y. (2008) Synthesis of Adipic Acid Catalyzed by Surfactant-Type Peroxotungstates and Peroxomolybdates. *Catalysis Communications*, Elsevier, **9**, 551–555. DOI: 10.1016/j.catcom.2007.07.038.
- [172] Ribeiro, A.P.C., Spada, E., Bertani, R. and Martins, L.M.D.R.S. (2020) Adipic Acid Route: Oxidation of Cyclohexene vs. Cyclohexane. *Catalysts*, **10**, 1–7. DOI: 10.3390/catal10121443.
- [173] Rogers, O., Pattisson, S., Engel, R. V., Jenkins, R.L., Whiston, K., Taylor, S.H. and Hutchings, G.J. (2020) Adipic Acid Formation from Cyclohexanediol Using Platinum and Vanadium Catalysts: Elucidating the Role of Homogeneous Vanadium Species. *Catalysis Science and Technology*, Royal Society of Chemistry, **10**, 4210–4218. DOI: 10.1039/d0cy00914h.

- [174] Obara, N., Hirasawa, S., Tamura, M., Nakagawa, Y. and Tomishige, K. (2016) Oxidative Cleavage of Vicinal Diols with the Combination of Platinum and Vanadium Catalysts and Molecular Oxygen. *ChemCatChem*, **8**, 1732–1738. DOI: 10.1002/cctc.201600153.
- [175] Brégeault, J.M., Launay, F. and Atlamsani, A. (2001) Catalytic Oxidative Carbon-Carbon Bond Cleavage of Ketones with Dioxygen: Assessment of Some Metal Complexes. Some Alternatives for Preparing α , ω -Dicarboxylic Acids. *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences - Series IIc: Chemistry*, **4**, 11–26. DOI: 10.1016/S1387-1609(00)01228-2.
- [176] Takezawa, E., Sakaguchi, S. and Ishii, Y. (1999) Oxidative Cleavage of Vic-Diols to Aldehydes with Dioxygen Catalyzed by Ru(PPh₃)₃Cl₂ on Active Carbon. *Organic Letters*, American Chemical Society, **1**, 713–715. DOI: 10.1021/ol990117w.
- [177] Rozhko, E., Raabova, K., Macchia, F., Malmusi, A., Righi, P., Accorinti, P., Alini, S., Babini, P., Cerrato, G., Manzoli, M. and Cavani, F. (2013) Oxidation of 1,2-Cyclohexanediol to Adipic Acid with Oxygen: A Study into Selectivity-Affecting Parameters. *ChemCatChem*, **5**, 1998–2008. DOI: 10.1002/cctc.201200825.
- [178] Iwahama, T., Yoshino, Y., Keitoku, T., Sakaguchi, S. and Ishii, Y. (2000) Efficient Oxidation of Alcohols to Carbonyl Compounds with Molecular Oxygen Catalyzed by N-Hydroxyphthalimide Combined with a Co Species. *Journal of Organic Chemistry*, **65**, 6502–6507. DOI: 10.1021/jo000760s.
- [179] Pyszny, D., Piotrowski, T., Orlńska, B. and Org. Process Res. Dev, **23**, 309–319.
- [180] Pyszny, D., Zawadiak, J.A.N. and Piotrowski, T. (2018) PL 230814. **18**.
- [181] Gunchenko, P.A., Li, J., Liu, B., Chen, H., Pashenko, A.E., Bakhonsky, V. V., Zhuk, T.S. and Fokin, A.A. (2018) Aerobic Oxidations with N-Hydroxyphthalimide in Trifluoroacetic Acid. *Molecular Catalysis*, Elsevier B.V., **447**, 72–79. DOI: 10.1016/j.mcat.2017.12.017.
- [182] Sutradhar, M., Martins, L.M.D.R.S., Guedes da Silva, M.F.C. and Pombeiro, A.J.L. (2015) Vanadium Complexes: Recent Progress in Oxidation Catalysis. *Coordination Chemistry Reviews*, Elsevier, **301–302**, 200–239. DOI: 10.1016/j.ccr.2015.01.020.
- [183] Velusamy, S. and Punniyamurthy, T. (2004) Novel Vanadium-Catalyzed

