

POLITECHNIKA ŚLĄSKA
WYDZIAŁ CHEMICZNY
KATEDRA TECHNOLOGII CHEMICZNEJ ORGANICZNEJ I PETROCHEMII

mgr inż. Łukasz Kotyrba

Inżynieria chemiczna

ROZPRAWA DOKTORSKA

**Otrzymywanie węglanu propylenu i węglanu
dimetylu na drodze podwójnej pętli
mocznikowo-glikolowej**

**Producing of propylene carbonate and
dimethyl carbonate via a double urea-glycol
loop**

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

Promotor pomocniczy: dr inż. Agnieszka Siewniak

Opiekun pomocniczy: dr Marek Lukosek

GLIWICE 2024

*Składam serdeczne podziękowania mojej promotor
prof. dr hab. inż. Annie Chrobok
za ogromną życzliwość, cenne wskazówki
oraz za nieocenione wsparcie w realizacji doktoratu.*

*Pragnę mocno podziękować mojej promotor pomocniczej
dr inż. Agnieszce Siewniak
za wiarę w moje możliwości, poświęcony czas
i okazaną pomoc w trakcie prowadzenia badań.*

*Dziękuję pracownikom Łukasiewicz – ICSO "Blachownia"
w szczególności mgr inż. Joannie Bąk, dr Katarzynie Gębурze,
mgr. inż. Kamilowi Korasiakowi, dr. Markowi Lukoskowi,
mgr. inż. Grzegorzowi Matusowi, mgr. inż. Marcinowi Muszyńskiemu,
dr Ewie Nowakowskiej-Bogdan, dr Ewie Saburze,
mgr inż. Dorocie Stańczyk i dr. Piotrowi Woszczyńskiemu
za okazaną pomoc w realizacji doktoratu.*

*Dziękuję załodze Grupy Badawczej Procesy Ciśnieniowe
Łukasiewicz – ICSO "Blachownia" za dobrą atmosferę panującą w pracy.*

*Dziękuję prof. dr hab. inż. Beacie Orlińskiej oraz dr. inż. Tomaszowi Piotrowskiemu
z Katedry Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii Politechniki Śląskiej
za udostępnienie aparatury
i umożliwienie przeprowadzenia badań nad kinetyką syntezy węgla propylenu.*

*Dziękuję zespołowi badawczemu prof. dr. hab. inż. Teofila Jesionowskiego
z Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej
za przygotowanie katalizatorów, które wykorzystałem w badaniach.*

*Bardzo dziękuję moim najbliższym
za każdą chwilę i wsparcie, jakie mi okazują na co dzień.*

Spis treści

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW	7
1. WSTĘP.....	9
2. CZĘŚĆ LITERATUROWA	11
2.1. Wprowadzenie	11
2.2. Metody syntezy węgla propylenu	12
2.3. Metody syntezy węgla dimetylu	15
2.4. Uzasadnienie doboru metody otrzymywania węgla propylenu i węgla dimetylu	18
2.5. Synteza węgla propylenu metodą alkoholizy mocznika.....	19
2.6. Synteza węgla dimetylu na drodze transestryfikacji węgla propylenu metanolem.....	29
2.7. Podsumowanie	36
3. CEL I ZAKRES PRACY	38
4. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.....	40
4.1. Synteza katalizatorów	40
4.1.1. Katalizatory syntezy węgla propylenu.....	40
4.1.1.1. Synteza E-900	40
4.1.1.2. Katalizatory ZnO:SiO ₂ 4:1, ZnO:SiO ₂ zol-żel 4:1, MgO-SiO ₂ 4:1, MgO-SiO ₂ zol-żel 4:1, MgO:SiO ₂ zol-żel 1:1, Ca ₂ SiO ₄	40
4.1.2. Katalizatory syntezy węgla dimetylu.....	40
4.1.2.1. Synteza [DBUH]OFP, [HTMG]OFP, [DBUH]Lac i [HTMG]TFA.....	40
4.1.2.2. Synteza [TBDH]Lac	41
4.1.2.3. Synteza [DBU-C ₆]OH i [DBU-C ₈]OH	41
4.1.2.4. DMAPA 6:1 i API 4:1	41
4.2. Otrzymywanie węgla propylenu metodą alkoholizy mocznika.....	42
4.3. Otrzymywanie węgla dimetylu metodą transestryfikacji węgla propylenu metanolem.....	43
4.4. Spis odczynników	43
4.4.1. Reagenty	43
4.4.2. Katalizatory i surowce do ich syntezy	44
4.4.3. Inne odczynniki.....	45
5. TECHNIKI ANALITYCZNE.....	46
5.1. Analiza ilościowa z zastosowaniem chromatografii gazowej.....	46
5.1.1. Oznaczanie ilościowe analitów.....	46
5.1.2. Obliczanie wskaźników technologicznych.....	47

