

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

mgr inż. Łukasz Czieszowic

ROZPRAWA DOKTORSKA

**Technologia otrzymywania
kwasu 2-etyloheksanowego**

Promotor: prof. dr hab. inż. Beata Orlińska

Opiekun przemysłowy: dr Ewa Pankalla

GLIWICE 2023

*Badania współfinansowane w ramach
Programu MEiN "Doktorat wdrożeniowy".*

Składam serdeczne podziękowania Pani prof. dr hab. inż. Beacie Orlińskiej za cenne porady, zaangażowanie oraz pomoc w trakcie przygotowania pracy.

Wyrazy podziękowania składam również dr Ewie Pankalli za życzliwość i pomoc w realizacji pracy.

Serdecznie dziękuję Pani Brygidzie Kulik-Tomanek, Pani Anecie Maszerowskiej oraz pracownikom Katedry Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii za pomoc w realizacji pracy badawczej.

Dziękuję również mojej żonie Justynie i synowi Kacprowi za wsparcie i motywację do pracy.

Spis treści

1. Wykaz stosowanych skrótów i nazw zwyczajowych	5
2. Wprowadzenie	6
3. Cel pracy	8
4. Część literaturowa.....	10
4.1 Procesy utleniania tlenem.....	10
4.2 Utlenianie w fazie ciekłej	13
4.3 Utlenianie aldehydów	16
4.3.1 Utlenianie aldehydów tlenem	17
4.3.2 Utlenianie aldehydów z wykorzystaniem różnych czynników utleniających	23
4.4 Utlenianie 2-etyloheksanal do kwasu 2-etyloheksanowego.....	26
4.4.1 Czynniki utleniające.....	28
4.4.2 Katalizatory.....	31
4.4.3 Rozpuszczalniki	34
4.5 Badanie stanu techniki.....	35
4.6 <i>N</i> -hydroksyftalimid.....	48
4.6.1 Charakterystyka NHPI.....	48
4.6.2 Metody otrzymywania NHPI.....	49
4.6.3 Charakterystyka rodnika PINO.....	50
5. Omówienie wyników	52
5.1 Zakres badań.....	52
5.2 Badania procesu utleniania aldehydu 2-etyloheksanowego - skala 2 cm ³	54
5.2.1 Wpływ rodzaju rozpuszczalnika	54
5.2.2 Wpływ ilości rozpuszczalnika	56
5.2.3 Wpływ ilości katalizatora	56
5.2.4 Wpływ temperatury i czasu reakcji.....	58
5.2.5 Wpływ czynnika utleniającego	59
5.2.6 Wpływ dodatków soli	60
6. Wnioski	62
7. Bibliografia	63
8. Spis Tabel.....	67
9. Spis Rysunków.....	68

1. Wykaz stosowanych skrótów i nazw zwyczajowych

2-EHOH	2-Etyloheksanol
2-EHA	Kwas 2-etyloheksanowy
2-EHAL	Aldehyd 2-etyloheksanowy
3HFE	Mrówczan 3-heptylu
3H=O	3-Heptanon
3H-OL	3-Heptanol
AcOH	Lodowaty kwas octowy
EPA	2-Etyloheks-2-enal
GC	Chromatografia gazowa
IBA	<i>izo</i> -Butanol
MeCN	Acetonitryl
MeOH	Metanol
NBA	<i>n</i> -Butanol
<i>n</i> -H	<i>n</i> -Heptan
NHPI	<i>N</i> -hydroksyftalimid
PhCH ₃	Toluen
PINO	Rodnik 1,3-dioeksoizoindolo-2-oksyłowy
PTC	Katalizator przeniesienia fazowego

2. Wprowadzenie

Utlenianie jako reakcja wprowadzania do związków organicznych atomów tlenu obejmuje szereg procesów takich jak spalanie czy reakcje biologiczne wchodzące w skład przemysłowej syntezy organicznej. Utlenianie prowadzone jest wielko- i małotonażowo, a wielkość produkcji ma wpływ na stosowane metody.

Produkty małotonażowe to przeważnie związki o złożonej budowie, małej lotności i stabilności termicznej często otrzymywane metodami będącymi adaptacjami procesów laboratoryjnych. W instalacjach wielkotonażowych pracujących najczęściej w sposób ciągły, na drodze utleniania otrzymuje się związki o dość prostej budowie takie jak tlenek etylenu, kwas akrylowy, aldehyd octowy, kwas tereftalowy, cykloheksanol/cykloheksanon, wodoronadtlenek kumenu. Otrzymane w ten sposób związki znajdują szerokie zastosowanie w prawie każdej branży przemysłu chemicznego jako surowce w produkcji tworzyw i włókien poliamidowych, poliestrowych i poliuretanowych w tym glikolu etylenowego i dietylowego, akrylanu metylu oraz kwasu octowego i jego estrów^{1, 2, 3}).

W przemysłowej syntezie organicznej w procesach wielkotonażowych najczęściej jako czynnik utleniający stosuje się czysty tlen lub powietrze, co jest podyktowane względami ekologicznymi i ekonomicznymi. Wdrożenie tych czynników było najczęściej możliwe po opracowaniu stabilnych, selektywnych i aktywnych katalizatorów. Zastosowanie takich „zielonych procesów katalitycznych” prowadzi często do zmniejszenia ilości wytworzonych odpadów w stosunku do ilości otrzymanego produktu.

Grupa Azoty ZAK S.A. jest podmiotem w Grupie Kapitałowej Grupy Azoty S.A., która jest jednym z liderów branży nawozowo-chemicznej w Europie, działającym w sektorze nawozów mineralnych, tworzyw inżynierskich, a także produktów OXO i innych chemikaliów. Obecnie Grupa Azoty zajmuje drugą pozycję w Unii Europejskiej w produkcji nawozów azotowych i wieloskładnikowych, a takie produkty jak alkohole OXO znajdują swoje zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu. Zgodnie ze Strategią Grupy Azoty na lata 2021-2030, Grupa Azoty ZAK S.A. została wskazana do dywersyfikacji portfolio produktowego poprzez wprowadzenie do oferty nowych produktów wydłużających łańcuch wartości aldehydów i alkoholi oraz obniżenie wskaźników jednostkowego zużycia energii na instalacjach produkcyjnych. Wprowadzenie do oferty sprzedażowej produktów nowej generacji, wydłużanie łańcuchów produktowych, doskonalenie systemu obsługi klienta z wykorzystaniem innowacyjnych rozwiązań logistycznych, ekspansja na nowe, perspektywiczne segmenty i rynki geograficzne, optymalizacja kosztów produkcji

i magazynowania umożliwi ugruntowanie pozycji Grupy Azoty ZAK S.A. na rynkach europejskich jak i zamorskich.

3. Cel pracy

Celem pracy doktorskiej było opracowanie efektywnej, niskoodpadowej i energooszczędnej metody wytwarzania kwasu 2-etyloheksanowego (2-EHA) z wykorzystaniem istniejącej infrastruktury technicznej oraz dostępnych w GA ZAK S.A. surowców takich jak 2-etyloheksanol (2-EHOH), *n*-butanol (NBA), *izo*-butanol (IBA). Otrzymany na drodze utleniania kwas 2-etyloheksanowy ma szerokie zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu, między innymi w wytwórstwie tworzyw sztucznych, w przemyśle motoryzacyjnym (jako czynnik antykorozyjny), w produkcji farb, kosmetyków i farmaceutyków, w przemyśle drzewnym jako środek konserwujący drewno oraz inne materiały na bazie celulozy. Estry kwasu 2-etyloheksanowego dzięki swojej wysokiej trwałości hydrolytycznej mają zastosowanie w produktach kosmetycznych poprawiając ich trwałość oraz pozwalają uzyskać odpowiednią, jednolitą konsystencję kosmetyków.

Kwasy karboksylowe na skalę przemysłową można otrzymać poprzez: utlenianie aldehydów, karboksylację olefin (synteza Kocha), utlenianie parafin czy alkilowych pochodnych benzenu, karbonylowanie metanolu oraz hydroksykarbonylowanie węglowodorów nienasyconych.

W oparciu o surowce dostępne w GA ZAK S.A. najkorzystniejszą metodą otrzymywania kwasu 2-etyloheksanowego jest utlenianie 2-etyloheksanolu lub 2-etyloheksanalu. Opracowanie bezpiecznej i przyjaznej dla środowiska technologii wytwarzania kwasu 2-etyloheksanowego na bazie surowców pochodzących z działalności produkcyjnej Grupy Azoty ZAK S.A. pozwoli na uzupełnienie oferty handlowej o cieszący się dużym zainteresowaniem produkt mający szerokie zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu i tym samym wydłużyć łańcuch produktowy. Niskoenergetyczna technologia poprawi efektywność energetyczną instalacji chemicznej co wpisuje się w strategiczny projekt korporacyjny „ZIELONE AZOTY” opierający się na trzech założeniach: zielony produkt, zielona technologia i zielona organizacja. Poszukiwanie bezpiecznych dla środowiska i nieenergochłonnych technologii wiąże się również z poszukiwaniem nowych efektywniejszych katalizatorów dla procesów utleniania tlenem. W ostatnim czasie wiele uwagi w publikacjach naukowych poświęcono wysoce aktywnemu w wolnorodnikowych procesach organokatalizatorowi - *N*-hydroksyftalimidowi (NHPI) i jego pochodnym, które mogłyby być stosowane jako „zielone katalizatory” w przemysłowych procesach utleniania tlenem. Dodatkowo posiadanie przez Grupę Azoty ZAK S.A. w swym portfolio kwasu 2-etyloheksanowego umożliwi nie tylko sprzedaż tego

produktu klientom, ale również produkcję szeregu plastyfikatorów opartych na tym kwasie i alkoholach już produkowanych w Spółce.

4. Część literaturowa

4.1 Procesy utleniania tlenem

Reakcje utleniania należą do jednych z najważniejszych procesów w przemyśle chemicznym, co wynika ze stosowania ich w szerokim zakresie do produkcji wielkotonażowej takich produktów jak tlenek etylenu, kwas tereftalowy, fenol¹⁾. W prowadzonych w przemyśle chemicznym procesach produkcyjnych wykorzystujących reakcje utleniania zmierza się do częściowego utleniania substratu, gdyż całkowite utlenianie związków organicznych prowadzi do otrzymania CO₂ i H₂O co wpływa na niepożądany spadek selektywności powstawania pożądanego produktu^{1, 2)}.

Procesy utleniania są reakcjami nieodwracalnymi i silnie egzotermicznymi. Egzotermiczność tych procesów wymusza zastosowanie specjalnych rozwiązań technologicznych w instalacjach produkcyjnych, w tym zaprojektowania układów odbioru ciepła i jego zagospodarowania. Niepożądane reakcje spalania powodują nie tylko utratę części reagentów, ale ze względu na egzotermiczność reakcji (Tabela 1) sprawiają również trudności eksploatacyjne w szczególności podczas odbioru ciepła procesowego¹⁾.

Tabela 1 Entalpia całkowitego spalania wybranych reakcji chemicznych¹⁾

Lp.	Reakcja	-ΔH kJ/mol
1	$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	805
2	$\text{C}_2\text{H}_6 + 3,5\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	1430
3	$n\text{-C}_4\text{H}_{10} + 6,5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$	2670
4	$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1420
5	$\text{CH}_3\text{CH}_2=\text{CH}_2 + 4,5\text{O}_2 \rightarrow 3\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	1925

W wielkotonażowych przemysłowych syntezach organicznych jako czynniki utleniające stosuje się między innymi tlen lub powietrze, kwas azotowy(V), nadtlenek wodoru i wodoronadtlenki organiczne, a w małotonażowych również nadtlenokwasy, ozon czy nadmanganian potasu. Utlenianie związków organicznych można podzielić pod względem mechanizmu na reakcje homolityczne i heterolityczne. W pierwszym przypadku następuje homolityczne rozerwanie wiązań międzyatomowych, podczas których powstają wolne rodniki. Wiele substancji organicznych ulega homolitycznej autooksydacji nawet w niskich

temperaturach. W reakcji tych związków z tlenem powstają wodoronadtlenki jak i produkty ich rozkładu. Jony metali takich jak Co(II), Mn(II), Fe(II) czy Cu(II) w reakcjach homolitycznego utleniania działają jako katalizatory, które przyspieszają rozpad wodoronadtlenków. Homolityczne utlenianie zachodzi według mechanizmu rodnikowego łańcuchowego i składa się na niego: inicjacja, propagacja, rozgałęzienie i zakończenie łańcucha. Przykładowo węglowodory małowcząsteczkowe jak metan, ze względu na stabilne wiązania oraz słabe oddziaływania między cząsteczkami gazu, reagują z tlenem bez udziału katalizatorów, tylko w wysokich temperaturach. Wyższe węglowodory mogą reagować z tlenem już w niskich temperaturach w fazie ciekłej wytwarzając rodniki wolno, ale w sposób ciągły. Szybkość powstawania rodników można przyspieszyć dostarczając wysokoenergetyczne promieniowanie (np. światło słoneczne) lub ciepło. Rodniki, zwłaszcza w fazie ciekłej, gdzie oddziaływanie sił mocno ogranicza ruchliwość cząsteczek, mogą ulegać rekombinacji. Tlen ze względu na strukturę dwurodnikową konkuruje z rekombinacją rodników, co jest przyczyną starzenia się materiałów organicznych nawet w niskich temperaturach. W bezkatalitycznych reakcjach dochodzi do okresu indukcji, podczas którego gromadzą się aktywne związki pośrednie – wodoronadtlenki, które w wyniku termicznego rozpadu generują kolejne łańcuchy reakcji. Termiczny rozkład wodoronadtlenków ma energię aktywacji od 120 do 164 kJ/mol i tym samym ich rozkład determinuje zakres temperatur utleniania związków organicznych. W wyższych temperaturach wodoronadtlenki, przy akumulacji w dużych ilościach, mogą rozkładać się wybuchowo³⁾.

W procesach heterolitycznego utleniania związki zawierające aktywny tlen (kwasy nadtlenowe, wodoronadtlenki, O_2) lub jony metali o wyższej wartościowości jak V^{5+} utleniają związki organiczne w reakcjach z przeniesieniem dwóch elektronów. Zazwyczaj stosuje się stechiometryczną ilość czynnika utleniającego i odpowiedni katalizator, który może być homogeniczny lub heterogeniczny, a reakcja może zachodzić w fazie ciekłej lub gazowej. W zależności od rodzaju katalizatora, środowiska reakcji, temperatury i warunków reakcji, utlenianie heterolityczne może przebiegać według różnych mechanizmów³⁾.

Obecnie względy ekologiczne wpływają na zmniejszanie zużycia stechiometrycznych czynników utleniających. W większości przemysłowych procesów utleniania czynnikiem utleniającym jest tlen. Najtańszym środkiem utleniającym jest powietrze, którego zastosowanie nie wymaga dużych nakładów finansowych, ale w celu zadawalających wydajności często wymagane jest zastosowanie katalizatora i lub podwyższonej temperatury. Wykorzystanie tlenu wymaga wyższych nakładów finansowych, gdyż wydzielany jest na drodze destylacji

skroplonego powietrza co pociąga za sobą koszty inwestycyjne i produkcyjne. Zastosowanie czystego tlenu zamiast powietrza umożliwia między innymi zwiększenie wydajności produktów utleniania jak i zmniejszenie objętości strumienia recyrkulowanych gazów. Po przekroczeniu pewnej objętości reakcyjnej, zależnej od procesu, i tym samym tonażu produkcyjnego zastosowanie tlenu ze względów ekonomicznych jest zawsze uzasadnione. Stosowanie tlenu wiąże się jednak z większym zagrożeniem wybuchem i wprowadzeniem systemu bezpieczeństwa, co nie jest bezproblemowe i wymaga nakładów finansowych.

Procesy utleniania z udziałem tlenu lub powietrza realizowane na skalę przemysłową można podzielić na katalityczne i niekatalityczne oraz na przebiegające w fazie gazowej lub ciekłej^{1, 2)}.

4.2 Utlenianie w fazie ciekłej

Utlenianie tlenem w fazie ciekłej w przemyśle chemicznym prowadzone jest zazwyczaj w temperaturze do 200°C i pod ciśnieniem od 0,5 do 3,0 MPa, a reakcje zachodzą według mechanizmu wolnorodnikowego łańcuchowego, którego etapami są: inicjacja, propagacja, rozgałęzienie oraz terminacja^{1, 2)}.

INICJOWANIE ŁAŃCUCHA

W procesach utleniania przebiegających w fazie ciekłej reakcja jest inicjowana przez rodniki powstałe w następstwie rozerwania wiązania C-H, do którego dochodzi przy udziale cząsteczki inicjatora. Inicjatory to niestabilne substancje rozpadające się w warunkach reakcji na wolne rodniki (1), które następnie odrywają wodór z substratu (2). Inicjatory dodaje się do układów reakcyjnych w celu skrócenia okresu indukcji i czasu reakcji. Dla danego inicjatora, w danych warunkach reakcji, łatwość z jaką dochodzi do rozerwania wiązania węgiel – wodór zależy od energii tego wiązania, która zmienia się w zależności od budowy substratu^{1, 2)}.



Ze względu na swoją strukturę, w której obecne jest słabe wiązanie o energii 100-200 kJ/mol, inicjatory ulegają homolitycznemu rozpadowi. Typowymi inicjatorami są związki azowe i nadtlenowe. W wyniku ich rozpadu tworzą się odpowiednie rodniki – alkilowy i alkoksylowy. Alkilowe rodniki reagują najczęściej z tlenem a powstałe w ten sposób rodniki alkiloperoksylowe inicjują proces utleniania. Rodniki powstałe podczas rozpadu inicjatora otoczone są przez cząstki rozpuszczalnika. Część z nich zanim jeszcze opuści otoczenie rozpuszczalnika – klatkę rozpuszczalnika, ulega reakcjom rekombinacji lub dysproporcjonowania, co zmniejsza w efekcie wydajność inicjowania reakcji wolnorodnikowych. Szybkość inicjowania reakcji utleniania można opisać równaniem⁴⁾:

$$r_i = 2ek_d c_i = k_i c_i$$

gdzie: r_i - szybkość inicjowania reakcji, e – współczynnik efektywności inicjowania, k_d – stała szybkości rozpadu, k_i – stała szybkości inicjowania, c_i – stężenie inicjatora.

PROPAGACJA ŁAŃCUCHA

Rodniki powstałe podczas inicjowania łańcucha reakcji (2) reagują z tlenem z wytworzeniem rodnika nadtlenowego (3). Rodnik $\text{ROO}\cdot$ może oderwać atom wodoru od innej cząsteczki substratu wytwarzając nowy rodnik substratu oraz wodoronadtlenek (4),

zapoczątkowując reakcję łańcuchową. Produktami tego etapu są odpowiednie wodoronadtlenki^{1, 2)}.



TERMINACJA ŁAŃCUCHA

Terminacja łańcucha reakcji następuje w wyniku rekombinacji rodników (5-7). Jeśli proces utleniania prowadzi się z nadmiarem tlenu to reakcja rodników $R\cdot$ z tlenem przebiega bardzo szybko i w konsekwencji stężenie tych rodników w mieszaninie reakcyjnej jest bardzo małe (3). Z tego względu w terminacji łańcucha reakcji zasadnicze znaczenia mają rodniki nadtlenowe $ROO\cdot$ (7)^{1, 2)}.

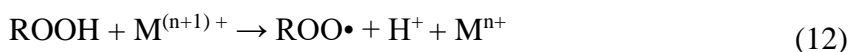
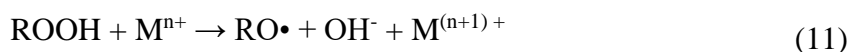


ROZGAŁĘZIENIE ŁAŃCUCHA

Wiązanie O-O w wodoronadtlenkach łatwo ulega rozerwaniu (8). Rodniki powstałe w wyniku rozpadu wiązania O-O mogą odrywać atomy wodoru od kolejnych cząsteczek substratów (9, 10). Rozpatrując cały mechanizm utleniania można zauważyć, że z jednego rodnika $R\cdot$ powstają trzy nowe rodniki co nazywane jest rozgałęzieniem łańcucha reakcji. Produktami większości reakcji wolnorodnikowego utleniania w fazie ciekłej są produkty utworzone w wyniku reakcji wodoronadtlenków lub powstałych w efekcie dalszych przemian rodników wytworzonych w następstwie rozerwania w nich wiązania O-O. Ze względu na rozgałęzienie łańcucha reakcje, w których występuje to zjawisko, są silnie autokatalityczne^{1, 2)}.



Chociaż wolnorodnikowe procesy utleniania w fazie ciekłej mogą zachodzić bez udziału katalizatora to w większości przemysłowych procesów utleniania stosuje się katalizatory⁵⁻⁷⁾, którymi są głównie sole manganu i kobaltu rozpuszczone w środowisku reakcyjnym. Mechanizm działania tych katalizatorów polega na przyspieszeniu reakcji rozpadu wodoronadtlenków, co znacząco skraca okres indukcji.



Istotą katalitycznego rozkładu wodoronadtlenków jest wystąpienie z jednakowym prawdopodobieństwem każdego ze stopni utlenienia metalu, bo tylko wówczas obydwie reakcje katalitycznej aktywacji mogą przebiegać równolegle.