- Oxidation of Alcohols to Aldehydes and Ketones under Atmospheric Oxygen. *Organic Letters*, American Chemical Society, **6**, 217–219. DOI: 10.1021/ol036166x.
- [184] Huang, X., Zhang, X., Zhang, D., Yang, S., Feng, X., Li, J., Lin, Z., Cao, J., Pan, R., Chi, Y., Wang, B. and Hu, C. (2014) Binary Pd-Polyoxometalates and Isolation of a Ternary Pd-V-Polyoxomolybdate Active Species for Selective Aerobic Oxidation of Alcohols. *Chemistry - A European Journal*, **20**, 2557–2564. DOI: 10.1002/chem.201303714.
- [185] Suzuki, Y., Harada, E., Nakamaru, K., Takeda, Y., Sano, M., Hashimoto, K. and Miyake, T. (2007) Direct Oxidation of Cycloalkanes with Molecular Oxygen to Dicarboxylic Acids Using Isoamyl Nitrite. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **276**, 1–7. DOI: 10.1016/j.molcata.2007.05.038.
- [186] Lisicki, D., Orlńska, B., Martyniuk, T., Dziuba, K. and Bińczak, J. (2023) Selective Oxidation of Cyclohexanone to Adipic Acid Using Molecular Oxygen in the Presence of Alkyl Nitrites and Transition Metals as Catalysts. *Materials*, **16**. DOI: 10.3390/ma16165722.
- [187] Khenkin, A.M. and Neumann, R. (2002) Aerobic Oxidation of Vicinal Diols Catalyzed by an Anderson-Type Polyoxometalate, [IMo₆O₂₄]⁵⁻. *Advanced Synthesis and Catalysis*, **344**, 1017–1021. DOI: 10.1002/1615-4169(200210)344:9<1017::AID-ADSC1017>3.0.CO;2-X.

15. Dorobek naukowy

Publikacje z listy filadelfijskiej

1. G. Dobras, K. Peckh, D. Lisicki, B. Orlińska, „Metody utleniającego rozszczepienia kwasu oleinowego o potencjalnym zastosowaniu przemysłowym”, *Przemysł Chemiczny*, 2020, vol. 99, nr 5, s.789-794., 70p., IF: 0,464, DOI: 10.15199/62.2020.5.22
2. K. Peckh, G Dobras, D. Lisicki, B. Orlińska, „Oxidation of Long-Chain α -Olefins Using Environmentally-Friendly Oxidants”, *Materials*, 2020, vol. 13, nr 20, s.1-14, Numer artykułu:4545., 140p., IF: 3,623, DOI: 10.3390/ma13204545
3. K. Peckh, B. Orlińska, „Transition Metal Salts of Carboxylated Multiwalled Carbon Nanotubes in Combination with N-hydroxyphthalimide as Catalytic Systems for Hydrocarbon Oxidation”, *Materials*, 2021, vol. 14, nr 9, s.1-11, Numer artykułu:2314., 140p., IF: 3,623, DOI: 10.3390/ma14092314
4. K. Peckh, D. Lisicki, E. Pabich, B. Orlińska, „Oxidation of 1,2-cyclohexanediol as a step for adipic acid synthesis”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2022, vol. 110, s.131-136., 100p., IF: 6,064, DOI: 10.1016/j.jiec.2022.02.053
5. S. Ul Azam, K. Peckh, B. Orlińska, SCILL-SILP hybrid catalytic system by employing carbon nanotubes as a support for the selective oxidation of ethylbenzene to acetophenone, *Chemical Engineering Journal*, 2022, vol. 457, Numer artykułu:141207, 200p., IF: 16,744, DOI: 10.1016/j.cej.2022.141207
6. D. Lisicki, B. Orlińska, K.Peckh, T. Martyniuk, K. Dziuba, „Developing a new process for adipic acid production”, *Przemysł Chemiczny*, 2024, vol. 103, nr 10, s.1114-1123, 70p. IF: 0,50, DOI: DOI:10.15199/62.2024.10.7
7. K. Peckh, D. Lisicki, B. Orlińska, „Oxidation of long-chain α -olefins in aqueous dispersion using H₂O₂ and O₂” *Przemysł Chemiczny*, 2025, vol. 104, nr 3, s.377-384. 70p., DOI:10.15199/62.2025.3.8