5.2. Analiza ilościowa wody	48
5.3. Oznaczanie magnezu metodą fluorescencji rentgenowskiej.....	49
5.4. Analiza powierzchni porowatej wybranych heterogenicznych katalizatorów syntezy węgla propylenu metodą niskotemperaturowej adsorpcji azotu	49
5.5. Charakterystyka cieczy jonowych z zastosowaniem spektroskopii magnetycznego rezonansu ^1H i ^{13}C	50
5.6. Charakterystyka cieczy jonowych z zastosowaniem termograwimetrii	51
5.7. Charakterystyka głównych reagentów biorących udział w syntezie węgla propylenu z zastosowaniem spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera.....	56
5.8. Badanie kinetyki reakcji otrzymywania węgla propylenu z zastosowaniem spektroskopii w podczerwieni	57
5.9. Wyznaczanie gęstości i lepkości kinematycznej.....	58
6. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ	59
6.1. Synteza węgla propylenu	59
6.1.1. Dobór katalizatora.....	59
6.1.2. Wpływ parametrów na przebieg syntezy węgla propylenu	65
6.1.2.1. Wpływ ilości katalizatora	65
6.1.2.2. Wpływ stosunku molowego substratów	66
6.1.2.3. Wpływ czasu i temperatury reakcji	67
6.1.3. Badania nad kinetyką syntezy węgla propylenu.....	68
6.1.3.1. Informacje wstępne.....	68
6.1.3.2. Wyznaczenie cząstkowego rzędu reakcji syntezy 2-HPC względem mocznika.....	71
6.1.3.3. Wyznaczenie cząstkowego rzędu reakcji syntezy 2-HPC względem glikolu propylenowego	74
6.1.3.4. Wyznaczenie stałej szybkości reakcji syntezy PC z 2-HPC	78
6.1.3.5. Weryfikacja przyjętego modelu kinetycznego dla syntezy PC prowadzonej w wybranych warunkach	82
6.1.3.6. Wyznaczenie parametrów równania Arrheniusa.....	85
6.1.4. Badania nad możliwością nawrotu katalizatora.....	86
6.1.5. Sprawdzenie powtarzalności stosowanej metody syntezy węgla propylenu	87
6.1.6. Powiększenie skali procesu otrzymywania węgla propylenu.....	88
6.1.7. Oczyszczanie węgla propylenu.....	89
6.1.8. Synteza węgla propylenu z zastosowaniem nawróconego glikolu propylenowego	91

6.2. Synteza węgla dimetylu	92
6.2.1. Dobór katalizatora.....	92
6.2.2. Wpływ parametrów na przebieg syntezy węgla dimetylu i wyznaczenie równania kinetycznego reakcji	96
6.2.2.1. Wpływ stosunku molowego substratów	96
6.2.2.2. Wpływ temperatury i czasu oraz wyznaczenie ogólnej postaci równania kinetycznego i parametrów równania Arrheniusa	97
6.2.2.3. Wpływ ilości katalizatora	104
6.2.3. Sprawdzenie powtarzalności stosowanej metody syntezy węgla dimetylu	107
6.2.4. Badania nad syntezą węgla dimetylu z zastosowaniem węgla propylenu otrzymanego metodą alkoholizy mocznika	108
6.2.5. Badania nad oczyszczaniem węgla dimetylu i nawrotem katalizatora wraz z nieprzereagowanym węglem propylenu	109
7. TECHNOLOGIA PRODUKCJI WĘGLA PROPYLENU	114
7.1. Założenia procesowe.....	114
7.2. Charakterystyka surowców i materiałów pomocniczych	115
7.2.1. Mocznik	115
7.2.2. Glikol propylenowy	116
7.2.3. Katalizator MgO:SiO ₂ zol-żel 4:1.....	116
7.2.4. Woda zdemineralizowana	116
7.2.5. Azot.....	117
7.3. Charakterystyka produktów	117
7.3.1. Węgiel propylenu.....	117
7.3.2. Węgiel propylenu techniczny	117
7.4. Charakterystyka odpadów.....	118
7.4.1. Odpad z adsorbera gazów wylotowych z reaktora R 101.....	118
7.4.2. Pozostałość podestylacyjna z kuba kolumny K 110.....	118
7.4.3. Gazy odlotowe z adsorbera K 104.....	119
7.5. Charakterystyka wymaganych mediów energetycznych	119
7.6. Wskaźniki zużycia surowców i substancji pomocniczych	120
7.7. Schematy blokowy i technologiczny	121
7.8. Bilans masowy	123
7.9. Harmonogram pracy	125
7.10. Opis procesu	126
7.11. Specyfikacja kluczowych aparatów i urządzeń	128

8. PODSUMOWANIE I WNIOSKI.....	130
9. OCENA MOŻLIWOŚCI WDROŻENIA	134
10. STRESZCZENIE.....	137
11. ABSTRACT	140
12. WYKAZ DOROBKU NAUKOWEGO	143
13. BIBLIOGRAFIA	149