W niektórych procesach utleniania w fazie ciekłej w niskich temperaturach skutecznie działają również katalizatory heterogeniczne czego przykładem jest utlenianie aldehydu furfurylowego do kwasu furano-2-karboksyłowego z zastosowaniem katalizatora w postaci zawiesiny zawierającego mieszaninę Ag_2O oraz Cu_2O ^{5, 6}.

Katalizatory są wrażliwe na alkohole, ketony, estry czy związki zawierające siarkę, które nie powinny być w mieszaninie reakcyjnej czy surowcach dostarczanych do procesu. Do grupy powszechnie znanych inhibitorów, których działanie polega na wyłapywaniu rodników peroksyłowych zaliczamy fenole, aminofenole oraz aminy aromatyczne. Związki te posiadają słabe wiązanie węgiel – wodór oraz azot – wodór w skutek czego dochodzi do łatwego odszczepienia atomu wodoru i przeniesienie go do rodników. W wyniku rozerwania wiązań i migracji atomu wodoru powstają niereaktywne rodniki fenoksyłowe czy aryloaminowe i w konsekwencji łańcuchowa reakcja rodnikowa zostaje zatrzymana⁸).

Podczas gdy fenole i aminy wychwytyują rodniki, działanie kolejnej grupy inhibitorów, do której zaliczamy siarczki, fosfiny oraz tiole, polega na redukcji wodoronadtlenków do alkoholi. Redukcja wodoronadtlenków w sytuacji gdy są one głównymi czynnikami inicjującymi kolejny łańcuch reakcji, powoduje znaczący spadek szybkości reakcji. W przypadku gdy podczas procesu utleniania powstają produkty zaliczane do każdej z wyżej opisanych grup dochodzić może do synergizmu inhibitora czyli do spotęgowania działania hamującego szybkość reakcji⁸).

Inhibitorem rodnikowego utleniania może być również nadmierne stężenie metalu – katalizatora w mieszaninie reakcyjnej o czym wspomniano już wcześniej. Również związki, które tworzą kompleksy z metalami mogą wykazywać własności inhibitoryjne. Dzieje się tak w przypadku kiedy ilość centrów aktywnych związku kompleksującego odpowiada liczbie koordynacyjnej metalu.

4.3 Utlenianie aldehydów

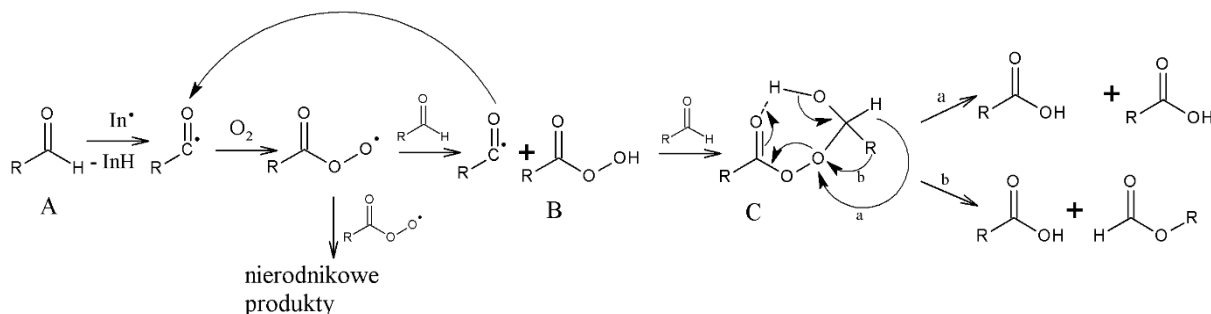
Aldehydy to grupa związków organicznych posiadająca karbonylową grupę funkcyjną przy terminalnym atomie węgla. Obecność grupy karbonylowej wpływa na zwiększoną aktywność wiązania H – α -C. Ze względu na wysoką reaktywność aldehydy są szeroko stosowane jako półprodukty w syntezie organicznej. W przypadkach, gdy wyodrębnienie czystego aldehydu jest bardzo trudne wytwarza się ich trwałe pochodne lub oligomery, z których można ponownie wyodrębnić aldehydy. Związki te zwykle muszą być chronione przed kontaktem z powietrzem i w pewnych okolicznościach muszą być stabilizowane podczas destylacji, przechowywania i transportu. Dotyczy to zwłaszcza aldehydów nienasyconych, które mają tendencję do polimeryzacji. W celach handlowych aldehydy często są chronione przez dodatek stabilizatorów, przeciwutleniaczy oraz atmosferę azotu. Chociaż znanych jest wiele syntez aldehydów, tylko kilka stosuje się na skalę przemysłową, co podyktowane jest dostępnością surowca. Najważniejsze procesy wytwarzania nasyconych aldehydów alifatycznych to: hydroformylowanie olefin (synteza oxo), odwodornienie i utlenianie pierwszorzędowych alkoholi (np. produkcja formaldehydu z metanolu) i utlenianie etylenu do aldehydu octowego (proces Wackera) oraz utlenianie węglowodorów nasyconych (C3, C4) w celu otrzymania niższych aldehydów.

Cechą charakterystyczną większości aldehydów jest ich duża skłonność do utleniania w rodnikowych reakcjach łańcuchowych do odpowiednich kwasów karboksylowych. Na skalę przemysłową utlenianie prowadzi się zwykle w fazie ciekłej tlenem lub powietrzem⁷⁾. W celu skrócenia czasu i obniżenia temperatury reakcji często do procesu dodawane są odpowiednie katalizatory. Reakcja utleniania aldehydów jest obecnie stosowana w przemyśle chemicznym do wytwarzania takich produktów jak kwas masłowy, walerianowy czy 2-etyloheksanowy.

Utlenianie aldehydów jest reakcją silnie egzotermiczną, w której wydziela się około 250 - 300 kJ/mol^{1, 8)}, co powoduje, że na instalacjach produkcyjnych muszą być stosowane odpowiednie rozwiązania technologiczne w celu odbioru powstającego ciepła. Brak kontroli nad temperaturą procesu, a w dalszej konsekwencji przekroczenie optymalnych wartości skutkuje spadkiem selektywności procesu, utratą substratów i produktów.

4.3.1 Utlenianie aldehydów tlenem

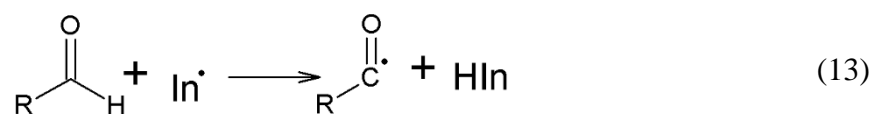
Proces utleniania aldehydów w fazie ciekłej tlenem lub powietrzem przebiega dwuetapowo zgodnie ze schematem przedstawionym na rysunku 1.



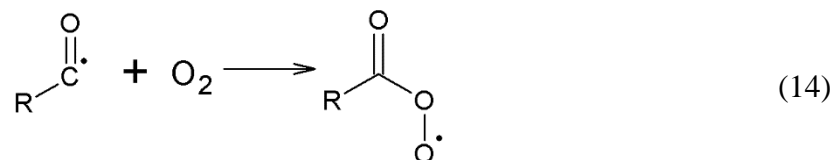
Rysunek 1 Schemat utleniania aldehydów tlenem

Pierwszy etap zachodzi według mechanizmu rodnikowego łańcuchowego⁹⁾, na który składa się: inicjowanie łańcucha - powstawanie rodników acylowych, rozwinięcie łańcucha oraz zakończenie łańcucha poprzez m.in. rekombinację rodników peroksyacylowych z powstawaniem stabilnych związków^{10, 11)}. W wyniku oderwania atomu wodoru i reakcji z tlenem aldehyd (A) przekształcany jest w nadkwas (B), który reaguje następnie z kolejną cząsteczką aldehydu tworząc produkt pośredni (C) – addukt Criegee'a. Drugim etapem jest rozkład produktu pośredniego (C) polegający zazwyczaj na migracji wodoru z cząsteczki aldehydu i tworzeniu odpowiedniego kwasu karboksylowego (ścieżka a). Możliwa jest również migracja grupy alkilowej, w wyniku której powstaje zarówno kwas karboksylowy, jak i mrówczan będący produktem ubocznym – efekt przegrupowania Baeyera-Villigera (ścieżka b)⁹⁾. Przegrupowanie adduktu (C) odgrywa w procesach utleniania aldehydów istotną rolę. W przypadku aldehydów o budowie liniowej (np. heptanal) jedynym produktem reakcji jest odpowiedni kwas karboksylowy. Natomiast w przypadku α -rozgałęzionych aldehydów około jednej czwartej produktu pośredniego (C) ulega przegrupowaniu tworząc ester^{9, 10)}.

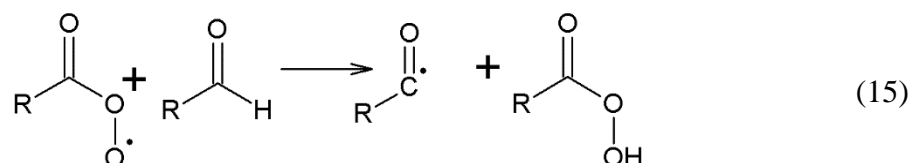
Rozerwanie wiązania węgiel – wodór zachodzi poprzez oderwanie atomu wodoru przez rodnik powstały podczas rozpadu inicjatora (In_2) dodawanego do układu w niewielkiej ilości¹⁻²⁾. Wpływ na szybkość reakcji oderwania atomu wodoru ma energia wiązania C-H (13), która w znacznym stopniu zależy od struktury aldehydu²⁾.



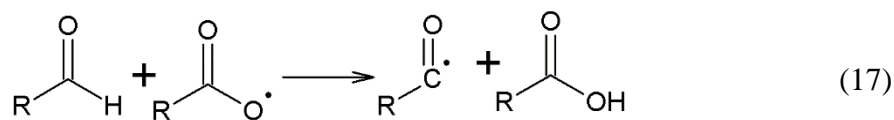
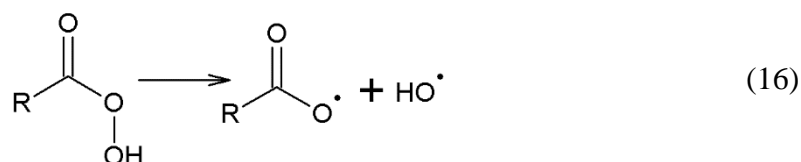
Powstały rodnik acylowy łączy się z tlenem w wyniku czego powstaje nowy rodnik nadtlenowy (14). Podczas tej reakcji nie dochodzi do rozerwania wiązania pomiędzy atomami tlenu ponieważ charakteryzuje się ono dużą energią (około 495 kJ/mol)¹⁾.



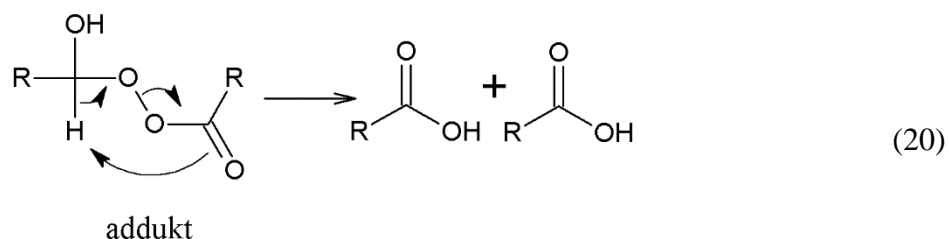
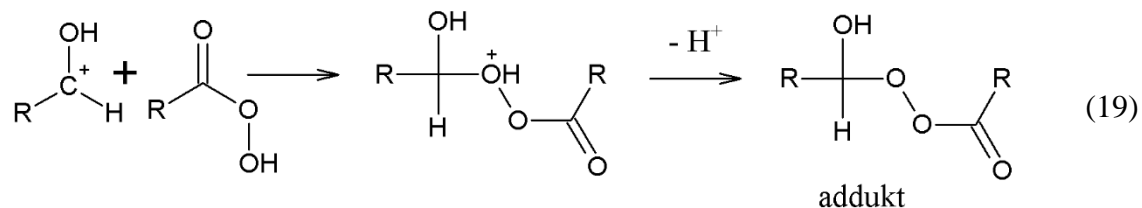
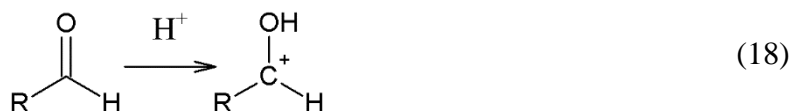
Rodnik nadtlenowy odrywa atom wodoru od następnej cząsteczki aldehydu tworząc nadtlenokwas i nowy rodnik acylowy (15). Rodnik ten może reagować z następną cząsteczką tlenu dając nowy rodnik nadtlenowy (14). W efekcie tego dochodzi do reakcji łańcuchowej, w której dwie wcześniej wspomniane reakcje są etapami wzrostu łańcucha.



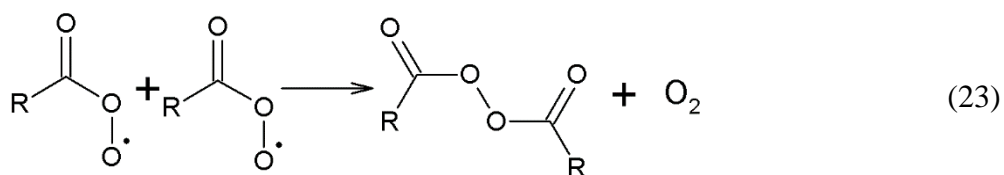
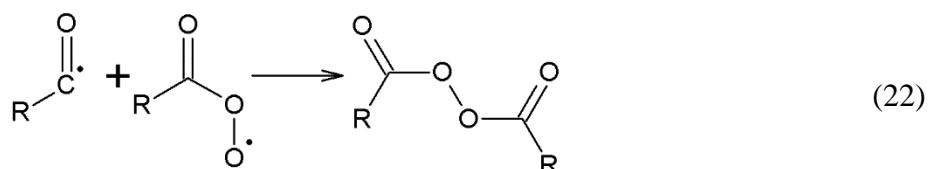
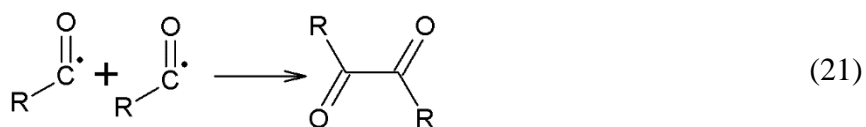
Wiązanie tlen – tlen w nadtlenokwasach ulega rozerwaniu, w efekcie czego powstają nowe rodniki, których część może uczestniczyć w reakcjach zapoczątkowania łańcucha (16). W wyniku reakcji rodnika acyloksyloвого z cząsteczką aldehydu otrzymać można adekwatny do użytego aldehydu kwas karboksylowy (17)^{1, 2)}.



Mimo możliwości otrzymania kwasu karboksylowego w sposób podany powyżej, w literaturze uznaje się, że jest mało prawdopodobne aby uzyskanie kwasu przebiegało według podanego mechanizmu. Postuluje się, że nadtlenokwas reaguje z kolejną cząstką aldehydu tworząc tetraedryczny α -hydroksy addukt (18,19), który następnie ulega rozpadowi do kwasu karboksylowego (20)²⁾.



W wolnorodnikowej reakcji łańcuchowej wzrost długości łańcucha reakcji jest ograniczony poprzez rekombinację wolnych rodników (21-23)^{1, 2, 8}.



Jeśli proces utleniania prowadzono z nadmiarem tlenu to reakcja pomiędzy rodnikami acylowymi a tlenem zachodzi bardzo szybko i stężenie tych rodników w mieszaninie reakcyjnej jest bardzo małe. W tych warunkach reakcje pomiędzy rodnikami acylowymi (21) oraz rodnikiem acylowym i acyloperoksylovym (22) mają znikome znaczenie w zakończeniu łańcucha reakcji. Zasadnicze znaczenie w przerwaniu łańcucha reakcji ma rekombinacja dwóch rodników acyloperoksylovych (23)^{1, 2}.

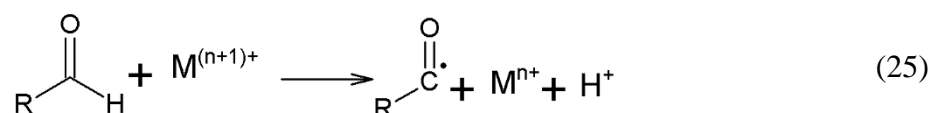
W przypadku niedoboru tlenu podczas procesu utleniania rodnik acylowy ulega rozpadowi z wytworzeniem rodnika alkilowego oraz tlenku węgla (24). Tlenek węgla w procesie utleniania powstaje tylko i wyłącznie z rozpadu rodnika acylowego. Obecność tlenku węgla w gazach odlotowych wskazuje na niedobór tlenu w procesie utleniania⁸⁾.



4.3.1.1 Katalizatory w reakcjach utleniania aldehydów tlenem

Proces wolnorodnikowego utleniania aldehydów może być realizowany bez udziału katalizatora. Znane są również procesy, w których zastosowano katalizatory co umożliwiło prowadzenie ich w łagodniejszych warunkach¹⁾. Katalizatorami stosowanymi podczas utleniania aldehydów są metale przejściowe występujące na zmiennym stopniu utlenienia takie jak: kobalt ($\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$), mangan ($\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$), miedź ($\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$) czy żelazo ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$). Katalizatory te stosuje się w postaci soli na przykład naftenianów, octanów czy związków kompleksowych rozpuszczonych w środowisku reakcji^{1, 2, 8)}.

W procesie utleniania jony metali mogą uczestniczyć w procesie inicjowania reakcji. Podczas inicjacji jon metalu na wyższym stopniu utlenienia reaguje z aldehydem generując rodnik acylowy czego efektem jest skrócenie okresu indukcji (25)¹⁾.

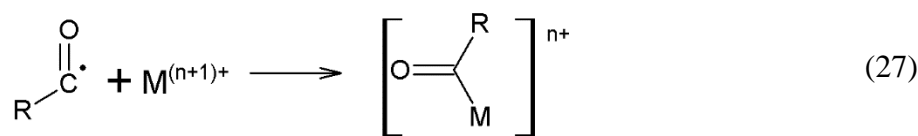
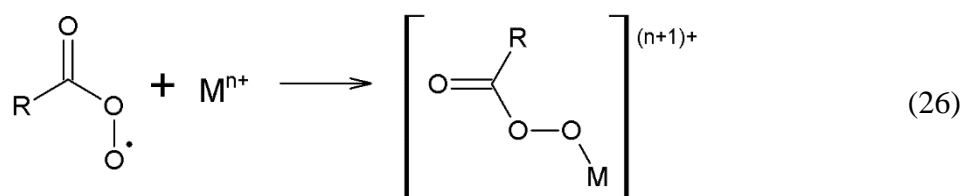


W głównej mierze działanie katalityczne metali polega na przyspieszeniu reakcji rozszczepienia nadtlenu kwasu poprzez obniżenie energii aktywacji. Jony metali dzięki odpowiedniemu potencjałowi redoks utleniają lub redukują nadtlenu kwas^{1, 2, 8)}.

W reakcjach katalitycznego utleniania rozpad nadtlenu kwasów zachodzi poprzez kompleksy nadtlenu kwasów z jonami metali⁸⁾. Szybkość reakcji redoks silnie zależy od środowiska w jakim zachodzą. W ośrodkach polarnych takich jak acetonitryl reakcje redoks mogą zachodzić poprzez szybką wymianę ligandów, w niepolarnych takich jak toluen lub tetrahydrofuran zachodzą tylko w skutek przeniesienia elektronów, która jest o rząd wolniejsza od wymiany ligandów, ale szybsza niż rozkład termiczny. Alkohole i kwasy, w reakcjach tych, są silniejszymi czynnikami kompleksującymi niż nadtlenu kwasy, dlatego działają jak trucizny katalizatora konkurując z nadtlenu kwasami o tworzenie związków kompleksowych z jonami

metali i tym samym spowalniają szybkość utleniania mimo nadmiaru substratu i czynnika utleniającego. Jeśli związki te znajdują się w mieszaninie reakcyjnej, należy tak prowadzić proces utleniania aby ilość tych substancji w mieszaninie była jak najmniejsza, a gdy jest to niemożliwe zastosować nadmiar katalizatora. Stąd w ośrodkach polarnych dodaje się katalizator w ilości 0,05 do 1% , natomiast w ośrodkach niepolarnych od 1 do 500 ppm⁸⁾.

W procesach utleniania, w których zastosowano zbyt duży nadmiar katalizatora i część jonów metalu nie była kompleksowana przez nadtlenokwasy, obserwowano inhibicję procesu utleniania. Jony metalu konkurują między innymi z cząsteczkami aldehydów o rodniki acyloperoksyłowe (26) i biorą udział w reakcjach wyłapywania wolnych rodników, co utrudnia propagację łańcucha (27)⁸⁾.