Inne publikacje

1. Gabriela Dobras, Kamil Peckh „Katalizatory modyfikowane cieczami jonowymi i ich zastosowanie w reakcjach organicznych” w *Wybrane zagadnienia z zakresu inżynierii chemicznej i procesowej*, Wydawnictwo Naukowe TYGIEL sp. z o.o. Wydanie online 15.09.2020, Lublin, ISBN:978-83-66489-25-7, strony 7-20.
2. Kamil Peckh, „Nanorurki węglowe w reakcjach utleniania węglowodorów tlenem”, *Nowoczesne technologie XXI w. - przegląd, trendy i badania*, t. 2, s. 7–15, Wydawnictwo Naukowe TYGIEL sp. z o.o., Lublin, 2019.
3. Krzysztof Szatka, Adam Kurzak, Dawid Lisicki, Kamil Peckh; Porównanie właściwości chemicznych i fizycznych produktów ropopochodnych; Projekt Politechnika. I edycja konkursu na projekty realizowane z uczniami szkół ponadpodstawowych w ramach programu Inicjatywa Doskonałości - Uczelnia Badawcza, Monografia / Politechnika Śląska, nr 1025, 2024, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, 134 s., ISBN 978-83-7880-679-0.

Projekty badawcze

1. „Nowa metoda otrzymywania długołańcuchowych kwasów karboksylowych” w ramach projektu „III konkurs w ramach Wspólnego Przedsięwzięcia, realizowanego wraz z Narodowym Centrum Nauki, dotyczącego wsparcia praktycznego wykorzystania wyników badań podstawowych TANGO” Projekt finansowany przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju (nr.: 04/050/TAN19/0088). Projekt rozpoczął się 01.07.2019 r. a zakończył 31.12.2020 r. Pełniona funkcja: wykonawca.
2. Projekt NB-50/RCH5/2020 pt. „Nowe metody otrzymywania kwasów dikarboksylowych” finansowany przez Grupę Azoty Zakłady Azotowe „Puławy”. Projekt rozpoczął się 26.03.2020 r. a zakończył 24.07.2020 r. Zadanie: Określenie składu produktów reakcji utleniania z wykorzystaniem techniki GC i GC-MS; przygotowanie raportu pisemnego. Pełniona funkcja: wykonawca
3. Projekt POIR.01.01.01-00-0015/20 pt.: Przyjazna dla środowiska technologia otrzymywania kwasu adypinowego na drodze utleniania cykloheksanonu, w ramach konkursu: 1/1.1.1/2020 realizowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju. Data rozpoczęcia projektu: 01.07.2021, Data zakończenia projektu: 01.04.2023. Pełniona funkcja: wykonawca
4. Projekt NB-281/RCH5/2018 pt.: Badania nad otrzymywaniem kwasu adypinowego ze strumienia odpadowego z procesu utleniania cykloheksanu (PUC). Data rozpoczęcia 15.10.2018, data zakończenia 14.04.2019. Zleceniodawca: GRUPA AZOTY ZAKŁADY AZOTOWE „PUŁAWY” S.A. Zadanie: Przeprowadzenie badań nad wydzielaniem i oczyszczaniem kwasu adypinowego. Sporządzenie pisemnych raportów. Pełniona funkcja: wykonawca
5. Projekt NB-204/RCH5/2022 pt.: Badania procesu utleniania aldehydu 2-etyloheksylowego do kwasu 2-etyloheksylowego. Data rozpoczęcia 09.2022, data zakończenia 12.2022. Zleceniodawca: GRUPA AZOTY ZAKŁADY AZOTOWE „Kędzierzyn” S.A. Pełniona funkcja: wykonawca