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

- 1-HPMC – węglan 1-hydroksy-2-propylu metylu
2-HPC – karbaminian 2-hydroksypropylu
2-HPMC – węglan 2-hydroksy-1-propylu metylu
2-PG – glikol dipropylenowy
3-PG – glikol tripropylenowy
4-MOD – 4-metylo-1,3-oksazolidyn-2-on
5-MOD – 5-metylo-1,3-oksazolidyn-2-on
AC – węgiel aktywowany
AMImCl – chlorek 1-alkilo-3-metyloimidazoliowy
API – 1-(3-aminopropyl)imidazol
ATR – metoda osłabionego całkowitego odbicia
 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO})_2$ – dilaurynian dibutylocyny
 Bu_2SnO – tlenek dibutylocyny
[BVIIm]X – halogenek 1,4-butanodiylo-3,3'-bis-1-winyloimidazoliowy
[C₁₆mim]Cl – chlorek 1-heksadecylo-3-metyloimidazoliowy
CCU – wychwytywanie i utylizacja dwutlenku węgla
CHP – wodorotlenek kumenu
CSTR – reaktor przepływowy zbiornikowy z mieszaniem
DABCO – 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan
DBN – 1,5-diazabicyklo[4.3.0]non-5-en
DBU – 1,8-diazabicyklo[5.4.0]undek-7-en
[DBU-C₆]OH – wodorotlenek 1-heksylo-1,8-diazabicyklo[5.4.0]undek-7-enu
[DBU-C₈]OH – wodorotlenek 1-oktylo-1,8-diazabicyklo[5.4.0]undek-7-enu
[DBUH]Lac – mleczan 1,8-diazabicyklo[5.4.0]undek-7-enu
[DBUH]OFP – 2,2,3,3,4,4,5,5-oktafluoropentan-1-olan 1,8-diazabicyklo[5.4.0]undek-7-enu
DES – ciecze głęboko eutektyczne
DMAPA – N,N-dimetyloaminopropylamina DMC – węglan dimetylu
DMC – węglan dimetylu
DMSO – dimetylosulfotlenek
DVB – diwinylobenzen
EBHP – wodoronadtlenek etylobenzenu
EC – węglan etylenu
EGDMA – dimetakrylan glikolu etylenowego

[EmIm]Py – piroolid 1-etylo-3-metyloimidazoliowy
FT-IR – spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera
GC – chromatografia gazowa
GC-MS – chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią mas
HAP – hydroksyapatyt
[HTMG]OFP – 2,2,3,3,4,4,5,5-oktafluoropentan-1-olan 1,1,3,3-tetrametyloguanidyny
[HTMG]TFA – trifluorooctan 1,1,3,3-tetrametyloguanidyny
IP-4-MOD – N-(2-hydroksypropylo)-4-metylo-1,3-oksazolidyn-2-on
KIm – imidazolid potasu
Lac – kwas mlekowy
MeONa – metanolan sodu
OFP – 2,2,3,3,4,4,5,5-oktafluoropentan-1-ol
PC – węglan propylenu
PG – glikol propylenowy
PO – tlenek propylenu
PT – denne osady fosforanowe
RIM – reaktywne formowanie wtryskowe
TBHP – wodoronadtlenek *tert*-butylu
TMG – 1,1,3,3-tetrametyloguanidyna
Ti(OBu)₄ – butanolan tytanu(IV)
TBD – 1,5,7-triazabicyklo[4.4.0]dek-5-en
[TBDH]Lac – mleczan 1,5,7-triazabicyklo[4.4.0]dek-5-enu
TDodACl – chlorek tetradodecyloamoniowy
TEOS – tetraetoksysilan
TFA – kwas trifluorooctowy
TG – termograwimetria
TPACl – chlorek tetrapropyloamoniowy
TPD – termicznie programowana desorpcja
ST – styren
VBC – chlorek winylobenzylu
XRF – fluorescencja rentgenowska
zeo – zeolit
Zn(OAc)₂ – octan cynku

1. WSTĘP

W dzisiejszych czasach coraz większą uwagę zwraca się na ochronę środowiska. Postępująca industrializacja, nadmierne eksploatowanie zasobów ziemskich i ciągła ingerencja w środowisko naturalne, które nabrały rozpędu już w XIX wieku, doprowadzają do wielu niekorzystnych zjawisk (takich jak globalne ocieplenie powodujące zmiany klimatu, dziura ozonowa czy zanieczyszczenia ekosystemów). Jednym z największych wyzwań, z którym ludzkość żyjąca w XXI wieku musi się zmierzyć, jest redukcja stężenia dwutlenku węgla (CO_2) w atmosferze. CO_2 stanowi gaz cieplarniany. Jego emisja spowodowana spalaniem paliw kopalnych i procesami przemysłowymi w 2019 r. wyniosła 33,4 Gt (gigatony), a w 2020 r. zmalała do 31,5 Gt. Głównym powodem zmniejszenia emisji był wybuch pandemii COVID-19. Niestety, w roku 2021 zanotowano znaczny wzrost rocznej emisji CO_2 (aż o 4,8 Gt w porównaniu do 2020 r.), a w 2023 roku osiągnięto dotychczas jej najwyższy poziom – 37,4 Gt [1]. Z jednej strony istotne jest zmniejszenie emisji CO_2 poprzez zastępowanie elektrowni konwencjonalnych reaktorami atomowymi, panelami słonecznymi czy turbinami wiatrowymi. Z drugiej strony konieczna jest ochrona lasów, które stanowią płuca naszej planety.