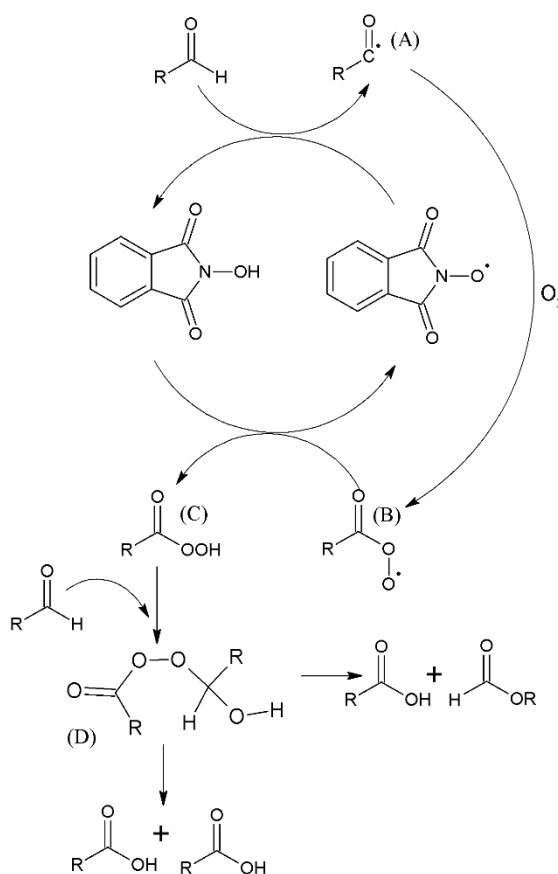


Podczas utleniania powstają takie produkty jak alkohole, aldehydy, ketony czy estry, które mogą wpływać na katalityczny proces utleniania. W wyniku oddziaływania wyżej wymienionych związków z katalizatorami może nastąpić zmiana otoczenia ligandów wokół jonu centralnego co może wpłynąć negatywnie na aktywność katalizatora.

W miarę postępu utleniania aldehydów reakcja ta zazwyczaj ulega autoinhibicji, co jest efektem powstania wielu produktów ubocznych, mających niepożądany wpływ na proces utleniania. Substancje te nie tylko utrudniają powstanie aktywnych produktów pośrednich jak wolne rodniki czy nadtlenokwasy, ale również mogą obniżać aktywność katalizatora co w jednym i drugim przypadku skutkuje zmniejszeniem szybkości reakcji.

Dla przemysłowych procesów utleniania w ostatnim czasie poszukuje się nowych rozwiązań pozwalających na poprawę ekonomiczną procesów przy spełnieniu wymagań ochrony środowiska. Badania nad zastosowaniem nowych katalizatorów między innymi takich jak NHPI, wpisują się w te tendencje. Katalityczne właściwości NHPI w wolnorodnikowych reakcjach utleniania umożliwiają prowadzenie reakcji w łagodnych warunkach przy zachowaniu wysokiej selektywności i wydajności procesu.

Aktywność katalityczna NHPI w procesach utleniania związana jest z generowaniem w układzie rodnika 1,3-dioksoizoindo-2-oksylowego (PINO) otrzymywanego poprzez oderwanie atomu wodoru z NHPI przez rodniki powstałe z dodanego do reakcji inicjatora lub powstałe w wyniku utleniania rodniki nadtlenoacylowe (rysunek 2). Rodnik PINO w reakcjach utleniania aldehydów generuje rodnik acylowy (A) odrywając z cząsteczki aldehydu atom wodoru. Rodnik A reaguje z cząsteczką tlenu tworząc rodnik nadtlenoacylowy (B). Rodnik ten odrywa z cząsteczki NHPI atom wodoru generując kolejny rodnik PINO i cząsteczkę nadtlenokwasu (C). Nadtlenokwas reaguje z cząsteczką aldehydu tworząc addukt Criegge (D), który następnie w wyniku przegrupowania atomu wodoru daje 2 mole kwasu karboksylowego. Konkurencyjnie do migracji atomu wodoru dochodzi do migracji grupy alkilowej dając równoważną ilość estru i kwasu karboksylowego¹²⁾.



Rysunek 2 Mechanizm reakcji utleniania aldehydów tlenem wobec NHPI¹²⁾

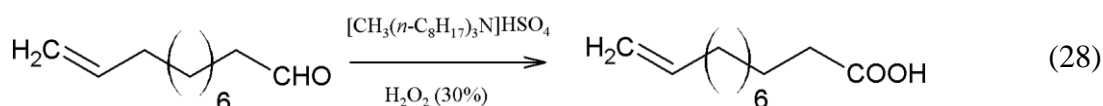
Zgodnie z przyjętym w literaturze mechanizmem utleniania aldehydów do kwasów karboksylowych produktem pośrednim tego mechanizmu jest odpowiedni nadtlenokwas. Związki te ze względu na niską stabilność ulegają rozpadowi pod wpływem temperatury jak i w obecności metali.

Obecnie trwają dyskusje czy zaproponowany na rys. 2 mechanizm utleniania aldehydów jest właściwy. Zauważono, że w procesach gdzie katalizatorami są metale lub reakcje prowadzi się w wyższych temperaturach nadtlenokwasy, ze względu na warunki reakcji, mogą ulegać bezpośrednio rozpadowi do kwasów karboksylowych. Rozkład nadtlenokwasów może być drugim, po przegrupowaniu adduktu Criegee, sposobem otrzymywania kwasów karboksylowych w procesach utleniania z wykorzystaniem NHPI jako katalizatora.

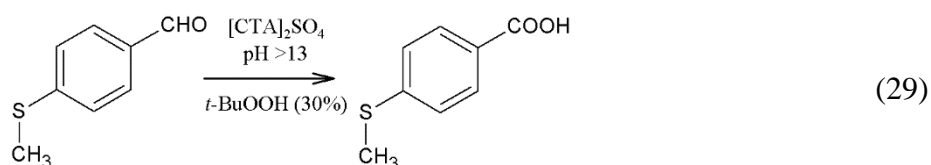
4.3.2 Utlenianie aldehydów z wykorzystaniem różnych czynników utleniających

Do najczęściej wykorzystywanych czynników utleniających należą tlen czy powietrze. Wykorzystuje się jednak w przemyśle, zwłaszcza w małotonażowych procesach, takie utleniacze jak nadtlenki, chlorany czy kwas azotowy(V)⁷⁾.

Do utleniania aldehydów zastosowano między innymi substancje nadtlenowe. Przykładowo nadtlenek wodoru wykorzystano jako utleniacz w reakcji utleniania nienasyconych aldehydów alifatycznych w kombinacji z katalizatorem przeniesienia fazowego (PTC). Prowadząc proces utleniania aldehydu - undek-10-enalu, bez dodatku rozpuszczalnika przez 2 - 3 godziny w temperaturze 90°C i stosując wodorosiarczan metylotrikapryliłonu oraz 30 % wodny r-r wodny H₂O₂ uzyskano 85 % wydajność do odpowiedniego kwasu karboksylowego (reakcja 28)¹³⁾.

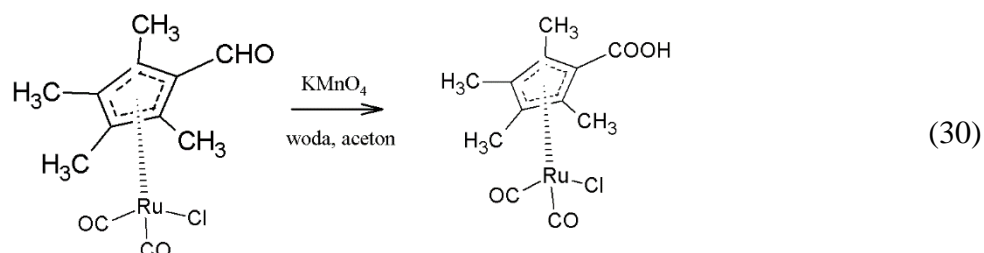


Jako czynniki utleniające stosowano również nadtlenki organiczne takie jak wodoronadtlenek *tert*-butylu. Przykładowo utleniając *p*-tiometoksybenzaldehyd 30 % roztworem wodoronadtlenku *tert*-butylu w obecności siarczanu cetylotrimetyloamoniowego [(CTA)₂SO₄] jako katalizatora PTC uzyskano kwas karboksylowy z 98 % wydajnością (reakcja 29). Proces prowadzono przez 20 h w temperaturze 20°C przy pH mieszaniny reakcyjnej >13¹³⁾.

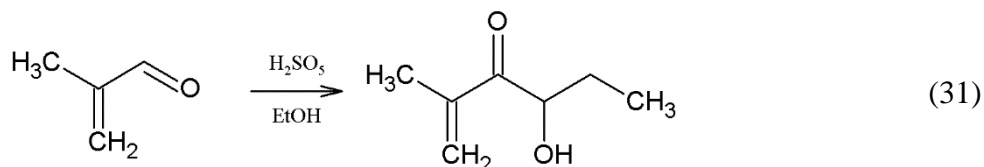


Aldehydy można utleniać również z wykorzystaniem nadmanganianu potasu. Przykładowo, czynnik ten wykazywał dobre właściwości utleniające wobec związków

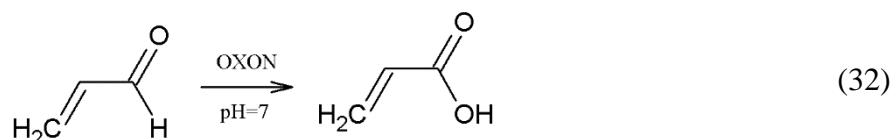
kompleksowych palladu i rutenu, których ligandy zawierały grupę aldehydową. Utleniając kompleks rutenu (reakcja 30) nadmanganianem potasu stosując jako rozpuszczalnik wodę oraz współrozpuszczalnik aceton otrzymano kwas karboksylowy z 64 % wydajnością. Do utleniania aldehydów można stosować również związki manganu na niższym stopniu utlenienia np. tlenek manganu(IV), jednak proces utleniania przy zastosowaniu tego utleniacza zachodzi wolno i wymaga wyższych temperatur¹³⁾.



Utlenianie aldehydów do pochodnych kwasów karboksylowych można przeprowadzić stosując jako utleniacz kwas Caro (kwas nadtlenosiarkowy(VI)), który otrzymuje się w wyniku reakcji kwasu siarkowego(VI) z nadtlenkiem wodoru. Czynnikiem ten użyto w reakcji utleniania metakroleiny w obecności etanolu w celu otrzymania metakrylanu etylu z blisko 100 % wydajnością (reakcja 31).

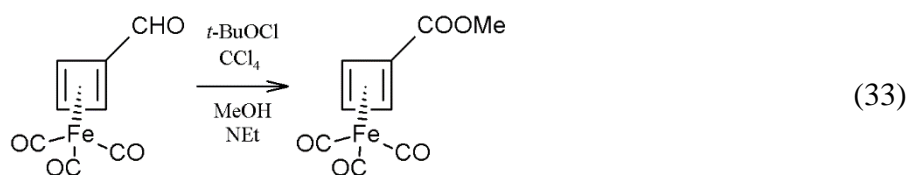


Oxon ($K_2SO_4 \cdot 2KHSO_5 \cdot KHSO_4$) zastosowano w reakcji utleniania akroleiny do kwasu akrylowego uzyskując 99 % konwersję¹³⁾. Reakcję 32 prowadzono przy obojętnym pH mieszaniny.

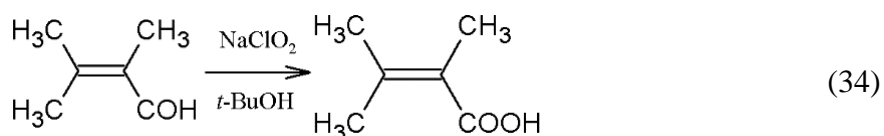


Do utleniania aldehydów jako czynniki utleniające stosowano również podchloryny, które z łatwością utleniają zarówno aldehydy alifatyczne jak i aromatyczne. Przykładowo, wykorzystując jako utleniacz podchloryn *tert*-butylu utleniano aldehydowe kompleksy żelaza do odpowiednich estrów. Utleniając kompleks cyklobutadienokarboksyaldehydu trikarbonylo żelaza(IV) otrzymano odpowiedni ester metylowy z 90 % wydajnością (reakcja 33). Reakcję prowadzono dwuetapowo. W pierwszym etapie dochodzi do utlenienia kompleksu

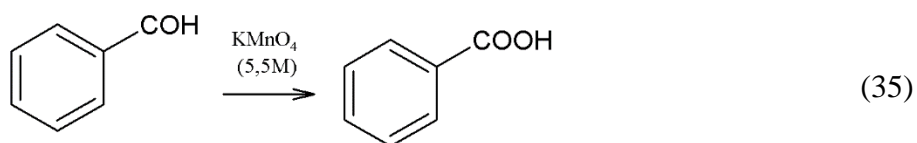
podchlorynem w obecności czterochlorku węgla, a następnie w reakcji z metanolem przekształcany jest w odpowiedni ester metylowy¹³⁾.



Oprócz podchlorynów jako utleniacze stosowano także chloryny w tym chloryn sodu (reakcja 34). Chloryny szczególnie łatwo utleniają aldehydy alifatyczne α i β nienasycone. Podczas utleniania aldehydów chlorynami powstają jednak inne utleniacze takie jak dwutlenek chloru czy podchloryn, które zmniejszają wydajność otrzymywania kwasu karboksylowego. Aby uniknąć zmniejszenia wydajności do mieszaniny reakcyjnej dodawano nadtlenek wodoru lub kwas amidosulfonowy.¹³⁾



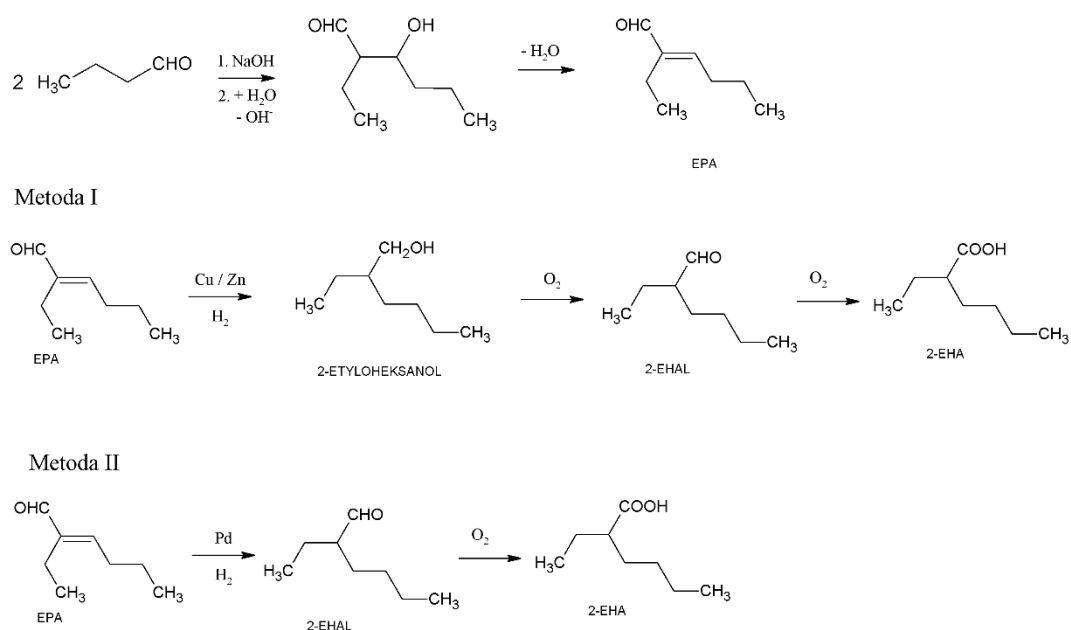
Aldehydy łatwo utleniają się do kwasów karboksylowych również przy użyciu 40-60% roztworu kwasu azotowego(V). Zastosowanie kwasu azotowego(V) o wyższym stężeniu powoduje intensyfikację ubocznych reakcji nitrowania, w wyniku których kwas azotowy(V) rozkłada się do tlenków azotu. Przykładowo stosując do utleniania benzaldehydu 5,5M roztwór kwasu azotowego(V) otrzymano kwas benzoowy z 94 % wydajnością (reakcja 35)^{1, 13)}.



W większości procesów utleniania wykorzystywanych w przemyśle organicznym czynnikiem utleniającym jest tlen molekularny lub powietrze. Czynniki utleniające inne niż tlen mają dużo mniejsze zastosowanie praktyczne i są wykorzystywane wyłącznie w procesach małotonazowych.

4.4 Utlenianie 2-etyloheksanal do kwasu 2-etyloheksanowego

Znane są dwie podstawowe ścieżki przemysłowej syntezy 2-EHA (rysunek 3). W każdej z metod surowcem jest *n*-butanal, z którego w wyniku kondensacji aldolowej i dehydratacji wytwarzany jest nienasycony aldehyd 2-etyloheksen-2-al (EPA). W metodzie I EPA uwodorniana jest do 2-etyloheksanolu, który utleniany jest do aldehydu 2-etyloheksanowego, a aldehyd do 2-EHA. Drugą metodą jest selektywne uwodornienie EPA do 2-EHAL, z którego na drodze utlenienia otrzymywany jest 2-EHA¹⁴⁾. W każdej z metod istotnym etapem jest utlenianie 2-EHAL.



Rysunek 3 Schemat otrzymywania 2-EHA z *n*-butanal

Grupa Azoty ZAK S.A. jest częścią chemicznego koncernu Grupa Azoty. Oxoplast to jednostka biznesowa Grupy Azoty ZAK S.A. wyspecjalizowana w produkcji plastyfikatorów, aldehydów i alkoholi OXO jak 2-etyloheksanol, *n*-butanol i *izo*-butanol. Zdolności produkcyjne 2-etyloheksanolu wynoszą 170 tys. ton / rok. W Grupie Azoty ZAK S.A. alkohol ten otrzymuje się w wyniku nioselektywnego uwodornienia wiązania podwójnego i grupy karbonylowej EPA (Metoda I). W celu otrzymywania na instalacjach produkcyjnych GA ZAK S.A. 2-etyloheksanolu, surowca do produkcji kwasu 2-etyloheksanowego, planowane jest zaprojektowanie nowego węzła uwodornienia EPA umożliwiające selektywne uwodornienie tylko wiązania podwójnego w nienasyconym aldehydzie (Metoda II).

Na skalę przemysłową 2-EHA otrzymuje się poprzez utlenianie aldehydu 2-etyloheksanowego w fazie ciekłej¹⁴⁾. Utlenianie w fazie gazowej nie doprowadziło do

otrzymania 2-EHA a produkt reakcji zawierał heptan, 3-heptanon oraz mrówczan 3-heptylu i to niezależnie od zastosowanego katalizatora czy temperatury¹⁵⁾.

W tabeli 2 zestawiono opisane w literaturze układy reakcyjne wraz z wydajnościami kwasu dla procesu utleniania 2-EHAL do 2-EHA o znaczeniu przemysłowym.