Patenty

1. Patent PL 238712 (O udzieleniu patentu ogłoszono: 27.09.2021 WUP 26/2021), „Sposób utleniania wyższych alfa-olefin do kwasów karboksylowych”; Beata Orlińska, Kamil Peckh, Gabriela Dobras, Dawid Lisicki
2. Patent PL 242368 (O udzieleniu patentu ogłoszono: 13.02.2023 WUP 07/2023), „Sposób wydzielania i oczyszczania kwasu adypinowego z produktów ubocznych utleniania cykloheksanu”; Dawid Lisicki, Beata Orlińska, Gabriela Dobras, Kamil Peckh, Szymon Zyguła, Dariusz Tadasiewicz, Lech Schimmelpfenning, Krzysztof Dziuba, Tomasz Martyniuk
3. Patent PL 242369 (O udzieleniu patentu ogłoszono: 13.02.2023 WUP 07/2023), „Sposób zwiększania zawartości kwasu adypinowego w produktach ubocznych procesu utleniania cykloheksanu”; Dawid Lisicki, Beata Orlińska, Gabriela Dobras, Kamil Peckh, Dariusz Tadasiewicz, Lech Schimmelpfenning, Krzysztof Dziuba, Tomasz Martyniuk, Andrzej Skwarek

4. Patent PL 244160 (O udzieleniu patentu ogłoszono: 11.12.2023 WUP 50/2023), „Sposób otrzymywania kwasu adypinowego z cykloheksano-1,2-diolu”; Dawid Lisicki, Beata Orlińska, Kamil Peckh, Ewelina Pabich

Zgłoszenia patentowe

1. Sposób utleniania długołańcuchowych alfa-olefin w dyspersji wodnej do kwasów karboksylowych, Kamil Peckh, Beata Orlińska, Dawid Lisicki, Zgłoszenie patentowe **P.443292 (z dnia 28.12.2022)**
2. Sposób dwustopniowego utleniania długołańcuchowych alfa-olefin do kwasów karboksylowych, Kamil Peckh, Julia Kolińska, Beata Orlińska, Dawid Lisicki **Zgłoszenie P.448847 (17.06.2024)**
3. Sposób utleniania etylobenzenu w rozpuszczalnikach głęboko eutektycznych, Kamil Peckh, Julia Kolińska, Beata Orlińska, Dawid Lisicki **Zgłoszenie P.448848 (17.06.2024)**

Staże naukowe

1. Staż zagraniczny **16.06.2019-29.06.2019** w Zakładzie Chemii Fizycznej Paliw Kopalnych w Instytucie Chemii Fizyko-Organicznej i Chemii Węgla we Lwowie (Ukraina).

Czynne uczestnictwo w konferencjach międzynarodowych

1. Ethylbenzene oxidation processes in the presence of transition metals salts immobilised on multi-walled carbon nanotubes, Kamil Peckh, Beata Orlińska, IV Międzynarodowa Interdyscyplinarna Konferencja Doktorantów Uczelni Technicznych – InterTechDoc’2019, Ustroń, 10-12.04.2019, referat
2. Ethylbenzene oxidation in the presence of NHPI/MWCNT-Co(II) system, Kamil Peckh, Beata Orlińska, Advances in the Chemistry of Heteroorganic Compounds, Łódź, 22.11.2019 poster
3. New metod of long chain carboxylic acids synthesis, Kamil Peckh, Dawid Lisicki, Gabriela Dobras, Beata Orlińska, VI Międzynarodowa Interdyscyplinarna Konferencja Doktorantów Uczelni Technicznych, Ustroń, 21-23.07.2021, referat
4. New metod of long chain carboxylic acids synthesis, Kamil Peckh, Dawid Lisicki, Gabriela Dobras, Beata Orlińska, VII Międzynarodowa Interdyscyplinarna Konferencja Doktorantów Uczelni Technicznych, Ustroń, 05-07.04.2022, referat
5. Utlenianie olefin odpadowych jako droga do produkcji wartościowych chemikaliów, Kamil Peckh, Dawid Lisicki, Beata Orlińska, XII International Conference: Environmental Protection and Energy, Gliwice, 06.12.2024, referat