Istotnym narzędziem w walce z globalnym ociepleniem jest również wykorzystanie emitowanego przez ludzkość CO_2 jako surowca do syntezy związków chemicznych. Dwutlenek węgla jako odnawialne źródło pierwiastka C oraz bezpieczny, tani i łatwo dostępny związek chemiczny może być alternatywą dla innych platform C₁ jak fosgen [2,3,4,5,6,7,8,9], tlenek węgla (CO) [10,11,12,13], metan [14,15,16,17], czy metanol [18,19,20,21]. Niestety wadą CO_2 jest jego niska reaktywność i entalpia tworzenia ($\Delta H_{\text{tw}}^0 = -394 \text{ kJ/mol}$), co mocno ogranicza wykorzystanie dwutlenku węgla jako substratu [22,23].

CO_2 jest dziś w centrum uwagi naukowców ze względu na jego potencjalne zastosowanie jako źródła węgla w syntezie chemikaliów i paliw. Rzeczywiste wykorzystanie dwutlenku węgla, choć znaczące dla przemysłu chemicznego (ok. 200 Mt/r), stanowi niewielką część jego antropogenicznej emisji [24]. W 2013 roku najwięcej dwutlenku węgla wykorzystano do syntezy mocznika (114 Mt), nieorganicznych węglanów (ok. 50 Mt) i metanolu (8 Mt); znacznie mniejsze ilości CO_2 jako surowca chemicznego użyto do produkcji poliwęglanów (10 kt) i węglanów organicznych (5 kt) [24].

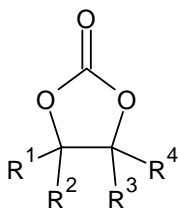
Węglany organiczne to różnorodna grupa związków chemicznych o różnych zastosowaniach. Ich łączna światowa produkcja w 2013 roku wyniosła 0,2 Mt [24], a ich głównymi producentami są Huntsman i BASF [25]. Węglany organiczne można podzielić

na węglany cykliczne i liniowe. Wśród nich duże znaczenie mają węglan propylenu i węglan dimetylu [26].

2. CZĘŚĆ LITERATUROWA

2.1. Wprowadzenie

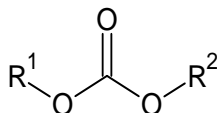
Węglany cykliczne to estry kwasu węglowego i odpowiednich dioli. Wśród nich, największe znaczenie mają cykliczne węglany alkilenowe, które są zbudowane z 5-członowego pierścienia (rysunek 1). Jednym z najważniejszych cyklicznych węglanów alkilenowych jest węglan propylenu (ang. *propylene carbonate* – PC; rysunek 1, gdzie $R^1 = \text{CH}_3$, $R^2, R^3, R^4 = \text{H}$). PC jest składnikiem kosmetyków i środków do pielęgnacji ciała [27]. Stanowi rozpuszczalnik elektrolitów w bateriach litowo-jonowych [28,29]. PC jest składnikiem topliwych kompozycji poliuretanowych stosowanych jako środek wiążący w przemyśle obuwniczym [30]. Ponadto poprawia właściwości poliuretanów otrzymywanych metodą wtrysku reaktywnego (ang. *Reaction Injection Molding* – RIM) [31]. Stosowany jest jako utwardzacz w procesie produkcji form krzemianowych z piasku [32]. Węglan propylenu może być również wykorzystywany jako czynnik ekstrahujący metale z kwaśnych roztworów [33]. PC występuje w środkach przeciwpieniących zapobiegających zamarzaniu [34]. Używa się go także w płynach hamulcowych posiadających niską higroskopijność i lepkość w niskich temperaturach [35]. PC jest również stosowany do oczyszczania strumieni gazów przemysłowych z dwutlenku węgla (proces *Fluor Solvent*) [36]. Stanowi także substrat do syntezy innych węglanów organicznych jak węglan dimetylu [37], poliwęglanów [38], polioli [39], alkoholu allilowego [40] czy nietriazolowych inhibitorów korozji [41].



Rysunek 1. Ogólny wzór strukturalny cyklicznych węglanów alkilenowych (R^1 - R^4 – H, grupy alkilowe, grupy aryłowe).