Tabela 2 Warunki utleniania 2-EHAL¹⁶⁾

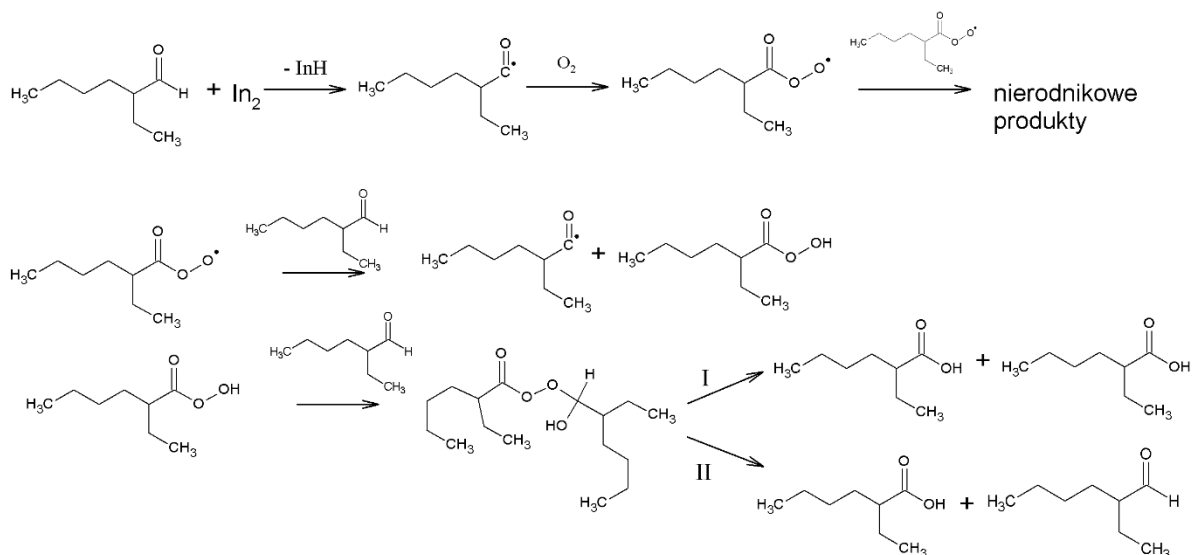
Lp.	Czynnik utleniający	Katalizator	Układ reakcyjny	Warunki reakcji ^a	Wydajność 2-EHA [%]	Lit.
1	powietrze	-	heptan	25°C / 0,8 MPa / 23 min	30	17
2	powietrze	-	dichloroetan	r.t. / 1,5 – 2 h	31	18
3			-		80	
4	powietrze	-	-	r.t. / 2 h	80	19
5					7,5	
6	powietrze	-	woda/ suspensja	r.t. / 12 h	86	21
7	powietrze	-	układ przepływowy	56°C	67,4	22
8	tlen	-	-	60°C / 2 h	38	19
9				r.t. / 2 h	72	
10				acetonitryl, aceton	78	
11	tlen	-	woda/ suspensja	r.t / 2 h	88	21
12	tlen	-	oktan/ oktanowy	40°C / 0,3 MPa	81,1	27
13	tlen	octan Mn(II)	kwasy oktanowe	r.t. / 2 h	82,9	19
14	tlen	NHPI	acetonitryl	30°C / 3 h	90	12
15			woda	30°C / 12 h	92	
16	tlen	Mn(II)/ 2-etyloheksanian sodu	układ przepływowy heptan	r.t. / 0,5MPa / 6 min	98	20
17	tlen	acetyloacetonian miedzi(II) / chlorek 1,3-bis(2,4,6- trimetylofenylo)-4,5- dihydroimidazoliowy (SIMes)	woda/NaOH	50°C / 0,1 MPa / 12 h	99	23

Lp.	Czynnik utleniający	Katalizator	Układ reakcyjny	Warunki reakcji ^a	Wydajność 2-EHA [%]	Lit.
18	tlen	kompleksy Fe(II), Ni(II), Co(II)	dichloroetan	r.t.	70	24
19	tlen	kamforochinon	układ przepływowy heptan/UV	r.t. / 0,5 MPa	-	25
20	tlen	Mn(II) / 2-etyloheksanian sodu	układ przepływowy heptan	25°C / 0,75 MPa	97	26
21	tlen	2-etyloheksanian Mn(II)	-	40°C / 1 h	79,6	28
22	30 % H ₂ O ₂	[CH ₃ (n-C ₈ H ₁₇) ₃ N]HSO ₄	-	90°C / 2 h	65	29

^ar.t. – temperatura pokojowa

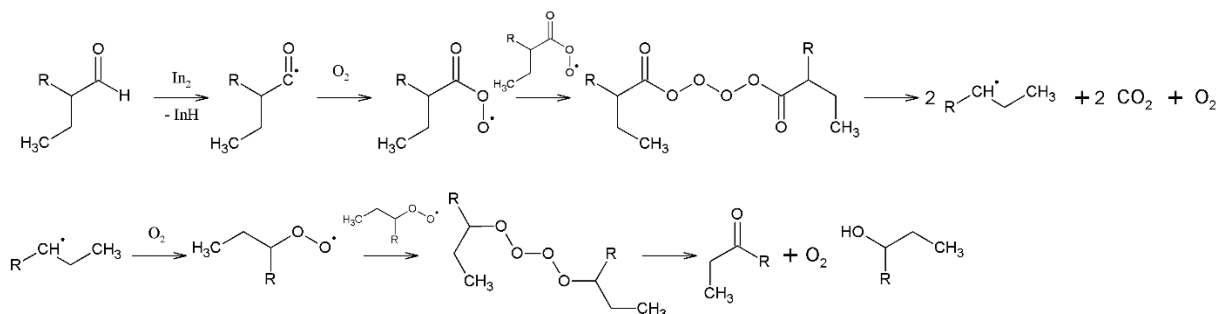
4.4.1 Czynniki utleniające

W przemysłowych procesach utleniania najczęściej stosowanym czynnikiem utleniającym jest tlen lub powietrze, co ma przełożenie w utlenianiu 2-EHAL. Proces ten jest egzotermiczny i zachodzi według mechanizmu przedstawionego na rysunku 4. Pierwszy etap to wolnorodnikowa reakcja łańcuchowa, która obejmuje: inicjację, propagację i terminację^{2, 17-19}). Na etapie inicjacji w wyniku oderwania atomu wodoru z 2-EHAL (**1**) powstaje rodnik acylowy, który łącząc się z tlenem cząsteczkowym tworzy rodnik acylo-nadtlenowy. Rodnik ten reaguje z cząsteczką aldehydu tworząc nadtlenokwas (**2**) i rodnik acylowy generując kolejny łańcuch reakcji. Następnie powstały nadtlenokwas reaguje z kolejną cząsteczką 2-EHAL tworząc tetraedryczny produkt pośredni - α -hydroksy addukt (**3**). Półprodukt w wyniku przegrupowania typu Bayera-Villigera¹⁸) – migracja wodoru, ulega rozpadowi na dwie cząsteczki kwasu zgodnie ze ścieżką I, lub w następstwie migracji grupy alkilowej na cząsteczkę estru (mrówczanu 3-heptylu) oraz kwasu (ścieżka II)¹⁷⁻²⁰). Podczas utleniania 2-EHAL przegrupowanie produktu pośredniego odgrywa bardzo ważną rolę. Christel Lehtinen wraz ze współpracownikami^{18, 19}) wykazali, że w przypadku α -rozgałęzionych aldehydów, takich jak 2-EHAL, do 25 % powstałego adduktu ulega przegrupowaniu w kierunku estru, co pokazuje jak istotny jest sposób przegrupowania adduktu. Koniecznym jest więc taki dobór warunków, aby promować migrację wodoru podczas rozpadu produktu pośredniego.



Rysunek 4. Schemat utleniania 2-EHAL tlenem

Oprócz mrówczanu 3-heptylu, jako produkty uboczne, mogą powstać również takie związki jak 3-heptanon, heptan i 3-heptanol, który powstaje również w wyniku rozpadu mrówczanu 3-heptylu¹⁹. Schemat wytwarzania wyżej wymienionych związków w wyniku przereagowania powstałych rodników przedstawiono na rysunku 5.



Rysunek 5 Schemat otrzymywania produktów ubocznych podczas utleniania 2-EHAL tlenem¹⁹

W przemyśle chemicznym, ze względów ekonomicznych, wykorzystanie powietrza^{18, 21, 22}) jest często korzystniejsze, jednak może wymagać zastosowania podwyższonej temperatury, katalizatora czy dłuższego czasu reakcji w celu uzyskania zadowalających wydajności 2-EHA²¹).

Autorzy pracy¹⁸) otrzymali 2-EHA z wydajnością 80 %, prowadząc utlenianie z przepływem powietrza w temperaturze otoczenia bez dodatku katalizatora i rozpuszczalnika. Zastosowanie w tych samych warunkach tlenu¹⁹) bez przepływu wpłynęło na spadek wydajności do 72 %. Realizując proces w atmosferze tlenu w różnych rozpuszczalnikach najwyższą wydajność 2-EHA – 78 % uzyskano stosując acetonitryl i aceton¹⁹).

W procesie bezkatalitycznym prowadzonym w suspensji wodnej²¹⁾, uzyskano porównywalne wydajności 2-EHA dla powietrza i tlenu, gdy czas reakcji z udziałem powietrza był o dziesięć godzin dłuższy. Wydajność 88 % uzyskano po 2 godzinach prowadzenia utleniania tlenem, a w przypadku gdy zastosowano powietrze wydajność 86 % uzyskano dopiero po 12 godzinach.

Autorzy pracy²²⁾ badali wpływ temperatury na proces utleniania 2-EHAL powietrzem. Zaobserwowali, że ze wzrostem temperatury wzrastała konwersja aldehydu. Zawartość 2-EHAL w mieszaninie poreakcyjnej dla procesu prowadzonego w temperaturze 30°C wyniosła 76 % a dla 83°C 26 %. Konwersja nie przebiegała jednak tylko w kierunku pożądanego produktu (dla 30°C zawartość kwasu w produkcie wyniosła 18 % a dla 83°C 50 %), ale również w kierunku produktów ubocznych a w szczególności mrówczanu 3-heptylu (6 % estru w temperaturze 30°C i 18 % w temperaturze 83°C)²²⁾.

Alternatywą dla powietrza w procesie utleniania 2-EHAL jest wykorzystanie jako czynnika utleniającego czystego tlenu^{12, 15, 19-21, 23-28)}. Uzyskiwano wówczas większe wydajności kwasu prowadząc proces w łagodniejszych warunkach. Trudnością w zastosowaniu tlenu na skalę przemysłową może być konieczność uruchomienia i eksploatacji instalacji niskotemperaturowego frakcjonowania powietrza.

Na wydajność procesu oprócz doboru odpowiedniego czynnika utleniającego wpływa również ilość tlenu względem aldehydu. Zwiększenie ilości tlenu w stosunku do 2-EHAL wpływa nie tylko na wydajność 2-EHA, ale i produktów ubocznych, głównie mrówczanu 3-heptylu²²⁾. Zwiększenie stosunku molowego tlen / aldehyd z 0,625 do 10,0 spowodowało zwiększenie wydajności 2-EHA z 52 % do 67 % ale i estru z 19 % do 23 % (0,5 h, 56°C)²²⁾.

Do utleniania 2-EHAL stosowano również nadtlenek wodoru w postaci roztworów wodnych o różnych stężeniach. Nadtlenek wodoru ze względu na swoją cenę w przemyśle chemicznym jest stosowany głównie w przypadkach, gdzie użycie tlenu lub powietrza jest utrudnione. Jego znaczenie jako przyjaznego dla środowiska utleniacza będzie prawdopodobnie wzrastać co związane jest z poszukiwaniami procesów technologicznych opartych na zielonej chemii i ekologicznych czynnikach utleniających.

Aldehyd z nadttlenkiem wodoru tworzy produkt pośredni, z którego w wyniku przegrupowania typu Bayera-Villigera eliminowana jest cząsteczka wody. Eliminacja wody w przypadku utleniania 2-EHAL może być skutkiem migracji atomu wodoru, w wyniku czego powstaje cząsteczka 2-EHA lub grupy alkilowej, co powoduje otrzymanie oprócz 2-EHA również mrówczanu 3-heptylu.

Przykładowo, w pracy ²⁹⁾ w procesie utleniania 2-EHAL zastosowano 30 % wodny roztwór nadtlenu wodoru. Autorzy publikacji są zdania, że układ ma zastosowanie nie tylko w skali laboratoryjnej, ale również w przemysłowej. Wydajność procesu prowadzonego przez 2 h w temperaturze 90°C i przy udziale czwartorzędowej soli amoniowej ($[\text{CH}_3(\text{n-C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}]\text{HSO}_4$) jako katalizatora wynosiła 65 %. Jest ona mniejsza od procesów wykorzystujących tlen, ale zbliżona lub nawet większa do tych, w których zastosowano powietrze. W pracy zaleca się, aby roztwory wodne nadtlenu wodoru miały stężenie od 3 % do 30 %. Wyższe stężenia nadtlenu wodoru w 90°C powodowały wprawdzie wzrost szybkości reakcji, ale i niepożądanych produktów ubocznych²⁹⁾.

4.4.2 Katalizatory

Ze względów ekonomicznych i bezpieczeństwa procesowego korzystne jest prowadzenie reakcji utleniania 2-EHAL w możliwie niskich temperaturach przy zachowaniu wysokiej selektywności i wydajności. Umożliwia to zastosowanie odpowiednich katalizatorów.

W opisanych procesach utleniania 2-EHAL stosowano katalizatory zawierające najczęściej metale przejściowe w postaci octanów¹⁹⁾, 2-etyloheksanianów^{17, 20, 26, 28)} oraz kompleksów Ni(II), Fe(II) i Co(II)²⁴⁾. Oprócz metali przejściowych zastosowano również metale ziem alkalicznych jako wodorotlenki i sole^{30, 31)}. W układach opisanych w pracach^{20, 26)} do układów reakcyjnych wprowadzono jednocześnie sole metali przejściowych i alkalicznych. Wykazano również aktywność organokatalizatorów takich jak NHPI¹²⁾ oraz $[\text{CH}_3(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}]\text{HSO}_4$ ²⁹⁾.

Najczęściej jako katalizatory stosowane były sole Mn(II)^{17, 19, 20, 26, 28)}. Przykładowo, prowadząc proces w 40°C wobec 2-etyloheksanianu Mn(II) uzyskano 2-EHA z 80 % wydajnością²⁸⁾. Stosując octan Mn(II) i kwas oktanowy jako rozpuszczalnik, otrzymano 2-EHA z wydajnością 83 %¹⁹⁾. Zastosowanie soli Mn(II) łącznie z solami 2-EHA znacząco poprawiło wydajność pożądanego kwasu. Autorzy prac ^{20, 26)} zastosowali jako katalizator mieszaninę soli Mn(II) i 2-etyloheksanianu sodu. Utleniając 2-EHAL tlenem w temperaturze pokojowej otrzymali 2-EHA z 98 % wydajnością²⁰⁾, a w 25°C 97 %²⁶⁾.

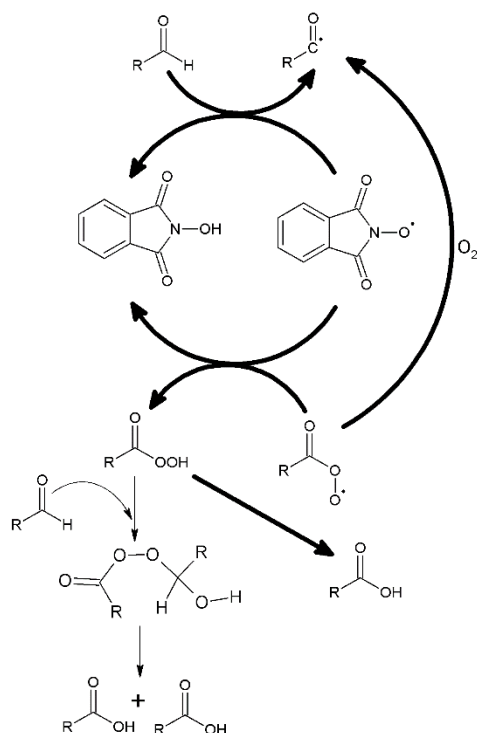
Obecność katalizatora pozwala na skrócenie czasu reakcji. Przykładowo, w procesie bezkatalitycznym konieczne było prowadzenie reakcji przez 50 minut, aby uzyskać zbliżoną konwersję i selektywność do reakcji z użyciem 2-etyloheksanianu Mn(II) po 8 minutach (powietrze, 3 MPa, 25°C, heptan)¹⁷⁾. Stosując kompleksy Fe(II), Ni(II) lub Co(II) w dichloroetanie otrzymano niższą selektywność (70 %) niż dla soli Mn(II)²⁴⁾.

Autorzy pracy ¹²⁾ zastosowali w reakcji utleniania 2-EHAL jako katalizator NHPI i badali jego aktywność katalityczną w zależności od rodzaju rozpuszczalnika. Proces

utleniania aldehydu do kwasu prowadzony w temperaturze 30°C przez 3 h z zastosowaniem tlenu nie zachodził, gdy jako rozpuszczalniki zastosowano metanol lub n-butanol. Największą wydajność uzyskano, gdy jako rozpuszczalniki zastosowano acetonitryl lub wodę. W acetonitrylu otrzymano 90 % wydajność 2-EHA po 3 h, a w wodzie 92 % po 12 h. Wymagany dłuższy czas reakcji w wodzie wiązano z mniejszą rozpuszczalnością 2-EHAL¹²⁾. Autorzy nie wykazali obecności nadtlenokwasów w produktach reakcji. Prawdopodobnie był to efekt zastosowanej metody analitycznej tj. chromatografii gazowej, o czym napisano w kolejnej pracy wykorzystującej NHPI jako katalizator³²⁾.

W procesach, w których katalizatorami były metale lub gdy reakcje prowadzono w wyższych temperaturach powstające nadtlenokwasy mogły ulegać rozpadowi. Niestabilne termicznie nadtlenokwasy mogły ulegać również rozpadowi do kwasu podczas badania składu mieszaniny reakcyjnej z wykorzystaniem chromatografii gazowej, z uwagi na wysokie temperatury dozownika.

W pracy³²⁾ stwierdzono, że nadtlenokwasy, w procesie utleniania 2-EHAL z zastosowaniem NHPI jako katalizatora, są głównymi produktami reakcji. Autorzy pracy wykorzystując do badania NMR i FT-IR potwierdzili obecność nadtlenokwasu w mieszaninie poreakcyjnej. Selektywność tworzenia się nadtlenokwasów wyniosła 78 % a 2-EHA tylko 17 %. Wykazano również, że badanie mieszaniny reakcyjnej metodą GC poprzez bezpośredni nastrzyk do dozownika powoduje wzrost selektywności 2-EHA do 80 % w wyniku degradacji nadtlenokwasu. Pozostawiając mieszaninę poreakcyjną przez 48 godzin w temperaturze pokojowej zawartość nadtlenokwasów spadła poniżej 5 % a selektywność do 2-EHA wzrosła również do 80 %. Autorzy w oparciu o uzyskane wyniki badań, wysnuli wniosek, że kluczowe podczas utleniania 2-EHAL tlenem w obecności NHPI jako katalizatora są reakcje zaznaczone na rysunku 6 pogrubioną linią³²⁾.



Rysunek 6 Mechanizm reakcji utleniania aldehydów tlenem wobec NHPI z uwzględnieniem nadtlenukwasów³²⁾

Zaproponowany powyżej schemat utleniania 2-EHAL do 2-EHA opiera się w głównej mierze na rozpadzie nadtlenukwasu do pożądanego produktu. We wcześniej przytoczonym mechanizmie zaprezentowanym na rysunku 2 (str. 24) produkt – kwas 2-EHA powstawał w wyniku przegrupowania adduktu Criege. Nie uwzględniał on możliwości powstawania 2-EHA wskutek rozpadu nadtlenukwasu. Według autorów pracy ³²⁾ 10 % 2-EHA powstaje w wyniku rozpadu adduktu a około 90 % powstaje z rozkładu nadtlenukwasów. W roztworach wodnych rozkład nadtlenukwasów zachodzi spontanicznie i daje cząsteczkę 2-EHA i tlen. Możliwość nagromadzenia nadtlenukwasów w roztworze stwarza problemy związane z bezpieczeństwem realizacji procesu w skali przemysłowej.

W pracy ²⁵⁾ reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej dla stosunku molowego $O_2/2\text{-EHAL}$ 25/10 oraz udziale 0,3 % mol. katalizatora kamforochinonu. W tych warunkach uzyskano 60 % konwersję aldehydu i selektywność poniżej 80 %. Utlenianie przebiegało sześciokrotnie krócej gdy naświetlano układ reakcyjny promieniami UV. Uzyskano 90 % konwersję aldehydu jednak selektywność pozostała poniżej 80 %. Opisany układ ze względu na konieczność zastosowania promieni UV może mieć obecnie zastosowanie jedynie w skali laboratoryjnej.

W pracy ²⁹⁾ utlenianie 2-EHAL prowadzono w układzie dwufazowym z zastosowaniem 30 % wodnego roztworu H_2O_2 . 65 % wydajność reakcji uzyskano prowadząc proces przez 2 h

w 90°C i stosując katalizator przeniesienia międzyfazowego jakim była czwartorzędowa sól amoniowa ($[\text{CH}_3(\text{n-C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}]\text{HSO}_4$).

4.4.3 Rozpuszczalniki

Oprócz rodzaju utleniacza i katalizatora, istotny dla przemysłowego procesu utleniania 2-EHAL jest dobór odpowiedniego rozpuszczalnika reakcji i to nie tylko ze względu na jego wpływ na szybkość i selektywność procesu, ale również ze względu na ekonomię. W opisanych reakcjach utleniania 2-EHAL najczęściej stosowano takie rozpuszczalniki jak heptan^{17, 20, 25, 26} i woda^{12, 21, 23}).

W pracy¹⁷⁾ wykazano, że w reakcjach bezkatalitycznych stosując takie rozpuszczalniki jak eter dibutyłowy i izopropanol uzyskiwane szybkości reakcji są niskie, co związane może być z ich utlenianiem do odpowiednich substancji nadtlenowych. Porównując szybkości reakcji utleniania prowadzone w rozpuszczalnikach, różniących się lepkością, zaobserwowano, że szybkość procesu maleje w następującym szeregu: pentan > heptan > nonan > dekan > tetradekan zgodnym ze wzrostem lepkości. Przykładowo, stosując heptan odnotowano siedmiokrotnie większe zużycie tlenu niż w przypadku kwasu heksanowego o wyższej lepkości co związane jest z rozpuszczalnością tlenu, która maleje ze wzrostem jego lepkości.

Również w pracy³³⁾ badano wpływ właściwości rozpuszczalnika na utlenianie 2-EHAL. Najwyższą konwersję 2-EHAL do 2-EHA zaobserwowano przy użyciu acetonu i wyniosła ona 98 % przy 77,5 % selektywności do 2-EHA, a najniższą dla metanolu bo wyniosła jedynie 8 %. Dla metanolu mimo niskiej konwersji uzyskano wysoką selektywność blisko 100 %. Taką samą selektywność jak w acetonie uzyskano w acetonitrylu. Gdy autorzy pracy prowadzili proces bezrozpuszczalnikowo uzyskali 90 % konwersję przy stosowaniu powietrza jako czynnika utleniającego. W przypadku tlenu uzyskali nieco wyższą konwersję, rzędu 98 %. Stosując rozpuszczalniki chlorowane takie jak chloroform i dichloroetan powyżej 25 % aldehydów przereagowuje do estru. Mrówczan 3-heptylu nie powstawał, gdy w procesie utleniania zastosowano metanol.