Czynne uczestnictwo w konferencjach krajowych

1. Proces utleniania węglowodorów wobec metali przejściowych immobilizowanych na karboksylowanych nanorurkach węglowych, Kamil Peckh, Beata Orlińska, XI Interdyscyplinarna Konferencja Naukowa TYGIEL 2019 „Interdyscyplinarność kluczem do rozwoju”, Lublin, 23-24.03.2019, poster

2. Utlenianie etylobenzenu tlenem wobec kobaltu(II) immobilizowanego na nanorurkach węglowych, Kamil Peckh, Beata Orlińska, Konferencja Młodych Naukowców nt. DOKONANIA NAUKOWE DOKTORANTÓW, Kraków, 06.04.2019, poster
3. Dwuetapowy proces utleniania cykloheksenu do kwasu adypinowego Kamil Peckh, Marcel Wyrwol, Beata Orlińska, III Konferencja Naukowo-Techniczna, Innowacje w Przemśle Chemicznym, Gliwice, 29-30.10.2019, poster
4. Nowa metoda otrzymywania długołańcuchowych kwasów karboksylowych, Kamil Peckh, Dawid Lisicki, Gabriela Dobras, Beata Orlińska XX Ogólnopolska Konferencja Naukowo-Techniczna OCHRONA ŚRODOWISKA Przepisy-Interpretacje-Rozwiązania-Trendy, Ustroń-Jaszowiec, 23-25.10.2019, referat
5. Reakcja utleniającego rozszczepienia długołańcuchowych α -olefin do kwasów karboksylowych, Kamil Peckh, Dawid Lisicki, Gabriela Dobras, Beata Orlińska, XII Interdyscyplinarna Konferencja Naukowa TYGIEL: „Interdyscyplinarność kluczem do rozwoju”, 24-27.09.2020, poster
6. Utleniające rozszczepienie długołańcuchowych olefin do kwasów karboksylowych, K. Peckh, G. Talik, D. Lisicki, B. Orlińska, Nowe Wyzwania Dla Polskiej Nauki, X Edycja, 4 i 11.12.2021 Kraków, Poster
7. Przyjazne dla środowiska czynniki utleniające w rozszczepieniu olefin do kwasów karboksylowych, Kamil Peckh, Dawid Lisicki, Gabriela Dobras, Beata Orlińska, XX Ogólnopolska Konferencja Naukowo-Techniczna OCHRONA ŚRODOWISKA Przepisy-Interpretacje-Rozwiązania-Trendy, Ustroń-Jaszowiec, 07-09.12.2022, poster
8. Utleniające rozszczepienie podwójnego wiązania węgiel-węgiel z wykorzystaniem nadtlenu wodoru i tlenu jako czynników utleniających, Kamil Peckh, XXII Ogólnopolska Konferencja Naukowo-Techniczna OCHRONA ŚRODOWISKA Nauka i Przemysł dla ochrony Ziemi, Ustroń-Jaszowiec, 24-26.04.2024, referat
9. Produkcja laboratoryjna kosmetyków z surowców naturalnych i analiza ich wpływu na środowisko, Kamil Peckh, Hanna Motyka, Agata Chmielewska, Emilia Rzańska, Joanna Adam, Kosmotrend Naturalne surowce kosmetyczne, Gliwice, 06.09.2024, poster
10. Utleniające rozszczepienie podwójnego wiązania węgiel-węgiel z wykorzystaniem nadtlenu wodoru i tlenu jako czynników utleniających, Kamil Peckh, Beata Orlińska, XI Kongres Technologii Chemicznej, Poznań, 16-19.09.2024, referat