Węglany liniowe są estrami kwasu węglowego i alkoholi lub fenoli. Rysunek 2 przedstawia ich ogólny wzór strukturalny. Najważniejszym związkiem chemicznym spośród węglanów liniowych jest węglan dimetylu (ang. *dimethyl carbonate* – DMC; rysunek 2, gdzie $R^1, R^2 = \text{CH}_3$). W przemyśle chemicznym węglan dimetylu jest stosowany jako monomer do syntezy polimerów [42] i w reakcjach transestryfikacji do produkcji

innych węglanów, takich jak węglan difenyłu [43]. DMC to doskonały substytut dimetylosulfotlenku w reakcjach metylacji, a także jest aktywnym środkiem metoksykarbonylującym [44,45,46] i karboksylującym [47]. Jest również używany w przemyśle agrochemicznym [48]. Węglan dimetylu jest także szeroko stosowany jako rozpuszczalnik elektrolitów w bateriach litowo-jonowych [28,29]. DMC może pełnić rolę dodatku do paliw [49]. To zastosowanie mogłoby znacznie zwiększyć jego zapotrzebowanie na rynku. DMC posiada wysoką liczbę oktanową (RON = 106-111; MON = 98-106) [50]. Ponadto węglan dimetylu wykazuje zdolność do obniżenia temperatury (o ok. 20-30°C) rozwarstwienia paliw typu *gasohol*, zawierających wysokie ilości alkoholi (ok. 10%) oraz wody [51]. Wykazano również, że stosowanie DMC w paliwach diesla powoduje obniżenie o 10-30% emisji cząstek stałych [52,53].

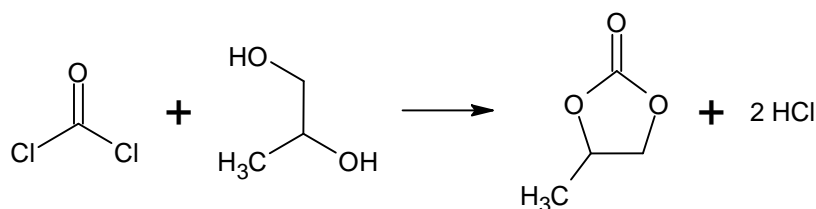


Rysunek 2. Ogólny wzór strukturalny węglanów liniowych (R^1 , R^2 – grupy alkilowe, grupy aryłowe).

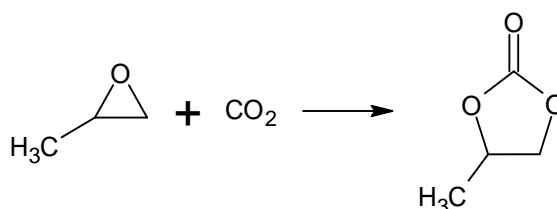
Ze względu na fakt, że zarówno PC, jak i DMC posiadają wiele interesujących właściwości i zastosowań, poszukuje się nowych metod ich otrzymywania. W ramach niniejszego przeglądu literaturowego przedstawiono możliwe ścieżki syntezy węglanu propylenu i węglanu dimetylu. Uzasadniono wybór metody otrzymywania PC w wyniku alkoholizy mocznika oraz DMC na drodze transestryfikacji PC metanolem. Następnie pogłębiono przegląd literatury na temat wybranych metod.

2.2. Metody syntezy węglanu propylenu

Światowa produkcja cyklicznych węglanów alkilenowych szacowana jest na poziomie 100 kt/rok [54]. W ich światowej produkcji największy udział mają węglan propylenu i węglan etylenu (ang. *ethylene carbonate* – EC) [54]. Przemysłowymi metodami syntezy cyklicznych węglanów są alkoholiza fosgeny (rysunek 3) oraz karboksylacja epoksydów (rysunek 4) [25], przy czym druga z wymienionych metod jest obecnie dominująca.



Rysunek 3. Otrzymywanie PC metodą alkoholizy fosgenu.



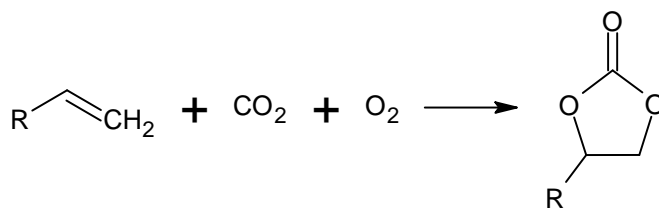
Rysunek 4. Otrzymywanie PC metodą karboksylacji tlenku propylenu.

Synteza cyklicznych węglanów metodą karboksylacji epoksydów została po raz pierwszy opatentowana w 1943 roku [55]. Otrzymywanie węglanów cyklicznych zachodzi w temperaturze 20-300°C i pod ciśnieniem 3-150 MPa, w obecności tlenków i halogenki metali, kompleksów metali przejściowych, czwartorzędowych soli oniowych lub cieczy jonowych, które pełnią funkcję katalizatorów [56].

Problematicznym aspektem syntezy węglanu propylenu metodą karboksylacji tlenku propylenu (PO) jest wysoka egzotermiczność reakcji, co wymusza konieczność odbioru ciepła. Stosując reaktor adiabatyczny, całe ciepło reakcji jest absorbowane przez medium reakcyjne, stąd konieczne jest nawracanie dużego strumienia produktu do reaktora [57].