Autorzy pracy¹²⁾ utleniali 2-EHAL tlenem wobec 5 % mol. NHPI w temperaturze 30°C stosując jako rozpuszczalnik acetonitryl lub wodę. Prowadząc proces w acetonitrylu otrzymali 90 % wydajność do 2-EHA po 3 h reakcji. Zmieniając rozpuszczalnik na wodę podobną wydajność (92 %) uzyskali wydłużając czas reakcji do 12 h.

4.5 Badanie stanu techniki

Przystępując do prac badawczo-rozwojowych ważne jest określenie aktualnego stanu wiedzy w zakresie własności przemysłowej. Przedsiębiorstwo chcąc być konkurencyjnym i posiadać w swoim portfolio nowoczesne produkty musi dokonać badań patentowych przed realizacją zadań rozwojowych. Wiedza techniczna zawarta w literaturze patentowej pozwala firmom ograniczyć koszty działalności badawczo-rozwojowej związane z powielaniem badań już zrealizowanych przez inne firmy. Dodatkowo badania patentowe są podstawą otrzymania przez firmę ochrony własności przemysłowej oraz wdrożenia innowacyjnych rozwiązań. Naruszenie praw własności to zawsze dla firmy straty finansowe związane z wycofaniem produktu z rynku czy wypłatą odszkodowania.

Uwzględniając przemysłowy sposób otrzymywania 2-EHA jak i potencjalne kierunki rozwoju technologii chemicznej, w ramach pracy przeprowadzono badania patentowe mające na celu uzyskanie informacji na ten temat.

W literaturze patentowej zdecydowana większość prac opisuje sposób otrzymywania 2-EHA na drodze utleniania 2-EHAL³⁴⁻⁴⁷⁾. W tabeli 3 przedstawiono wybrane na tej podstawie warunki utleniania aldehydu wraz z wydajnościami kwasu. Ponadto w patentach opisano otrzymywanie kwasu na drodze utleniania 2-EHOH⁴⁸⁾ oraz mieszaniny zawierającej 2-EHAL i 2-EHOH⁴⁹⁾. W przypadku dwóch patentów autorzy prac do otrzymywania 2-EHA wykorzystywali w swych metodach specyficzne reakcje chemiczne. W pierwszym z nich⁵⁰⁾ wykorzystano alkilowanie *N*-aminodifenyloaminy roztworem 2-etyloheksanolanu potasu, w drugim⁵¹⁾ reakcję 1-amino-2-bromo-3-etyloheptenu z fumaranem dimetylu. Metoda była wykorzystana w celu uzyskania preparatu farmaceutycznego.

Tabela 3 Stan techniki dotyczący otrzymywania 2-EHA⁵²⁾

Lp.	Zastrzeżenia patentowe	Czynnik utleniający	Katalizator	Układ reakcyjny	Warunki reakcji	Wydajność 2-EHA [%]	Lit.
1	1. sposób otrzymywania kwasu 2-etyloheksanowego z odpadów hydroformylowania propylenu, obejmujący katalityczne uwodornienie w obecności wodoru frakcji wydzielonej z odpadów produkcyjnych drogą rektyfikacji, a następnie utlenianie tlenem 2. utlenianie prowadzi się powietrzem w temperaturze 30 - 80°C, pod ciśnieniem 0,1 - 1,0 MPa	powietrze	-	-	45°C	90	36
2	1. utlenianie 2-EHAL tlenem lub powietrzem w układzie przepływowym 2. temperatura 20 - 90°C przy stosunku molowym O ₂ : 2-EHAL 0,5:1 do 10:1	powietrze 22,4 dm ³ /h	-	-	82°C	50,0 % mol. (w mieszaninie poreakcyjnej)	37
3	1. temperatura 40 - 90°C, ciśnienie 0,5 - 0,7 MPa 2. wobec katalizatorów będących solami Mn(II), amonowymi, alkiloamonowymi lub aryloamonowymi o stężeniu 0,015 - 0,1 %, kwasów <i>izo</i> -masłowego, chlorowodorowego lub fosforowego	powietrze	2-etyloheksanian Mn(II) i H ₃ PO ₄	-	55°C / 0,7 MPa	74	40
4	3. katalizator z dodatkiem lub bez kwasu fosforowego lub amin i kwasu fosforowego o stężeniu 0,1 - 0,2%				76°C / 0,7 MPa	61	

Lp.	Zastrzeżenia patentowe	Czynnik utleniający	Katalizator	Układ reakcyjny	Warunki reakcji	Wydajność 2-EHA [%]	Lit.
5	<p>1. utlenianie 2-etyloheksanal w obec heteropolikwasu fosfomolibdenowo-wanadowego</p> <p>2. wobec molibdenianu: amonu, metalu alkalicznego, magnezu lub innego związku rozpuszczonego w wodzie</p> <p>3. udział katalizatora w zakresie 1 - 10%, korzystnie w zakresie 2 - 4%</p> <p>4. temperatura 40 - 120°C, korzystnie 50 - 70°C; czas 2 - 8 godzin, korzystnie 4 - 6 godzin</p>	powietrze	MoVPO ₄	-	60°C / 4 h	96	45
6	<p>1. zawartość Au 1 – 4 %, a glikolu etylenowego 15 – 20 %</p> <p>2. wielkość cząstek nanosrebra w zakresie 0,144 - 1 nm, korzystnie 0,42 - 0,84 nm, a najkorzystniej 0,42 - 0,64 nm</p> <p>4. ilość katalizatora 10 -70 ppm, korzystnie 35 - 50 ppm</p> <p>5. temperatura 50°C, korzystnie 20 - 35°C, korzystniej 25 - 30°C; czas 2 - 8 godzin, korzystnie 3 - 4 godzin</p>	powietrze	azotek węgla modyfikowany glikolem etylenowym oraz złotem	układ przepływowy, kwas 2-etyloheksanowy	20 - 25°C / 4 h	>99	38
7	<p>1. ilość katalizatora 300 ppm</p> <p>2. temperatura 50 - 60°C</p>	powietrze	oktan manganu(II)	kwas 2-etyloheksanowy, benzen	50 - 60°C	>90	39

Lp.	Zastrzeżenia patentowe	Czynnik utleniający	Katalizator	Układ reakcyjny	Warunki reakcji	Wydajność 2-EHA [%]	Lit.
8	1. roztwór 2-EHAL o stężeniu 25 – 50 % , korzystnie 35 – 50 %	powietrze	żelazoporfiryna na krzemionce modyfikowanej grupą nitrową jako nośniku	kwas 2-etyloheksanowy	30 - 35°C / 8 h	99,5	41
9	2. rozpuszczalnik: kwas <i>n</i> -oktanowy, kwas 2-etyloheksanowy 3. ilość katalizator 10 - 60 ppm, korzystnie 10 - 50 ppm, korzystnie 15 - 25 ppm		żelazoporfiryna na krzemionce modyfikowanej grupą karboksymetylową jako nośniku			97,1	
10	1. polialliloamina o średniej masie cząsteczkowej 3000 - 8000 i lepkości 10 - 13 mPa·s	powietrze	lipaza na nośniku z polialliloaminy o masie cząsteczkowej 5000	kwas 2-etyloheksanowy	30 - 35°C / 6 h	>99	42
11	2. roztwór polialliloaminy o stężeniu 15 – 20 % 3. roztwór polialliloaminy stosuje się w ilości 6 - 10 ml/g karboksymetylo-β-cyklodekstryny		lipaza na nośniku z polialliloaminy o masie cząsteczkowej 8000				
12	1. udział masowy aldehydu w roztworze wynosi 25 - 50 % , korzystnie 35 – 45 % , 2. rozpuszczalnik: kwas <i>n</i> -oktanowy i/lub 2-EHA 3. stosunek molowy aldehydu do tlenu od 1:0,5 do 1:1,0, korzystnie od 1:0,6 do 1:0,8 4. temperatura 10 - 50°C, korzystnie 20 - 35°C, korzystnie 25 - 30°C 5. czas 3 - 9 godzin, korzystnie 6 - 8 godzin 6. udział masowy katalizatora 20 - 80 ppm, korzystnie 40 - 60 ppm.	powietrze	nanocząstki srebra na sulfonowanym grafenie jako nośniku	kwas 2-etyloheksanowy	25 - 30°C / 8 h	99	43

Lp.	Zastrzeżenia patentowe	Czynnik utleniający	Katalizator	Układ reakcyjny	Warunki reakcji	Wydajność 2-EHA [%]	Lit.
13	1. temperatura 0 - 30°C 2. ilość rozpuszczalnika 20 – 95 % 3. rozpuszczalnik: kwas 2-etyloheksanowy, kwas <i>n</i> -masłowy, kwas octowy, kwas propionowy lub ich mieszanina 4. katalizator: octan Mn(II), K, Cu(II) 5. ilość katalizatora 0,05 – 2 % 6. ciśnienie 0 - 2,0 MPa	powietrze	octan manganu(II)	kwas 2-etyloheksanowy	8 - 12°C / 1,5 MPa / 5 h	93	44
14	1. zastosowanie cieczy jonowej jako rozpuszczalnika lub katalizatora reakcji 2. ciecz jonowa jest obojętną cieczą jonową złożoną z kationów i anionów 3. kationami cieczy jonowej są: <i>N</i> -alkilopirydyna i <i>N,N</i> -dialkiloimidazol 4. anionami cieczy jonowej są: borany, fosforany, azotany, siarczany, związki chlorowcowane, polioksoetalany, metaloborowodorki, halogenki 5. ciśnienie 1 - 10 MPa, temperatura 0 - 150°C, czas 15 minut - 10 godzin	tlen 9 dm ³ /h	-	układ przepływowy [bmim][PF ₆]	50°C / 0,8 MPa	76	34
15	1. utlenianie 2-EHAL tlenem lub powietrzem w układzie przepływowym 2. temperatura 20 – 90 °C przy stosunku molowym O ₂ : 2-EHAL od 0,5:1 do 10:1	tlen 22,4 dm ³ /h	-	układ przepływowy	56°C	66,4 % mol (w mieszaninie poreakcyjnej)	37
16		tlen 5,6 dm ³ /h	-			60,1 % mol. (w mieszaninie poreakcyjnej)	
17		-	61,4 % mol. (w mieszaninie poreakcyjnej)				

Lp.	Zastrzeżenia patentowe	Czynnik utleniający	Katalizator	Układ reakcyjny	Warunki reakcji	Wydajność 2-EHA [%]	Lit.	
18	1. zastosowanie cieczy jonowej jako rozpuszczalnika lub katalizatora reakcji 2. ciecz jonowa jest obojętną cieczą jonową złożoną z kationów i anionów 3. kationami cieczy jonowej są: <i>N</i> -alkilopirydyna; <i>N,N</i> -dialkiloimidazol 4. anionami cieczy jonowej są: borany, fosforany, azotany, siarczany, związki chlorowcowane,	tlen 9 dm ³ /h	KOH	układ przepływowy, ([bmim][PF ₆])	50°C / 0,8 MPa	89	34	
19	5. Ciśnienie 1 - 10 MPa, temperatura 20 - 150°C, czas 15 minut - 10 godzin			układ przepływowy		84		
20	1. temperatura 0 - 30°C 2. ilość rozpuszczalnika 20 – 95 % 3. rozpuszczalnik: kwas 2-etyloheksanowy, kwas <i>n</i> -masłowy, kwas octowy, kwas propionowy lub ich mieszanina	tlen	octan manganu(II)	kwas 2-etyloheksanowy	4 - 6°C / 4 h	94	44	
21	4. katalizator: octan Mn(II), K, Cu(II) 5. ilość katalizatora od 0,05 do 2 % 6. ciśnienie 0 - 2,0 MPa		octan manganu(II) i octan miedzi(II)					8 - 12°C/ 1 h / 1,5 MPa
22	1. stężenie 2-etyloheksalu w mieszaninie reakcyjnej 5 – 80 % 2. ilość rozpuszczalnika 20 – 95 % 3. rozpuszczalnik: kwas 2-etyloheksanowy, kwas <i>n</i> -masłowy, kwas octowy, kwas propionowy lub ich mieszaniny	tlen	octan potasu	kwas 2-etyloheksanowy	24°C	96	46	
23	4. temperatura 0 - 70°C 5. katalizator: octan Mn(II), K, Na lub ich mieszanina 6. katalizator o stężeniu 0,05 – 5 %, najkorzystniej		octan manganu(II)					96
24	0,1 - 0,2 % 7. ciśnienie 0 - 2,0 MPa		octan miedzi(II) i octan potasu					48°C / 0,2 MPa

Lp.	Zastrzeżenia patentowe	Czynnik utleniający	Katalizator	Układ reakcyjny	Warunki reakcji	Wydajność 2-EHA [%]	Lit.
25	1. sposób wytwarzania kwasu 2-etyloheksanowego, który charakteryzuje się tym, że mieszaninę surowca zawierającego 2-etyloheksanal i rozpuszczalnik poddaje się reakcji utleniania gazem zawierającym tlen w kolumnie reakcyjnej	tlen	octan potasu	kwas 2-etyloheksanowy	24°C	97	47
26	2. stężenie 2-etyloheksalu w mieszaninie reakcyjnej 5 - 80 % 3. ilość rozpuszczalnika 20 - 95 % 4. katalizator: octan Mn(II), Na, K oraz Cu 5. ilość katalizatora 0,1 - 2,0 % 6. temperatura 0 - 70°C 7. ciśnienie 0 - 2,0 MPa		octan manganu(II) / octan miedzi (II)	lodowaty kwas octowy	10°C	96	
27	1. proces prowadzi się w obecności 1 - 2% ozonu	powietrze / ozon (2 %)	octan Co(II) (0,1 %)	-	80 - 100°C	93	48
28	2. temperatura 80 - 100°C 3. ilości katalizatora 0,01 - 0,1 %		octan Co(II) (0,01 %)			79	
29	1. utlenianie powietrzem lub gazem zawierającym 5 - 40 % tlenu	powietrze	octan sodu	-	50°C	28 % (w mieszaninie poreakcyjnej)	49
30	2. wobec soli alkalicznej lub soli kobaltu niższego kwasu (zawierającego od dwóch do dziesięciu atomach węgla w łańcuchu) o stężeniu 0,01 - 0,15 mol/l 3. temperatura 30 - 100°C		2-etyloheksanian sodu	-	60°C	44 % (w mieszaninie poreakcyjnej)	

Lp.	Zastrzeżenia patentowe	Czynnik utleniający	Katalizator	Układ reakcyjny	Warunki reakcji	Wydajność 2-EHA [%]	Lit.
31	<p>1. sposób otrzymywania kwasu 2-etyloheksanowego z odpadów produkcyjnych <i>N</i>-2-etyloheksylo-<i>N'</i>-fenylo-<i>p</i>-fenylenodiaminy, obejmujący alkilowanie <i>p</i>-aminodifenyloaminy alkoholowym roztworem alkoholanu potasu w 2-etyloheksanolu</p> <p>2. do mieszaniny poreakcyjnej po dodaniu wody wprowadza się dodatkowo 2-etyloheksanol, rozpuszczalnik alifatyczny lub mieszaninę rozpuszczalników alifatycznych o temperaturze wrzenia od 70 do 120°C w ilości 25 - 80 % masy reakcyjnej</p>		Metoda polega na alkilowaniu <i>p</i> -aminodifenyloaminy alkoholowym roztworem alkoholanu potasu w 2-etyloheksanolu. Następnie po dodaniu wody przeprowadza się ekstrakcję rozpuszczalnikami alifatycznymi w tym 2-etyloheksanolem. Warstwy rozdziela się a fazę organiczną destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem w celu odparowania użytych rozpuszczalników oraz wydzielania 2-EHA	28 % HCl	85 - 90°C	99,8	50
32	<p>1. kwas 2-etyloheksanowy otrzymuje się w wyniku reakcji 3 moli 1-amino-2-bromo-3-etyloheptenu z 4 - 5 moli fumaranu dimetylu</p> <p>2. temperatura reakcji 40 - 48°C, czas reakcji 2 - 3 h, pH roztworu 3 - 4 doprowadzana wodorosiarczanem potasu</p> <p>3. ekstrakcja roztworem 1,3-propanodiaminy 5 - 7 razy a eterem metylowym glikolu propylenowego 6 - 9 razy</p> <p>4. stężenie fumaranu dimetylu w mieszaninie reakcyjnej 60 - 68 %, wodorosiarczanu potasu 10 - 17 %, 1,3-propanodiaminy 70 - 76 %</p>		Metoda polega na reakcji -amino-2-bromo-3-etyloheptenu z fumaranem dimetylu. Mieszaninę reakcyjną ekstrahuje się 1,3-propanodiaminy oraz eterem metylowym glikolu propylenowego. 2-EHA otrzymuje się w wyniku rekrytalizacji z <i>N</i> -propyloaminy.	pH=4 Ekstrakcja 1,3-propanodiaminy 7 razy, eterem metylowym glikolu propylenowego 9 razy	48°C / 3h	96	51

Jedynie w dwóch patentach dotyczących utleniania 2-EHAL opisano procesy bezkatalityczne^{36, 37}). Autorzy pracy³⁷) otrzymywali 2-EHA przy użyciu tlenu lub powietrza, w układzie przepływowym, w temperaturze 20 - 90°C przy stosunku molowym O₂ do 2-EHAL od 0,5:1 do 10:1. Największą ilość 2-EHA (66,4 % 2-EHA i 5,8 % 2-EHAL w mieszaninie poreakcyjnej) uzyskali prowadząc proces utleniania tlenem w temperaturze 56°C. Najniższą (50 % mol kwasu i 26,2 % mol 2-EHAL w mieszaninie poreakcyjnej) uzyskali stosując powietrze (22,4 dm³/h, O₂ : 2-EHAL 2,1:1) i prowadząc reakcję w temperaturze 82°C. Istotne dla wydajności procesu oprócz rodzaju czynnika utleniającego jest jego natężenie przepływu. Zwiększenie natężenia przepływu tlenu z 5,6 dm³/h do 22,4 dm³/h spowodowało wzrost 2-EHA w mieszaninie po utlenianiu z 60 % mol do 66 % mol.³⁷). Autorzy pracy³⁶) utleniając powietrzem odpady z hydroformylowania propylenu, zawierające 2-EHAL, w temperaturze 45°C otrzymali kwas z maksymalną wydajnością 90 %.

W literaturze patentowej jako katalizatory stosowano najczęściej układy zawierające metale przejściowe^{38-40, 43-49}), rzadziej sole metali alkalicznych^{34, 35, 44, 46, 47}) i ziem alkalicznych⁴⁹) oraz organokatalizatory^{41, 42}).

W pracy³⁹) prowadząc utlenianie powietrzem w reaktorze barbotażowym i wobec 300 ppm oktanu manganu(II) jako katalizatora w temperaturze 56°C i mieszaninie 2-EHA/benzen jako rozpuszczalnik otrzymano 2-EHA z ponad 95 % wydajnością³⁹). Autorzy pracy⁴³) jako katalizator użyli nanocząsteczki srebra na sulfonowanym grafenie jako nośniku. Utlenianie prowadzili powietrzem wobec 20 - 80 ppm katalizatora (stosunku srebra do grafenu od 1,5:1 do 3:1), w temperaturze 10 - 50°C stosując 2-EHA lub kwas oktanowy jako rozpuszczalnik. W patencie opisano dwie złożone metody otrzymywania katalizatorów procesu utleniania. W zależności od zastosowanego katalizatora oraz warunków reakcji wydajność otrzymywania 2-EHA wahała się od 96 do 99 %⁴³).

W patencie⁴⁵) opisano proces utleniania 2-EHAL powietrzem prowadząc reakcję od 2 do 8 godzin w zakresie temperatur 40-120°C i przy użyciu od 1 – 10 % MoVPO₄ jako katalizatora. Niezależnie od zastosowanych warunków reakcji uzyskano ponad 90 % selektywność do 2-EHA jak i konwersję EHAL⁴⁵). Przykładowo, stosując 2 % katalizatora, w temperaturze 60°C i prowadząc reakcję przez 4 godziny otrzymano 2-EHA z 92 % wydajnością. Zwiększenie ilości katalizatora do 3 % spowodowało wzrost wydajności do 96 %. Mimo zadawalających wydajności procesu, to ze względu na skomplikowaną metodę otrzymywania katalizatora z użyciem między innymi molibdenianu, metawanadianu i kwasu siarkowego, zastosowanie metody na skalę przemysłową może być ograniczone.

W patencie ⁴⁸⁾ otrzymywano 2-EHA utleniając 2-EHOH powietrzem wzbogaconym ozonem. Proces prowadzono w temperaturze 80 - 100°C stosując 2-EHA jako rozpuszczalnik a octan kobaltu(II) jako katalizator. Wzbogacając powietrze w 2 % ozonu i używając 0,1 % katalizatora otrzymano 2-EHA z najwyższą wydajnością 93 %. Wraz ze zmniejszaniem ilości katalizatora do 0,05 i 0,01 % zmniejszała się również wydajność odpowiednio do 86 % i 79 %.

W pracy ⁴⁰⁾ zastosowano sól manganu(II) (0,015 - 0,1 %) z dodatkiem kwasu fosforowego(V) (0,1 - 0,2 %). Reakcję prowadzono w temperaturze 40 - 90°C stosując powietrze jako czynnik utleniający. Przykładowo, używając powietrze (O₂:2-EHAL 1,82:1) pod ciśnieniem 0,7 MPa a proces prowadząc w temperaturze 55°C wobec 0,1 % 2-etyloheksanian manganu(II) i 0,1 % H₃PO₄ uzyskano 2-EHA z największą wydajnością 73,6 %. Wraz ze wzrostem temperatury reakcji obserwowano spadek wydajności procesu. W temperaturze 65°C wyniosła ona 67,2 % a w 76°C 61,1 %, co było najniższą uzyskaną wydajnością.

Autorzy patentu ⁴⁶⁾ utleniali 2-EHAL w reaktorze typu wymiennika płaszczoworurowego, w temperaturze do 70°C i pod ciśnieniem do 2 MPa stosując takie katalizatory jak octan manganu(II), miedzi(II), sodu, potasu lub ich mieszaniny (zawartość metali 0,05 – 5 %). Jako rozpuszczalniki stosowano: 2-EHA, kwas masłowy, lodowaty kwas octowy lub propionowy a czynnikiem utleniającym był tlen lub powietrze. Niezależnie od zastosowanego katalizatora jak i warunków reakcji wydajność procesu była zawsze >94 %. Przykładowo, prowadząc reakcje w 24°C wobec 0,2 % octanu manganu(II), 2-EHA jako rozpuszczalnika oraz tlenu jako czynnika utleniającego uzyskano 99 % konwersję 2-EHAL i 96 % selektywność do 2-EHA. Prowadząc proces w tych samych warunkach zamieniając jedynie katalizator na octan potasu, w stężeniu o połowę mniejszym, otrzymano taką samą selektywność i konwersję. Zastosowanie podwyższonej temperatury oraz ciśnienia nie wpłynęło na wartość konwersji i selektywności procesu. Utleniając aldehyd tlenem w temperaturze 48°C pod ciśnieniem 0,2 MPa i stosując 0,1 % octanu miedzi(II) i 0,1 % octanu potasu jako katalizator oraz 2-EHA jako rozpuszczalnik uzyskano 99 % konwersje 2-EHAL i 95 % selektywność do 2-EHA.

Procesy utleniania opisane w patentach ⁴⁶⁾ i ⁴⁷⁾ różniły się jedynie ilością użytego katalizatora (do 2 % w pracy ⁴⁷⁾) oraz co najistotniejsze rodzajem reaktora użytego do utleniania 2-EHAL. W patencie ⁴⁷⁾ użyto reaktor wieżowy, do którego wprowadzano od dołu tlen, natomiast surowce od góry - w przeciwnym kierunku. Niezależnie od zastosowanego katalizatora oraz warunków reakcji uzyskano konwersję aldehydu >98 % a selektywność do 2-EHA >94 %. Najwyższą konwersję (99,6 %) i selektywność (96,8 %) otrzymano prowadząc proces

w temperaturze 24°C wobec 0,2 % octanu manganu(II) oraz 2-EHA jako rozpuszczalniku. Najniższą konwersję i selektywność uzyskano utleniając 2-EHAL w temperaturze 10°C wobec mieszaniny 0,2 % octanu manganu(II) i 0,2 % octanu miedzi w lodowatym kwasie octowym, odpowiednio 98,6 % i 94,6 %.

Autorzy patentu ⁴⁴⁾ utlenianie 2-EHAL prowadzili w reaktorze barbotażowym w temperaturze do 30°C pod ciśnieniem do 2 MPa stosując 2-EHA, kwas masłowy, lodowaty kwas octowy lub kwas propionowy jako rozpuszczalniki. Czynnikiem utleniającym był tlen lub powietrze a katalizatorami octan manganu(II), potasu lub miedzi(II) (od 0,05 % do 2,0 %). Proces prowadzono w warunkach zbliżonych do tych opisanych w pracach ^{46, 47)}, różnica polegała na rodzaju użytego reaktora oraz na zastosowaniu w procesie niższych temperatur. Uzyskane selektywności były niższe niż w reaktorze płaszczowo-rurowym czy wieżowym. Przykładowo, prowadząc utlenianie w temperaturze 4 - 6°C wobec 0,3 g octanu manganu(II), 2-EHA jako rozpuszczalnika oraz tlenu jako czynnika utleniającego uzyskano 99 % konwersję 2-EHAL i 94 % selektywność do kwasu. Zwiększenie temperatury do 8 - 12°C, ciśnienia do 1,5 MPa oraz zastosowanie mieszaniny katalizatorów octanu manganu(II) i octanu potasu (0,3 g każdy) nie wpłynęło na selektywność i konwersję. Najniższą wydajność 93 % uzyskano gdy jako czynnik utleniający zastosowano powietrze prowadząc proces wobec octanu manganu(II) i 2-EHA jako rozpuszczalnika w temperaturze 8 - 12°C przez 1 h.

W patencie ³⁴⁾ utlenianie 2-EHAL prowadzono tlenem wobec cieczy jonowej i roztworu KOH ([bmim][PF₆]/50% KOH) w temperaturze 50°C i pod ciśnieniem 0,8 MPa otrzymując 2-EHA z 89 % wydajnością. Stosując jedynie jako katalizator 50 % roztwór KOH uzyskano 84 % wydajność, a gdy zastosowano ciecz jonową jako rozpuszczalnik nie dając KOH wydajność spadła do 76 %.

Autorzy pracy ⁴⁹⁾ opisali metodę otrzymywania 2-EHA na drodze utleniania frakcji niskowrzących, w skład których głównie wchodziły 2-EHAL i 2-EHOH, uzyskanych po destylacji surowego produktu uwodornienia EPA w procesie produkcji 2-EHOH. Utlenianie prowadzono w temperaturze 30 - 100°C stosując jako katalizatory sole metali ziem alkalicznych lub kobaltu(II), czynnikiem utleniającym było powietrze lub gaz zawierający od 5 do 40 % tlenu. Najmniejszą ilość 2-EHA (28 % w mieszaninie poreakcyjnej) otrzymano prowadząc utlenianie powietrzem w temperaturze 50°C przez 4,5 godziny wobec octanu sodu. Najwięcej kwasu w mieszaninie poreakcyjnej (44 %) uzyskano utleniając mieszaninę reakcyjną powietrzem przez 4 godziny wobec 2-etyloheksanianu sodu w temperaturze 60°C.

W patencie ³⁸⁾ 2-EHAL utleniano w układzie przepływowym powietrzem lub gazem zawierającym tlen w temperaturze 10 - 50°C, wobec azotku węgla modyfikowanego glikolem etylenowym i złotem jako katalizatora oraz stosując kwas oktanowy lub 2-EHA jako rozpuszczalnik. Niezależnie od ilości zastosowanego katalizatora, temperatury lub rozpuszczalnika uzyskiwano wydajności >99 %. Przykładowo prowadząc proces w temperaturze 20 - 25°C przez 4 godziny i stosując 0,2 g azotku i 2-EHA jako rozpuszczalnik otrzymano kwas z 99,7 % wydajnością.

Autorzy prac ⁴¹⁾ i ⁴²⁾ zastosowali do utleniania aldehydu organokatalizatory. W patencie ⁴¹⁾ proces utleniania 2-EHAL prowadzono powietrzem lub gazem zawierającym tlen od 3 do 9 godzin w temperaturze 10 - 50°C stosując 2-EHA lub kwas oktanowy jako rozpuszczalnik wobec żelazoporfiryny na modyfikowanej krzemionce jako nośniku. Prowadząc procesy w wyżej wymienianych zakresach uzyskiwano konwersję 2-EHAL i selektywność do 2-EHA >98 % . Najwyższą konwersję aldehydu i selektywność, odpowiednio 99,6 i 99,1 %, otrzymano prowadząc utlenianie w 2-EHA przez 8 godzin w temperaturze 30 - 35°C stosując powietrze jako czynnik utleniający i 4 mg żelazoporfiryny na krzemionce modyfikowanej grupą nitrową. Najniższą konwersję aldehydu (99,0 %) i selektywność do kwasu (97,1 %) uzyskano gdy jako katalizator, przy niezmiennych warunkach reakcji, zastosowano 4 mg żelazoporfiryny na nośniku z krzemionki modyfikowanej grupą karboksymetylową.

W patencie ⁴²⁾ do utlenienia 2-EHAL zastosowano od 100 do 800 ppm lipazy na karboksymetylo- β -cyklodekstrynie i polialliloaminie jako nośniku. Reakcję prowadzono w 2-EHA lub kwasie oktanowym w temperaturze 10 - 40°C, stosując jako czynnik utleniający tlen lub powietrze. Utleniając aldehyd powietrzem w temperaturze 30 - 35°C przez 6 godzin, stosując 2-EHA jako rozpuszczalnik oraz 40 mg lipazy na nośniku z polialliloaminy o masie cząsteczkowej 5000 otrzymano najwyższą konwersję i selektywność odpowiednio 99,9 % i 99,5 %. Prowadząc proces w tych samych warunkach stosując 64 mg lipazy i jako nośnik polialliloaminę o masie cząsteczkowej 8000 uzyskano najniższą konwersję (99,0 %) i selektywność (98,2 %).

W literaturze patentowej ^{50, 51)} w celu otrzymania 2-EHA wykorzystano specyficzne reakcje chemiczne. W pracy ⁵⁰⁾ opisano metodę otrzymywania kwasu z odpadów po produkcji *N*-2-etyloheksylo-*N'*-fenylo-*N*-fenylenodiaminy. Autorzy patentu alkilowali *N*-aminodifenyloaminę roztworem 2-etyloheksanolanu potasu. Następnie po dodaniu do mieszaniny poreakcyjnej wody schładzano ją do 70 - 90°C i ekstrahowano kilkakrotnie 2-

etyloheksanolem lub rozpuszczalnikiem alifatycznym. Kwas 2-etyloheksanowy otrzymano po destylacji warstwy organicznej pod zmniejszonym ciśnieniem z wydajnością >99 %. Opisana metoda ze względu na wieloetapowość jak i dostępność surowca nie będzie miała zastosowania w wielkotonażowym przemyśle chemicznym.

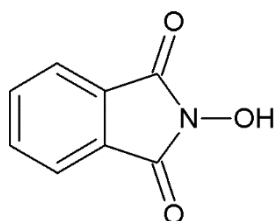
Autorzy publikacji ⁵¹⁾ wykorzystali reakcję 1-amino-2-bromo-3-etyloheptenu z fumaranem dimetylu. W procesie prowadzonym przez 3 godziny w temperaturze 48°C uzyskano 2-EHA z 96 % wydajnością. Kwas wydzielono z mieszaniny poreakcyjnej poprzez 7-krotną ekstrakcję roztworem 1,3-propanodiaminy oraz 9-krotną roztworem eteru metylowego glikolu propylenowego. Opisana metoda umożliwia uzyskanie jedynie niewielkich ilości 2-EHA, co jest zgodne z założeniami autorów, ponieważ metoda z założenia miała mieć zastosowanie w produkcji 2EHA do celów farmaceutycznych.

4.6 *N*-hydroksyftalimid

W literaturze opisano procesy utleniania 2-EHAL, w których ze względów ekologicznych jak i ekonomicznych, zastąpiono katalizatory metaliczne organokatalizatorami charakteryzującymi się mniejszą toksycznością i większą aktywnością⁸⁾. W ostatnich latach wykazano, że NHPI jest efektywnym katalizatorem w wolnorodnikowych reakcjach w tym w procesach utleniania tlenem. O potencjale aplikacyjnym tego katalizatora na skalę przemysłową świadczyć może wdrożenie w Japonii w firmie Daicel Chemicals na skalę przemysłową technologii otrzymywania 1,3-adamantanodiolu i 1,3,5-adamantanotriolu oraz instalacji pilotowej do otrzymywania kwasu adypinowego.

4.6.1 Charakterystyka NHPI

NHPI (rysunek 7) to krystaliczny związek występujący w dwóch formach. Otrzymywany w rozpuszczalnikach polarnych takich jak: etanol, metanol i aceton daje żółte kryształy o temperaturze topnienia 240,5°C, a w niepolarnych jak benzen lub heksan białe kryształy o temperaturze topnienia 238,4°C^{53, 54)}. Związek ten nie jest zaliczany do substancji niebezpiecznych.



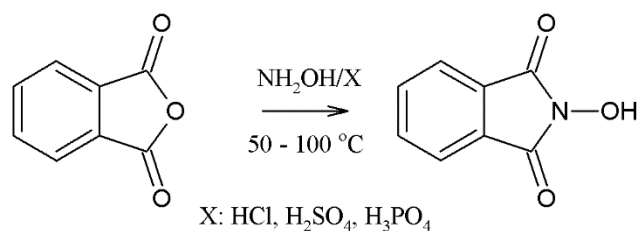
Rysunek 7 *N*-hydroksyftalimid (NHPI)

NHPI dobrze rozpuszcza się w rozpuszczalnikach polarnych takich jak kwas octowy (8,1 g/l, 20°C)⁵⁵⁾ i metanol (6,2 g/l, 26°C)⁵⁶⁾ oraz w ograniczony sposób w rozpuszczalnikach niepolarnych: benzenie (0,33 g/l, 5°C)⁵⁷⁾, acetonitrylu (0,9 g/l, 26°C)⁵⁶⁾. NHPI wykazuje słabe właściwości kwasowe jego pKa= 6,1. Łatwo tworzy sole metali alkalicznych (K, Na, Li)⁵⁸⁾. Wartość energii wiązania NO-H w cząsteczce NHPI została wyznaczona przez kilka zespołów i wynosi 369 kJ/mol w tert-butanolu⁵⁹⁾ i acetonitrylu⁶⁰⁾ a 375 kJ/mol dla dimetylosulfotlenku⁶¹⁾.

Katalityczne właściwości NHPI w wolnorodnikowych reakcjach łańcuchowych wykazano już w drugiej połowie XX wieku. Aktywność NHPI w reakcjach utleniania związana jest z generowaniem w układzie rodnika 1,3-dioksoizoindolo-2-oksylowego (PINO)^{62, 63)}.

4.6.2 Metody otrzymywania NHPI

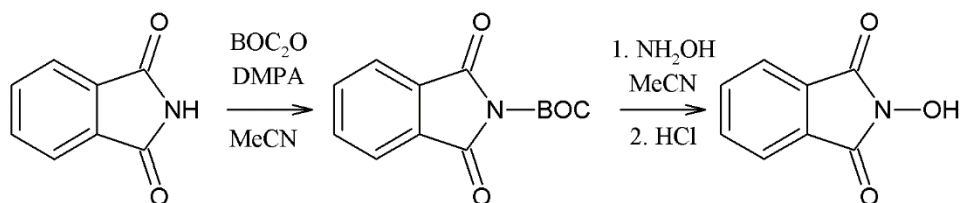
NHPI można otrzymać z taniego surowca jakim jest bezwodnik ftalowy w wyniku jego reakcji z solami hydroksyloaminy wobec wodorotlenku sodu⁶⁴⁻⁶⁸), węglanu potasu⁶⁴⁻⁶⁶) lub sodu⁶⁹), które neutralizują wydzielony w reakcji odpowiedni kwas (rysunek 8). Proces prowadzi się w temperaturze 50 - 100°C stosując takie rozpuszczalniki jak metanol, etanol⁵⁴), woda^{64, 65}) czy kwas octowy⁶⁶).



Rysunek 8 Reakcja NHPI z bezwodnikiem ftalowym

Alternatywnie, można otrzymać NHPI w reakcji bezwodnika ftalowego z chlorowodorkiem hydroksyloaminy w pirydynie z zastosowaniem promieniowania mikrofalowego (2450 MHz, 500W). Wydajność procesu po 30 s wyniosła 81 %⁷⁰).

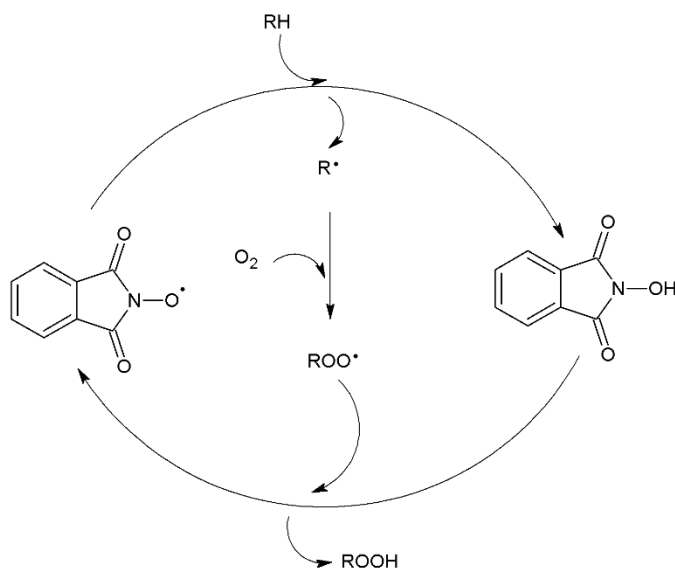
NHPI otrzymano również w dwuetapowej reakcji z ftalimidu jako surowca (rysunek 9). W pierwszym etapie w wyniku reakcji ftalimidu z diwęglanem di-*tert*-butylu uzyskano *N*-(*tert*-butoksykarbonylo)ftalimid (*N*-BOC). Następnie poprzez hydrolizę w wodnym roztworze hydroksyloaminy otrzymano NHPI z 92 % wydajnością⁷¹).



Rysunek 9 Otrzymywanie NHPI z ftalimidu

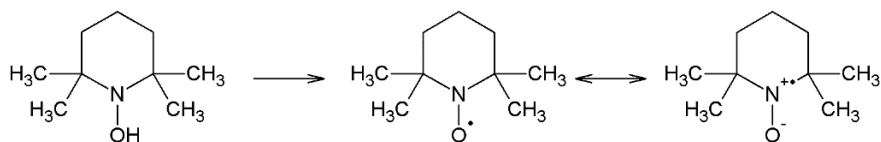
4.6.3 Charakterystyka rodnika PINO

NHPI może być stosowany jako tani, ekologiczny katalizator procesów utleniania tlenem. Jego aktywność katalityczna związana jest z generowaniem w układzie reakcyjnym rodnika PINO, który odrywa atom wodoru z utlenianego związku (rysunek 10)^{59, 72}.



Rysunek 10 Utlenianie węglowodorów przy użyciu NHPI^{59, 72}

PINO zaliczany jest do grupy rodników *N*-oksyłowych, do której należą stabilne niesprężone rodniki jak 2,2,6,6-tetrametylo-1-piperidyno-1-oksylowy (TEMPO- rysunek 11) lub di-*tert*-butylo-1-nitroksylowy, których właściwości opisywano już w latach 60. XX wieku⁷³. Działanie PINO jest odmienne w stosunku do rodników *N*-oksyłowych. Jest on katalizatorem a nie inhibitorem procesów wolnorodnikowego utleniania, jest mniej stabilny, ale bardziej reaktywny. Struktura rodników *N*-oksyłowych stabilizowana jest poprzez delokalizację niesparowanego elektronu obecnego w wiązaniu N-O a także brakiem atomu wodoru w pozycji α , czego efektem jest powstawanie odpowiednich struktur rezonansowych. Różnica w energii dysocjacji wiązania O-H w TEMPOH oraz NHPI (odpowiednio 292 kJ/mol i 369 kJ/mol) jest efektem stabilizacji rezonansowej, która w przypadku NHPI wynika z obecności elektronoakceptorowej grupy karbonylowej^{59, 74}). Rodnik PINO generowany jest w układzie *in situ* metodą chemiczną, elektrochemiczną bądź biochemiczną. Wśród metod chemicznych, do czynników generujących PINO należą związki metali przejściowych, zwykle sole i kompleksy Co(II) i/lub Mn(II), związki azowe np. 2,2'-azobis(2-metylopropionitryl), jak również aldehydy⁷⁵).



Rysunek 11 Schemat generowania rodnika TEMPO

Aktywność rodników *N*-oksylowych w procesach utleniania zależy od energii wiązania NO-H i musi być zbliżona lub większa od energii rozrywanego wiązania R-H, tak aby była możliwość oderwania atomu wodoru i wygenerowania rodnika *N*-oksylowego⁷⁶). Entalpia reakcji oderwania atomu wodoru od cząsteczki związku organicznego przez PINO jest nieznacznie mniejsza od 0 lub równa 0. W przypadku TEMPO entalpia dla większości związków jest większa od 0, co sprawia, że TEMPO nawet w obecności tlenu, w przeciwieństwie do PINO, wyłapuje efektywnie wolne rodniki alkilowe przerywając łańcuch reakcji. Wartość energii wiązania NO-H w NHPI jest zbliżona do energii wiązania ROO-H w wodoronadtlenkach (około 374 kJ/mol), co zapewnia przebieg cyklu NHPI ↔ PINO w reakcjach utleniania węglowodorów⁷⁷).