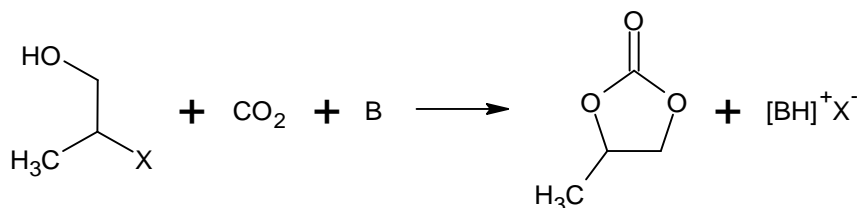
Obok syntezy cyklicznych węglanów alkilenowych z dwutlenku węgla i epoksydów, udokumentowano inne sposoby ich otrzymywania. W 1962 roku została opatentowana metoda otrzymywania węglanów cyklicznych z alkenów, tlenu i CO₂ (rysunek 5) [58]. Jest to proces typu one-pot, który prowadzony jest w autoklawie, gdzie zachodzą dwie reakcje – epoksydacja alkenu i karboksylacja powstałego epoksydu. W następnych latach prowadzono syntezy z wykorzystaniem innych utleniaczy: wodoronadtlenków *tert*-butylu (TBHP), etylobenzenu (EBHP), kumenu (CHP) czy też nadtlenu wodoru (H₂O₂) [59]. Alkeny są związkami tańszymi niż epitlenki i z tego powodu sposób otrzymywania węglanów cyklicznych z olefin może być ekonomicznie bardziej opłacalną metodą niż karboksylacja epoksydów. Problemem jest jednak trudność w uzyskaniu wysokiej selektywności i wydajności węglanów. Dlatego nadal konieczne jest opracowanie

nowatorskich i wysoce wydajnych systemów katalitycznych, które umożliwią uzyskanie wysokich wskaźników technologicznych w łagodniejszych warunkach [60].



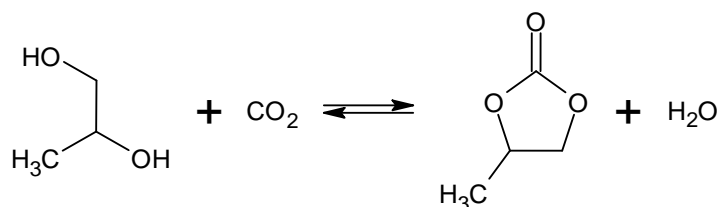
Rysunek 5. Otrzymywanie cyklicznych węglanów alkilenowych z alkenów, CO₂ i tlenu.

Synteza węglanu propylenu może być przeprowadzona na drodze karboksylacji halohydryn (rysunek 6). Reakcja może przebiegać w obecności organicznych zasad, jak 1,8-diazabicyklo-[5.4.0]-undek-7-en (DBU), i rozpuszczalnika organicznego, którym może być dimetylosulfotlenek (DMSO) [61]. Zaletami tej metody są łagodne parametry syntezy (temperatura pokojowa) i wysokie wydajności reakcji (>90%). Poważną wadą tej metody jest konieczność utylizacji ścieków, którymi są tworzące się podczas reakcji sole zasad i halogenowodorów w DMSO.



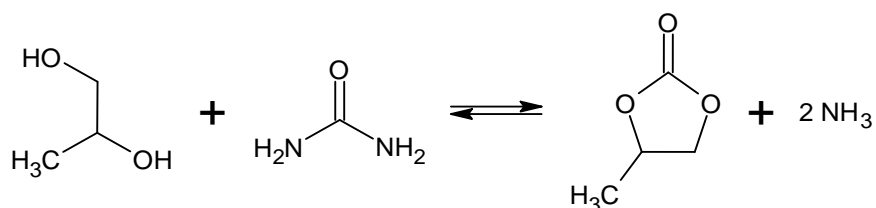
Rysunek 6. Otrzymywanie PC metodą karboksylacji halohydryn. (X – halogen; B – zasada)

Węglan propylenu można otrzymać na drodze karboksylacji glikolu propylenowego (ang. *propylene glycol* – PG) [62]. Rysunek 7 przedstawia schemat reakcji otrzymywania PC z PG i CO₂. Bezpośrednia konwersja CO₂ z glikolem propylenowym do węglanu propylenu może być idealnym rozwiązaniem, ponieważ jedynym koproduktem jest woda, a substraty są łatwo dostępne i bezpieczne. Jednak, ze względu na ograniczenia termodynamiczne i niską reaktywność dwutlenku węgla, uzyskanie wysokiej wydajności reakcji jest trudne do osiągnięcia.



Rysunek 7. Otrzymywanie PC metodą karboksylacji PG.