5. Omówienie wyników

5.1 Zakres badań

W ramach pracy przeprowadzono badania procesu utleniania 2-EHAL do kwasu 2-EHA w celu opracowania metody o potencjale wdrożeniowym w GA ZAK S.A.

Opisane w literaturze procesy utleniania aldehydów to w większości procesy katalityczne. Ze względu na poszukiwania rozwiązań technologicznych wpisujących się w Strategię Grupy Azoty na lata 2021-2030 oraz w trend zielonej chemii, w tym stosowanie w nich katalizatorów niezawierających metali do badań wytypowano organokatalizator NHPI. Ze względu na jego ograniczoną rozpuszczalność w polarnym surowcu, jak i w powstającym kwasie w celu homogenizacji układu konieczne było zastosowanie rozpuszczalnika.

Kluczowym w opracowaniu technologii otrzymywania 2-EHA jest zastosowanie dostępnych w GA ZAK S.A. surowców jak i rozpuszczalników takich jak 2-etyloheksanol, *n*-butanol czy *izo*-butanol oraz opracowanie metody charakteryzującej się wysoką selektywnością.

Badania nad utlenianiem 2-EHAL obejmowały prace laboratoryjne w skali 2 cm³ rozpuszczalnika jak i zwiększanie skali procesu kolejno do 40 cm³, 200 cm³ i 2000 cm³ rozpuszczalnika. Utleniania 2-EHAL prowadzono z wykorzystaniem tlenu, a następnie w wybranych warunkach również powietrzem pod ciśnieniem atmosferycznym. Mieszaninę po utlenianiu poddawano analizie GC, na podstawie której określano zawartość surowca – 2-EHAL, produktu głównego – 2-EHA oraz głównych produktów ubocznych utleniania: heptanu, 3-heptanonu, 3-heptanolu i mrówczanu 3-heptylu, które następnie przeliczono na konwersję aldehydu oraz selektywności tworzenia poszczególnych produktów. Dla skali 2000 cm³ przeprowadzono próby separacji katalizatora z mieszaniny poreakcyjnej oraz przeprowadzono badania nad możliwością odzysku rozpuszczalnika jak i nad sposobem oczyszczania produktu finalnego.

Nie bez zaznaczenia jest również opracowanie w ramach pracy układu chromatograficznego dla analiz GC. Układ chromatograficzny opracowywano z wykorzystaniem sprzętu, na którym laboratorium GA ZAK S.A. codziennie kontroluje jakość wytwarzanych produktów. Opracowany układ można zastosować do rutynowej kontroli procesu produkcji kwasu 2-etyloheksanowego bez konieczności opracowywania nowych metod, czy adaptacji już istniejących. Ułatwi to znacząco pracę laboratorium odpowiedzialnego w przyszłości za kontrolę jakości produkowanego kwasu oraz skróci czas na wdrożenie nowych

metod potrzebnych do kontroli procesu produkcji kwasu 2-etyloheksanowego w całym ciągu technologicznym.

5.2 Badania procesu utleniania aldehydu 2-etyloheksanowego - skala 2 cm³

Przeprowadzono badania procesu utleniania 2-EHAL w skali laboratoryjnej 2 cm³. Określono wpływ rodzaju i ilości rozpuszczalnika, ilości katalizatora, temperatury i czasu reakcji na konwersję aldehydu i selektywność do kwasu 2-EHA i głównych produktów ubocznych.

5.2.1 Wpływ rodzaju rozpuszczalnika

Próby rozpuszczalności NHPI w 2-EHAL wykazały ograniczoną rozpuszczalność katalizatora. Stąd podjęto badania nad wpływem rozpuszczalnika na reakcję utleniania aldehydu 2-EHAL tlenem. Do badań wytypowano *izo*-butanol (IBA), *n*-butanol (NBA), 2-EHOH, które są z reguły dostępne w zakładach otrzymujących aldehyd 2-EHAL. Dla porównania przeprowadzono również reakcje w rozpuszczalnikach stosowanych w innych procesach utleniania aldehydów czyli: acetonitrylu (MeCN), heptanie, dekanie, toluenie (PhCH₃), lodowatym kwasie octowym (AcOH) i metanolu (MeOH). Konwersję surowca, selektywność do głównego składnika 2-EHA oraz produktów ubocznych przedstawiono w Tabeli 4.

Tabela 4 Wpływ rodzaju rozpuszczalnika na utlenianie 2-EHAL

Lp.	Rozpuszczalnik	Konwersja 2-EHAL [%]	Sel. 2-EHA [%]	Sel. n-H [%]	Sel. 3H=O [%]	Sel. 3HFE [%]	Sel. 3H-OL [%]
1	AcOH	99,9	61,9	1,6	nd	8,5	6,1
2	MeCN	99,8	47,1	nd	1,5	1,9	8,5
3	PhCH ₃	99,5	60,7	0,7	0,5	21,7	0,5
4	heptan	98,9	68,7	**	0,4	14,4	2,2
5	dekan	98,8	71,5	0,8	0,2	16,0	1,0
6	2-EHOH	55,2	93,0	1,6	2,1	0,8	6,3
7	IBA	47,8	92,6	nd	0,9	0,8	1,0
8	NBA	42,7	97,0	nd	*	0,7	4,1
9	MeOH	0,0	nd	nd	nd	nd	nd

Warunki: 2-EHAL 2 mmol, rozpuszczalnik 8 cm³, 5 % mol NHPI, 30°C, 3 h, 800 RPM, czynnik utleniający: tlen
nd nie wykryto

* rozpuszczalnik ma taki sam czas retencji jak 3H=O

** rozpuszczalnik

Zaobserwowano, że w rozpuszczalnikach polarnych takich jak MeCN czy AcOH oraz niepolarnych jak heptan, dekan i PhCH₃ uzyskiwano wysokie konwersje 2-EHAL ($\geq 99\%$), jednak selektywności do 2-EHA były niezadowalające i wahały się pomiędzy 47 a 69 %. Stwierdzono, że udział reakcji prowadzącej do mrówczanu 3HFE jest znacznie wyższy w układach niepolarnych. Zakłada się, że mechanizm reakcji utleniania (rysunek 1) w układach tych promuje migrację grupy alkilowej (ścieżka B), a nie wodoru (ścieżka A), w wyniku czego addukt ulega rozkładowi do kwasu karboksylowego jak i mrówczanu^{9, 18-20}. Tworzenie się 3HFE w układach niepolarnych w ilości kilkunastu do kilkudziesięciu procent jest zbieżne z wynikami uzyskanymi przez Lehtinen, Nevalainen i Brunow^{18, 33}).

Stwierdzono, że utlenianie 2-EHAL nie zachodziło gdy jako rozpuszczalnik zastosowano metanol co jest zbieżne z wynikami uzyskanymi przez Dai et. al¹²).

Obiecujące wyniki uzyskano, gdy jako rozpuszczalniki zastosowano tzw. alkohole OXO tj. IBA, NBA i 2-EHOH. Mimo, że konwersja 2-EHAL była niższa w porównaniu do innych stosowanych rozpuszczalników (43 – 55 %) to jednak selektywność 2-EHA była najwyższa ($>90\%$).

Uzyskane wyniki mają istotne znaczenie dla zastosowania procesu na skalę przemysłową, gdyż producenci 2-EHAL, w tym GA ZAK S.A., dysponują tymi alkoholami. Dodatkowo z technologicznego punktu widzenia, dzięki wysokiej selektywności prostsze będzie zawrócenie nieprzereagowanego surowca niż usuwanie różnorodnych zanieczyszczeń z produktu. W Zakładach Azotowych w Kędzierzynie IBA uważany jest za produkt uboczny procesu otrzymywania NBA i cieszy się od niego jak i od 2-EHOH mniejszym zainteresowaniem wśród potencjalnych odbiorców. Dodatkowo IBA trudno ulega reakcji estryfikacji nawet w podwyższonych temperaturach. W związku z tym do dalszych badań wytypowano IBA.

5.2.2 Wpływ ilości rozpuszczalnika

Określono wpływ ilości rozpuszczalnika IBA na proces utleniania aldehydu 2-EHAL wobec NHPI tlenem. Uzyskaną konwersję 2-EHAL i selektywność kwasu oraz produktów ubocznych zestawiono w tabeli 5.

Tabela 5 Wpływ objętości IBA na utlenianie 2-EHAL

Lp.	Objętość rozpuszczalnika [cm ³]	Konwersja 2-EHAL [%]	Sel. 2-EHA [%]	Sel. n-H [%]	Sel. 3H=O [%]	Sel. 3HFE [%]	Sel. 3H-OL [%]
1	8	47,8	92,6	nd	0,9	0,8	1,0
2	6	59,1	95,5	nd	1,0	1,0	0,7
3	4	61,3	94,9	nd	0,7	1,1	0,1
4	2	59,0	99,4	nd	0,6	1,4	0,2

Warunki: 2-EHAL 2 mmol., IBA, 5 % mol NHPI, 30°C, 3 h, 800 RPM, czynnik utleniający: tlen
nd nie wykryto

Stwierdzono, że korzystnie jest prowadzić proces stosując IBA w ilości 2 cm³ względem 2 mmol. aldehydu. Uzyskano wówczas najwyższe selektywności do kwasu. Dalsze zmniejszenie ilości IBA mimo, że byłoby korzystne ze względów ekonomicznych, to ze względów technicznych w zastosowanej skali było niemożliwe, z uwagi na wymaganą minimalną objętość mieszaniny pobieranej do analiz GC (0,6 cm³).

5.2.3 Wpływ ilości katalizatora

Przeprowadzono badania wpływu ilości NHPI na skład produktu utleniania 2-EHAL w IBA jako rozpuszczalniku. Wyniki przedstawiono w tabeli 6.

Dla porównania w tych samych warunkach przeprowadzono również reakcję utleniania 2-EHAL tlenem bez dodatku katalizatora oraz wobec 5 % mol NHPI w MeCN jako rozpuszczalniku. W tych warunkach uzyskano odpowiednio konwersję aldehydu 95 % i 99,5 % oraz selektywność do kwasu 38 % i 47 %.

Tabela 6 Wpływ ilości NHPI na utlenianie 2-EHAL

Lp.	NHPI [% mol]	Konwersja 2-EHAL [%]	Sel. 2-EHA [%]	Sel. n-H [%]	Sel. 3H=O [%]	Sel. 3HFE [%]	Sel. 3H-OL [%]
1	8	61,2	96,5	nd	0,2	1,5	nd
2	6	62,1	95,2	nd	0,3	1,5	nd
3	5	59,0	99,4	nd	0,6	1,4	0,2
4	4	55,8	94,4	nd	0,2	1,4	nd
5	2	47,7	96,8	nd	0,3	1,5	nd
6	-	22,9	23,4	nd	nd	0,2	nd

Warunki: 2-EHAL 2 mmol, IBA 2 cm³, 30°C, 3 h, 800 RPM, czynnik utleniający: tlen
nd nie wykryto

Stwierdzono, że zmniejszenie ilości NHPI poniżej 6 % mol. wpływa niekorzystnie na konwersję aldehydu, natomiast wzrost ilości katalizatora do 8 % mol. powoduje niewielki spadek konwersji. Selektyność różniły się między sobą nieznacznie i były zadowalające w każdym przypadku (>94 %). Natomiast selektywność reakcji niekatalitycznej była znacznie niższa. Wskazuje to na kluczową rolę NHPI w otrzymywaniu 2-EHA. Prawdopodobnie NHPI uczestniczy nie tylko w tworzeniu nadkwasu z aldehydu, jak proponują autorzy¹²⁾, ale także promuje rozkład nadtlenokwasu, generując rodnik ftalimido-*N*-oksyłowy (PINO) i rodnik 2-etyloheksanoylooksyłowy, który następnie jest przekształcony w 2-EHA. Jest to zgodne z artykułem dotyczącym katalizowanego przez NHPI utleniania benzaldehydu do kwasu benzooesowego³²⁾.

Obserwowano dla wszystkich układów w mieszaninie przed utlenianiem drobne „kłaczkę” nierozpuszczonego NHPI. W przypadku reakcji zawierających 6 % mol. i 8 % mol. NHPI zaobserwowano drobny osad (nierozpuszczony NHPI) również w mieszaninie poreakcyjnej. Ze względu na obecność osadu, który może stanowić problem w przypadku instalacji wielkotonażowej w dalszych badaniach stosowano stały dodatek NHPI w ilości 5 % mol.

5.2.4 Wpływ temperatury i czasu reakcji

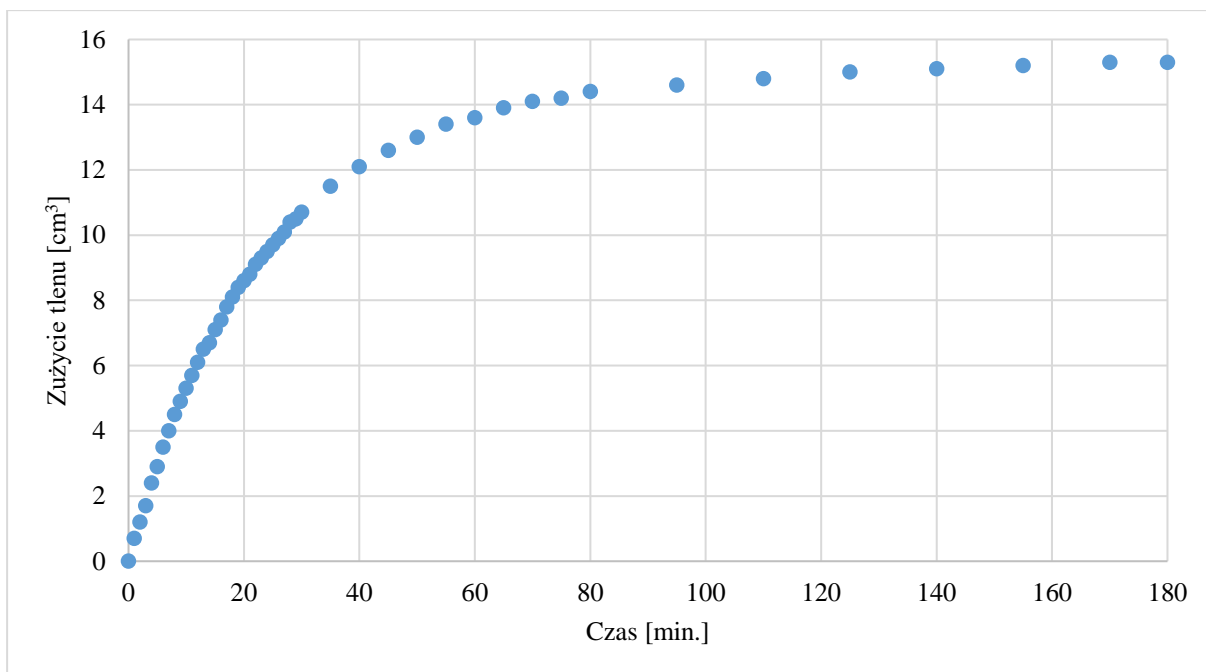
W tabeli 7 przedstawiono wyniki badań wpływu temperatury i czasu na reakcję utleniania 2-EHAL tlenem prowadzoną w zakresie od 30 do 60°C przez 0,5 – 3 h.

Tabela 7 Wpływ temperatury i czasu reakcji na utlenianie 2-EHAL

Lp.	Temp. [°C]	Czas [h]	Konwersja 2-EHAL [%]	Sel. 2-EHA [%]	Sel. n-H [%]	Sel. 3H=O [%]	Sel. 3HFE [%]	Sel. 3H-OL [%]
1	30	3	59,0	99,4	nd	0,6	1,4	0,2
2	35	3	70,3	75,0	nd	0,1	1,2	0,0
3	40	3	73,9	85,2	nd	0,4	1,6	0,1
4	50	3	76,0	71,4	nd	0,6	1,9	0,4
5	60	3	99,9	59,3	0,1	0,3	1,8	0,8
6	35	0.5	59,7	76,2	nd	0,2	1,1	0,2
7	35	1	62,8	63,0	nd	0,1	0,6	0,0
8	35	2	69,2	71,0	nd	0,1	1,1	0,0
9	35	3	70,3	75,0	nd	0,1	1,2	0,0

Warunki: 2-EHAL 2 mmol, IBA 2 cm³, NHPI 5% mol., 800 RPM, czynnik utleniający: tlen
nd nie wykryto

Stwierdzono, że wzrost temperatury z 30 do 60°C (tabela 7, lp. 1 i 5) spowodował wzrost konwersji 2-EHAL z 59,0 aż do >99 %, jednak równocześnie obserwowano niekorzystny spadek selektywności do kwasu 2-EHA. Analogicznie wydłużenie czasu reakcji z 0,5 do 3 godzin (tabela 7, lp. 6 i 9) spowodowało wzrost konwersji z 59,7 do 70,3 % przy nieznacznym spadku selektywności z 76,2 do 75,0 %. Spadek selektywności kwasu wraz z czasem reakcji wskazuje na wzrost udziału reakcji równoległych lub następczych. Wydłużenie czasu reakcji powyżej 3 h jest niezasadne ze względu na małe szybkości reakcji utleniania 2-EHAL (rysunek 12). Dalsze badania prowadzono w 30°C przez 3 h.



Rysunek 12 Zależność zużycia tlenu od czasu reakcji utleniania 2-EHAL. Warunki: 2-EHAL 2 mmol, IBA 2 cm³, 5 % NHPI, 30°C, 3 h, 800 RPM, czynnik utleniający: tlen

5.2.5 Wpływ czynnika utleniającego

Realizując proces na skalę przemysłową wymagane jest zastosowanie taniego i bezpiecznego czynnika utleniającego. W przypadku przemysłowych procesów utleniania takim czynnikiem utleniającym jest powietrze w odniesieniu do tlenu.

W ramach pracy porównano więc procesy utleniania 2-EHAL tlenem i powietrzem (tabela 8).

Tabela 8 Wpływ czynnika utleniającego oraz temperatury na utlenianie 2-EHAL

Lp.	Temp. [°C]	Czynnik utleniający	Konwersja. 2-EHAL [%]	Sel. 2-EHA [%]	Sel. n-H [%]	Sel. 3H=O [%]	Sel. 3HFE [%]	Sel. 3H-OL [%]
1	30	tlen	59,0	99,4	nd	0,6	1,4	0,2
2	30	powietrze	48,0	86,6	nd	1,1	1,3	0,5
3	40	tlen	73,9	85,2	nd	0,4	1,6	0,1
4	40	powietrze	58,1	63,4	0,1	0,4	1,0	0,5

Warunki: 2-EHAL 2 mmol., IBA 2 cm³, 5 % mol NHPI, 3 h, 800 RPM
nd nie wykryto

Zastąpienie tlenu powietrzem spowodowało znaczący spadek konwersji 2-EHAL jak i selektywności powstawania 2-EHA (tabela 8, lp. 1 i 2). Utlenianie przy użyciu powietrza w wyższej temperaturze również nie przyniosło zamierzonych efektów (tabela 8, lp. 3 i 4). Z uzyskanych danych wynika, że dla procesu realizowanego w skali laboratoryjnej (w 2 cm³ rozpuszczalnika) pod ciśnieniem atmosferycznym korzystniejszym czynnikiem utleniającym jest tlen. Z uwagi na rodzaj stosowanej aparatury nie było możliwości przeprowadzenia utleniania pod zwiększonym ciśnieniem. Badanie procesu w większej skali da możliwość określenia wpływu ciśnienia na proces utleniania 2-EHAL.

5.2.6 Wpływ dodatków soli

Zgodnie z danymi literaturowymi^{20, 26)}, dodatek 2-etyloheksanianu sodu wpływał na wzrost konwersji 2-EHAL. W pracy zastosowano więc oprócz NHPI także 2-etyloheksanian sodu w ilości 3 % mol. i 1,5 % mol.

Dodanie do układu reakcyjnego soli, niezależnie od ilości spowodowało zabarwienie mieszaniny reakcyjnej na purpurowo (Rysunek 13) co prawdopodobnie było wynikiem reakcji katalizatora (NHPI) z solą. Kolor utrzymywał się przez cały czas trwania procesu. Dodatek soli spowodował dezaktywację NHPI i spadek konwersji aldehydu do 46 – 48 % (Tabela 9, pozycja 2 i 3). Uznano więc, że dodawanie 2-etyloheksanianu sodu jest niezasadne.



Rysunek 13 Mieszanina reakcyjna po dodaniu do układu 2-etyloheksanianu sodu

W celu zwiększenia konwersji aldehydu w procesie utleniania 2-EHAL zwrócono również uwagę na katalityczne właściwości soli Mn(II). Autorzy prac^{39, 44, 47)}, którzy zastosowali w procesie utleniania sole manganu(II), uzyskiwali wysokie wydajności reakcji (>90 %). W pracy zbadano wpływ dodatku dwóch rodzajów soli manganu(II) – bezwodnego

octanu manganu(II) oraz 2-etyloheksanianu manganu(II) (Tabela 9, lp. 4-8), które wprowadzono do układu reakcyjnego wraz z NHPI .

Tabela 9 Wpływ dodatku soli na utlenianie 2-EHAL

Lp.	Rodzaj i ilość soli	Konwersja. 2-EHAL [%]	Sel. 2-EHA [%]	Sel. n-H [%]	Sel. 3H=O [%]	Sel. 3HFE [%]	Sel. 3H-OL [%]
1	brak	59,0	99,4	nd	0,6	1,4	0,2
2	2-etyloheksanian sodu 3% mol.	46,3	96,6	nd	0,6	1,2	0,1
3	2-etyloheksanian sodu 1,5% mol.	47,6	93,6	nd	0,6	1,2	0,1
4	octan manganu(II) 970 ppm	99,8	61,8	5,0	5,6	0,1	3,1
5	octan manganu(II) 400 ppm	95,5	62,3	6,2	5,4	0,0	4,5
6	octan manganu(II) 100 ppm	99,9	55,7	9,0	4,7	0,0	4,1
7	2-etyloheksanian manganu(II) 400 ppm	99,8	59,7	3,0	5,0	0,1	2,6
8	2-etyloheksanian manganu(II) 244 ppm	99,8	57,5	4,3	5,1	0,1	2,6

Warunki: 2-EHAL 2 mmol., IBA 2 cm³, NHPI 5 % mol, 30°C, 3 h, 800 RPM, czynnik utleniający; tlen nd nie wykryto

Stwierdzono, że dodatek manganu(II) w zakresie 100 – 1000 ppm wpłynął znacząco na wzrost konwersji aldehydu do >96 %, jednak równocześnie spowodował spadek selektywności powstawania 2-EHA. Mimo wzrostu konwersji 2-EHAL ze względu na znaczący spadek selektywności uznano dodawanie soli manganu(II) również za niezasadne.

Mieszanki reakcyjne w chwili dodania jednej z soli manganu(II) zmieniały zabarwienie z bezbarwnej na brązową. Barwa mieszaniny nie ulegała zmianie przez cały czas trwania procesu utleniania 2-EHAL. W chwili gdy zużycie tlenu w układzie reakcyjnym spadło niemal do zera, reakcje praktycznie nie zachodziły, mieszaniny odbarwiły się pozostając bezbarwne. Wyjątkiem pozostała mieszanina reakcyjna, do której dodano octan manganu(II) zawierający 970 ppm manganu(II). Mieszanina ta została brązowa również po utlenianiu.

6. Wnioski

Przygotowana rozprawa doktorska składa się z dwóch części: części jawnej i tajnej. Część jawna pracy obejmuje studia literaturowe, badania stanu techniki oraz badania podstawowe procesu utleniania 2-etyloheksanal u tlenem. Określono wpływ ilości katalizatora, rodzaju i ilości rozpuszczalnika, temperatury i czasu reakcji na konwersję aldehydu i selektywność do kwasu. Zaprezentowane w części jawnej wyniki stanowiły podstawę do przygotowania 3 publikacji. Dwie opublikowano w czasopiśmie *Przemysł Chemiczny*, a jedną w czasopiśmie *Materials*. Opracowane rozwiązanie zostało zastrzeżone w Urzędzie Patentowym RP.

- Wykazano możliwość utleniania 2-EHAL do kwasu w łagodnych warunkach przy użyciu tlenu w obecności NHPI jako katalizatora w IBA jako rozpuszczalniku.
- Otrzymano 2-EHA z wysoką selektywnością 99,4 % i konwersją 59,0 % (30°C, 3 h, 0,1 MPa, 5 % mol. NHPI, IBA)
- Opracowana metoda ma potencjał do wdrożenia w przemyśle ze względu na wysoką selektywność, opłacalny środek utleniający i łagodne warunki reakcji.
- IBA umożliwia rozpuszczenie NHPI w mieszaninie reakcyjnej, nie ulega estryfikacji w warunkach reakcji i ułatwia wymianę ciepła.
- Zaobserwowano, że wykorzystanie powietrza jest możliwe, jednak wymagane jest wyższe ciśnienie.

W kolejnych rozdziałach rozprawy, objętych Tajemnicą Przedsiębiorstwa, omówiono wyniki badań nad:

- procesem utleniania 2-EHAL w większej skali,
- optymalizacją warunków procesu utleniania 2-EHAL,
- wydzieleniem i zawracaniem IBA oraz NHPI z mieszaniny reakcyjnej,
- oczyszczaniem 2-EHA.

7. Bibliografia

- [1] E. Grzywa, J. Molenda, *Technologia podstawowych syntez organicznych*, Tom 2, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2008
- [2] P. Wiseman, *Zarys przemysłowej chemii organicznej*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1977
- [3] G. Franz, R. A. Sheldon, Oxidation, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005
- [4] E. T. Denisov, I. B. Afanas'ev, *Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology*, Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2005, 3-410
- [5] C. J. Timmons, *Współczesne metody syntezy organicznej*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1974
- [6] P. H. Groggins, *Procesy Jednostkowe w Syntezie Organicznej*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1961
- [7] E. Kwiatkowski, *Nowoczesna chemia przemysłowa*, Państwowe Wydawnictwa Techniczne, Warszawa 1957
- [8] G. Franz, R. A. Sheldon, Oxidation, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 1991, 261-311
- [9] Y. Ishii, S. Sakaguchi, Aerobic Oxidations and Related Reactions Catalyzed by *N*-Hydroxyphthalimide, *Modern Oxidation Methods*, Wiley-VCH, Weinheim, 2004, 119-163
- [10] M. Liu, C.-J. Li, *Green Oxidative Synthesis of Carboxylic Acid*, John Wiley and Sons Ltd., 2019, 159-180
- [11] J. R. McNesby, C. A. Heller Jr, *Oxidation of Liquid Aldehydes by Molecular Oxygen*, Chem. Rev., **1954**, 54, 325-346
- [12] P.-F. Dai, J.-P. Qu, Y.-B. Kang, *Organocatalyzed Aerobic Oxidation of Aldehydes to Acids*, Org. Lett., **2019**, 21, 1393-1396
- [13] J. Le Paih, J.-C. Frison; C. Bolm, Oxidation of Carbonyl Compounds, *Modern Oxidation Methods*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, 253-265
- [14] W. Riemenschneider, Carboxylic acid, Aliphatic, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005
- [15] M. Gliški, J. Kijeński, *The vapor phase oxidation of 2-ethylhexanal over oxide catalysts*, React. Kinet. Catal. Lett., **1995**, 55, 305-309
- [16] Ł. Czieszowic, B. Orlińska, E. Pankalla, *Metody utleniania aldehydu 2-etyloheksanowego do kwasu 2-etyloheksanowego o potencjale aplikacyjnym*, Przemysł Chemiczny, **2021**, 8, 770-774
- [17] L. Vanoye, A. Favre-Reguillon, A. Aloui, R. Philippe, C. de Bellefon, *Insights in the aerobic oxidation of aldehydes*, RSC Adv., **2013**, 3, 18931-18937
- [18] C. Lehtinen, V. Nevalainen, G. Brunow, *Experimental and Computational Studies on Substituent Effects in Reactions of Peracid – Aldehyde Adducts*, Tetrahedron, **2000**, 56, 9375-
- [19] C. Lehtinen G. Brunow, *Factors Affecting the Selectivity of Air Oxidation Of 2-Ethylhexanal, an α -Branched Aliphatic Aldehyde*, Org. Process Res. Dev., **2000**, 4, 544-549
- [20] L. Vanoye, M. Pablos, *Aerobic oxidation of aldehydes: selectivity improvement using sequential pulse experimentation in continuous flow microreactor*, RSC Adv., **2014**, 4, 57159-57163
- [21] N. Shapiro, A. Vigalok, *Highly Efficient Organic Reactions "on Water", "in Water", and Both*, Angew. Chem. Int. Ed., **2008**, 47, 2849-2852
- [22] M. Gliški J. Kijeński, *Oxidation of 2-ethylhexanal in liquid phase, I. Non-catalytic pathway*, React. Kinet. Catal. Lett., **1995**, 55, 311-318
- [23] M. Liu, C.-J. Li, *Catalytic Fehling's Reaction: An Efficient Aerobic Oxidation of Aldehyde Catalyzed by Copper in Water*, Angew. Chem. Int. Ed., **2016**, 55, 10806-10810

- [24] R. Giannandrea, P. Mastrorilli, C. F. Nobile, G. P. Suranna, *Aerobic oxidation of aldehydes, ketones, sulfides, alcohols and alkanes catalysed by polymerizable β -ketoesterate complexes of iron (III), nickel (II) and cobalt (II)*, J. Mol. Catal., **1994**, 94, 27-36
- [25] Z. E. Hamami, L. Vanoye, P. Fongarland, C. de Bellefon, A. Favre-Reguillon, *Metal-Free, Visible Light-Promoted Aerobic Aldehydes Oxidation*, J. Flow Chem. **2016**, 6, 206-210
- [26] L. Vanoye, J. Wang, M. Pablos, R. Philippe, C. de Bellefon, A. Favre-Reguillon, *Continuous, Fast, and Safe Aerobic Oxidation of 2-Ethylhexanal: Pushing the Limits of the Simple Tube Reactor for a Gas/Liquid Reaction*, Org. Process Res. Dev., **2016**, 20, 90-94
- [27] C. Marteau, F. Ruyffelaere, J.-M. Aubry, C. Penverne, D. Favier, V. Nardello-Rataj, *Oxidative Degradation of Fragrant Aldehydes. Autoxidation by Molecular Oxygen*, Tetrahedron, **2013**, 69, 2268-2275
- [28] M. Gliński, J. Kijeński, *Oxidation Of 2-ethylhexanal In Liquid Phase II. Catalytic Pathway*, React. Kinet. Catal. Lett., **1995**, 55, 319-323
- [29] K. Sato, M. Hyodo, J. Takagi, M. Aoki, *Hydrogen Peroxide Oxidation Of Aldehydes To Carboxylic Acids: An Organic Solvent-, Halide- And Metal-Free Procedure*, Tetrahedron Letters, **2000**, 41, 1439-1442
- [30] I. El Amrani, A. Atlamsani, M. Dakkach, M. Rodríguez, I. Romero, S. Amthiou, *Efficient and selective oxidation of aldehydes with dioxygen catalysed by vanadium - containing heteropolyanions*, C. R. Chimie, **2017**, 20, 888-895
- [31] S. Mannam, G. Sekar, *CuCl catalyzed oxidation of aldehydes to carboxylic acids with aqueous tert-butyl hydroperoxide under mild conditions*, Tetrahedron Lett., **2008**, 49, 1083-1086
- [32] L. Vanoye, M. Abdelaal, K. Grundhauser, B. Guicheret, P. Fongarland, C. de Bellefon, A. Favre-Réguillon, *Reinvestigation of the Organocatalyzed Aerobic Oxidation of Aldehydes to Acids*, Org. Lett. **2019**, 21, 10134-10138
- [33] C. Lehtinen, V. Nevalainen, G. Brunow, *Experimental and computational studies on solvent effects in reactions of peracid - aldehyde adducts*, Tetrahedron, **2001**, 57, 4741-4751
- [34] Pat. USA 20070010688 (2007)
- [35] Pat. USA 5504229 (1996)
- [36] Pat. RU 2256646 (2005)
- [37] Pat. PL 177034 (1996)
- [38] Pat. CN 110773234 (2020)
- [39] Pat. RO 96797 (1989)
- [40] Pat. RO 110479 (1996)
- [41] Pat. CN 109433270 (2019)
- [42] Pat. CN 109609488 (2019)
- [43] Pat. CN 108250069 (2018)
- [44] Pat. CN 1357527 (2002)
- [45] Pat. CN102701944 (2012)
- [46] Pat. CN 1410407 (2003)
- [47] Pat. CN 1422840 (2003)
- [48] Pat. SU 557566 (1977)
- [49] Pat. CZ 278403 (1993)
- [50] Pat. RU 2426721 (2011)
- [51] Pat. CN 108238892 (2018)
- [52] Ł. Czieszowicz, B. Orlińska, E. Pankalla, *Metody otrzymywania kwasu 2-etyloheksanowego. Stan techniki*, Przemysł Chemiczny, **2022**, 10, 785-794

- [53] W. R. Roderick, W. G. Brown, *Colorless and yellow forms of N-hydroxyphthalimide*, J. Am. Chem. Soc., **1957**, 79, 5196-5198
- [54] H. Reichelt, C. Faunce, H. Paradies, *Elusive Forms and Structures of N-Hydroxyphthalimide: The Colorless and Yellow Crystal Forms of N-Hydroxyphthalimide*, J. Phys. Chem. A., **2007**, 111, 2587-2601
- [55] Y. Cheng, Q. Wang, L. Wang, X. Li, *Solubility of N-Hydroxyphthalimide in Binary Acetic Acid + Water Solvent Mixtures at (293.2 to 363.2) K*, J. Chem. Eng. Data, **2007**, 52, 1025-1027
- [56] V. Krishnakumar, S. Manohar, R. Nagalakshmi, *Crystal growth and characterization of N-hydroxyphthalimide (C₈H₅NO₃) crystal*, Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc., **2008**, 71, 110-115
- [57] N. V. Sidgwick, *A method for distinguishing tautomeric, isomeric, and polymeric from polymorphic substances*, J. Chem. Soc. Trans., **1915**, 107, 672-678
- [58] M. G. Dekamin, F. M. Moghaddam, H. Saeidian, S. Mallakpour, *The performance of phthalimide-N-oxyl anion*, Chem. Monthly, **2006**, 137, 1591-1595
- [59] R. Amorati, M. Lucarini, M. Mugnaini, G. F. Pedulli, F. Minisci, F. Recupero, F. Fontana, P. Astolfi, L. Greci, *Hydroxylamines as oxidation catalysts: thermochemical and kinetic studies*, J. Org. Chem., **2003**, 68, 1747-1754
- [60] C. Annunziatini, M. F. Gerini, O. Lanzalunga, M. Lucarini, *Aerobic oxidation of benzyl alcohols catalyzed by aryl substituted N-hydroxyphthalimide. Possible involvement of charge-transfer complex*, J. Org. Chem., **2004**, 69, 3431-3438
- [61] N. Koshino, Y. Cai, J. H. Espenson, *Kinetic Study of The Phthalimide N-Oxyl (PINO) Radical in Acetic Acid. Hydrogen Abstraction from C-H Bonds and Evaluation of O-H Bond Dissociation Energy of N-Hydroxyphthalimide*, J. Phys. Chem., **2003**, 68, 4261-4267
- [62] E. Grochowski, T. Boleslawska, J. Jurezak, *Reaction of Diethyl Azodicarboxylate with Ethers in the Presence of N-Hydroxyimides as Catalysts*, Synthesis, **1977**, 10, 718-720
- [63] Pat. EP 0198351 (1986)
- [64] Pat. WO 9525090 (1995)
- [65] Pat. USA 6316639 (2001)
- [66] Pat. JP 233854 (2001)
- [67] Pat. WO 10120398 (2010)
- [68] Pat. JP 4806876 (2001)
- [69] Pat. US 110319635 (2011)
- [70] K. Sugamoto, Y. Matsushita, Y. Kameda, M. Suzuki, T. Matsui, *Microwave-assisted Synthesis of N-Hydroxyphthalimide Derivatives*, Synth. Commun., **2005**, 35, 67-70
- [71] C. Einhorn, J. Einhorn, C. Marcadal-Abadi, *Mild and Convenient one pot synthesis of N-hydroxyimides from N-unsubstituted imides*, Synth. Commun., **2001**, 31, 741-748
- [72] L. Melone, C. Punta, *Metal-free aerobic oxidations mediated by N-hydroxyphthalimide. A concise review*, Beilstein J. Org. Chem., **2013**, 9, 1296-1310
- [73] A. K. Hoffmann, A. T. Henderson, *A new stable free radical: di tert-butyl nitroxide*, J. Am. Chem. Soc., **1961**, 83, 4671-4672
- [74] L. R. Mahoney, G. D. Mendenhall, K. U. Ingold, *Calorimetric and equilibrium studies on same stable nitroxide and iminoxy radicals. Approximate oxygen-hydrogen bond dissociation energies in hydroxylamines and oximes*, J. Am. Chem. Soc., 1973, 95, 8610-8614
- [75] L. Melone, S. Prosperini, C. Gambarotti, N. Pastori, *Selective catalytic aerobic oxidation of substituted ethylbenzenes under mild conditions*, J. Mol. Catal. A Chem., 2012, 355, 155-160
- [76] R. A. Sheldon, I. W. C. E. Arends, *Organocatalytic Oxidations Mediated by Nitroxyl Radicals*, Adv. Synth. Catal., **2004**, 346, 1051-1071

[77] S. P. Heneghan, S. W. Benson, *Kinetics and equilibria in the system $Br + t\text{-BuO}_2H \rightleftharpoons KBr + t\text{-BuO}_2$. OH bond dissociation energy in $t\text{-BuO}_2\text{-H}$* , Int. J. Chem. Kinet., **1983**, 15, 815-822.

8. Spis Tabel

Tabela 1 Entalpia całkowitego spalania wybranych reakcji chemicznych ¹⁾	10
Tabela 2 Warunki utleniania 2-EHAL ¹⁶⁾	27
Tabela 3 Stan techniki dotyczący otrzymywania 2-EHA ⁵²⁾	36
Tabela 4 Wpływ rodzaju rozpuszczalnika na utlenianie 2-EHAL	54
Tabela 5 Wpływ objętości IBA na utlenianie 2-EHAL	56
Tabela 6 Wpływ ilości NHPI na utlenianie 2-EHAL	57
Tabela 7 Wpływ temperatury i czasu reakcji na utlenianie 2-EHAL	58
Tabela 8 Wpływ czynnika utleniającego oraz temperatury na utlenianie 2-EHAL	59
Tabela 9 Wpływ dodatku soli na utlenianie 2-EHAL	61

9. Spis Rysunków

Rysunek 1 Schemat utleniania aldehydów tlenem	17
Rysunek 2 Mechanizm reakcji utleniania aldehydów tlenem wobec NHPI ¹²⁾	22
Rysunek 3 Schemat otrzymywania 2-EHA z n-butanalu	26
Rysunek 4. Schemat utleniania 2-EHAL tlenem	29
Rysunek 5 Schemat otrzymywania produktów ubocznych podczas utleniania 2-EHAL tlenem ¹⁹⁾	29
Rysunek 6 Mechanizm reakcji utleniania aldehydów tlenem wobec NHPI z uwzględnieniem nadtlenokwasów ³²⁾	33
Rysunek 7 N-hydroksyftalimid (NHPI)	48
Rysunek 8 Reakcja NHPI z bezwodnikiem ftalowym	49
Rysunek 9 Otrzymywanie NHPI z ftalimidu	49
Rysunek 10 Utlenianie węglowodorów przy użyciu NHPI ^{59, 72)}	50
Rysunek 11 Schemat generowania rodnika TEMPO	51
Rysunek 12 Zależność zużycia tlenu od czasu reakcji utleniania 2-EHAL. Warunki: 2-EHAL 2 mmol, IBA 2 cm ³ , 5 % NHPI, 30°C, 3 h, 800 RPM, czynnik utleniający: tlen.....	59
Rysunek 13 Mieszanina reakcyjna po dodaniu do układu 2-etyloheksanianu sodu	60

Wykaz dorobku naukowego

Artykuły naukowe

1. **Łukasz Czieszowic**, Beata Orlińska, Ewa Pankalla, *Metody utleniania aldehydu 2-etyloheksanowego do kwasu 2-etyloheksanowego o potencjale aplikacyjnym*, Przemysł Chemiczny, 2021, 100, 770-774, 70 pkt MEN, IF 0,495
2. **Łukasz Czieszowic**, Beata Orlińska, Ewa Pankalla, *Metody otrzymywania kwasu 2-etyloheksanowego: stan techniki*, Przemysł Chemiczny, 2022, 101, 785-7794, 70 pkt MEN, IF 0,495
3. **Łukasz Czieszowic**, Beata Orlińska, Dawid Lisicki, Ewa Pankalla, *Efficient Synthesis of 2-Ethylhexanoic Acid via N-Hydroxyphthalimide Catalyzed Oxidation of 2-Ethylhexanal with Oxygen*, Materials, 2023, 16, 5778, 140 pkt MEN, IF 3,4

Zgłoszenia patentowe

1. **Łukasz Czieszowic**, Beata Orlińska, Dawid Lisicki, Ewa Pankalla, *Sposób otrzymywania kwasu 2-etyloheksanowego*, Zgł. Pat. P.443361, 28.12.2022 r.

Udział w konferencjach naukowych

1. X Kongres Technologii Chemicznej, TECHEM10, 11-14 maja 2022, Wrocław
Prezentacja plakatu: *Otrzymywanie kwasu 2-etyloheksanowego*
2. I Konferencja „Innowacyjność Województwa opolskiego w nowym okresie programowania Zielonej innowacje w przemyśle i rolnictwie”, 05.10.2022, Zakrzów
Prezentacja plakatu: *Otrzymywanie kwasu 2-etyloheksanowego*