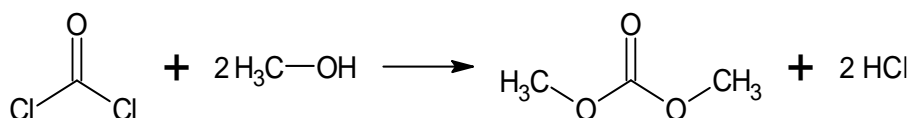
Inną drogą otrzymywania węglanu propylenu jest alkoholiza mocznika (rysunek 8). Ta metoda syntezy cyklicznych węglanów alkilenowych została po raz pierwszy opatentowana przez Su i Speranzę w 1991 roku [63]. Synteza ta może być katalizowana przez tlenki i sole metali, modyfikowane hydroksyapatyty i ciecze jonowe [64]. Dobry katalizator do otrzymywania węglanu propylenu z mocznika i glikolu propylenowego powinien mieć zrównoważone właściwości kwasowo-zasadowe. Katalizatory z licznymi centrami kwasowymi są mniej aktywne katalitycznie, podczas gdy katalizatory zasadowe są mniej selektywne. Najbardziej interesującymi katalizatorami są tlenek cynku oraz układy złożone z ZnO i innych tlenków metali. Li i wsp. wykazali, że zastosowanie tlenku cynku pozwala na uzyskanie wysokiej konwersji substratów i selektywności syntezy węglanu propylenu, przekraczające 90% [65]. Otrzymywany obok węglanu propylenu amoniak może być w łatwy sposób wydzielany z mieszaniny reakcyjnej podczas syntezy (co zapobiega ustaleniu się równowagi reakcji) i zawrócony do węzła syntezy mocznika. Możliwa integracja instalacji produkujących mocznik i węglan propylenu może przynieść zatem korzyści w postaci zagospodarowania odpadowego strumienia amoniaku.



Rysunek 8. Otrzymywanie PC metodą alkoholizy mocznika.

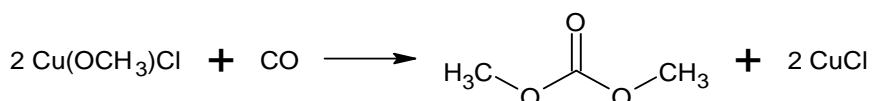
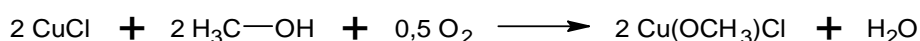
2.3. Metody syntezy węglanu dimetylu

W 2013 roku światowa produkcja DMC wyniosła 94 kt [66]. W przeszłości otrzymywany był przemysłowo z fosgenu i metanolu (rysunek 9). Zaletą tej metody są łagodne warunki prowadzenia reakcji. Ze względu na skrajnie wysoką toksyczność fosgenu i tworzenie się podczas syntezy chlorowodoru (HCl), który odpowiada za korozję aparatury, poszukiwane były inne sposoby produkcji DMC na skalę techniczną.



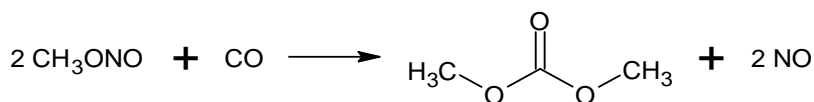
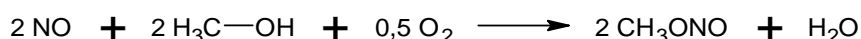
Rysunek 9. Otrzymywanie DMC metodą alkoholizy fosgenu.

W 1983 roku korporacja ENI wdrożyła syntezę węglanu dimetylu metodą oksydacyjnego karbonylowania metanolu (rysunek 10) [67]. Synteza przebiega w reaktorze zbiornikowym, w którym znajduje się zawiesina metanolu i katalizatora (CuCl). Temperatura procesu wynosi 100-130°C, a ciśnienie 2-3 MPa [68]. Reakcja przebiega z niemal 100-procentową selektywnością w stosunku do metanolu i 80-procentową względem tlenku węgla. Produktami ubocznymi są CO₂, chlorometan i eter dimetylowy. Wzrost stężenia wody podczas syntezy powoduje dezaktywację katalizatora [67].



Rysunek 10. Otrzymywanie DMC metodą oksydacyjnego karbonylowania metanolu w fazie ciekłej z wykorzystaniem CuCl.

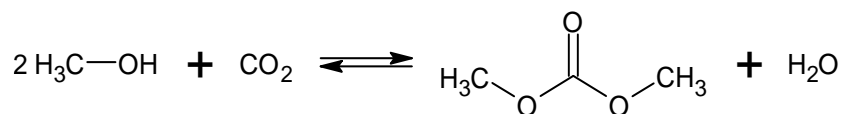
Firma UBE wdrożyła syntezę węglanu dimetylu w fazie gazowej (rysunek 11) [69]. Metoda ta polega na wytworzeniu azotanu(III) metylu (CH₃ONO), który następnie ulega karbonylowaniu w obecności chlorku palladu(II), w wyniku czego powstaje DMC i odtwarza się tlenek azotu(II).



Rysunek 11. Otrzymywanie DMC metodą oksydacyjnego karbonylowania metanolu w fazie gazowej z wykorzystaniem NO.

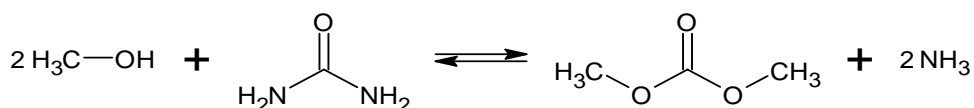
Z ekologicznego punktu widzenia najlepszym sposobem syntezy węglanu dimetylu jest bezpośrednia reakcja metanolu z dwutlenkiem węgla (rysunek 12). Tomishige i wsp. prowadzili badania nad syntezą DMC z metanolu i CO₂, stosując jako katalizator tlenek cyrkonu(IV) (ZrO₂) [70]. Proces przebiegał w reaktorze zbiornikowym z miesza-

dłem. Reakcję prowadzono w temperaturze 140-190°C przez 1-40 godzin, pod ciśnieniem CO₂ wynoszącym ok. 5 MPa. Ze względu na fakt, że reakcja jest równowagowa, uzyskano niską konwersję metanolu (wynoszącą poniżej 1%).



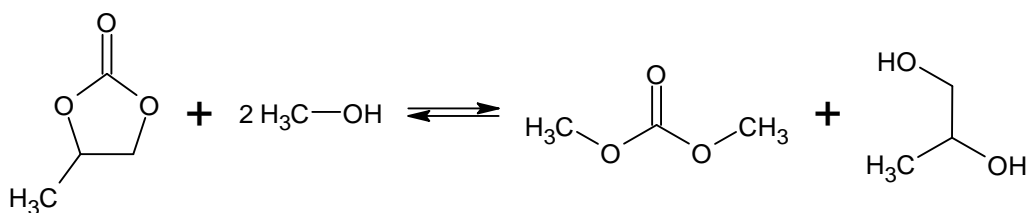
Rysunek 12. Otrzymywanie DMC metodą karboksylacji metanolu.

Niska reaktywność dwutlenku węgla oraz niekorzystna termodynamika to podstawowe wady syntezy węglanu dimetylu z CO₂ i metanolu. Dwutlenek węgla można zastąpić mocznikiem, który jest bardziej reaktywnym związkiem. Alkoholiza mocznika jest atrakcyjną metodą otrzymywania DMC ze względu na fakt, że reakcja przebiega szybciej i z wyższymi wydajnościami niż w przypadku reakcji CO₂ z metanolem. Mocznik na skalę techniczną otrzymywany jest w reakcji dwutlenku węgla z amoniakiem, zatem w syntezie DMC metodą alkoholizy mocznika pośrednio wykorzystywany jest CO₂ (rysunek 13). Reakcja ta jest równowagowa i dlatego konieczne jest usuwanie amoniaku z mieszaniny reakcyjnej w trakcie syntezy. Ze względu na fakt, że temperatura reakcji (ok. 150°C) jest wyższa niż temperatura wrzenia metanolu i DMC, proces ten jest trudny do zrealizowania [71].



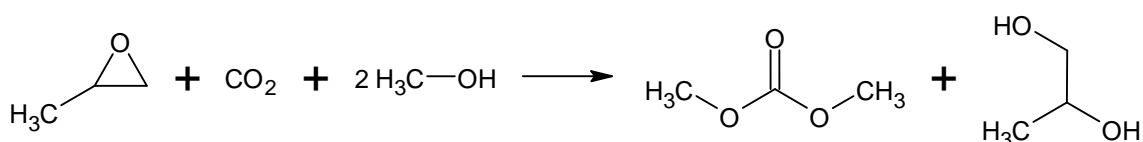
Rysunek 13. Otrzymywanie DMC metodą alkoholizy mocznika.

Węglan dimetylu można otrzymać również na drodze transestryfikacji, stosując jako substraty metanol i inny węglan organiczny. Reakcja ta jest równowagowa, w związku z tym problemem jest relatywnie niska konwersja substratów. Wang i wsp. przeprowadzili badania nad syntezą DMC z węglanu propylenu i metanolu (rysunek 14) metodą destylacji reaktywnej, stosując kolumnę wypełnioną ziarnami katalizatora (CaO-ZrO₂) [72]. W temperaturze 150°C i przy nadmiarze metanolu względem węglanu propylenu, konwersja PC wyniosła ok. 95%.



Rysunek 14. Otrzymywanie DMC metodą transestryfikacji PC metanolem.

Udokumentowano możliwość otrzymania węgla dimetylu na drodze procesu typu one-pot, polegającej na reakcji tlenku propylenu, dwutlenku węgla i metanolu w autoklawie (rysunek 15) [73]. Reakcję prowadzono przez 3 h w temperaturze 150°C i pod ciśnieniem 6 MPa. W obecności modyfikowanych smektytów, które pełniły rolę katalizatora, uzyskano jednak niskie wydajności węgla dimetylu (24%). Głównymi produktami ubocznymi były 1-metoksypropan-2-ol i 2-metoksypropan-1-ol.

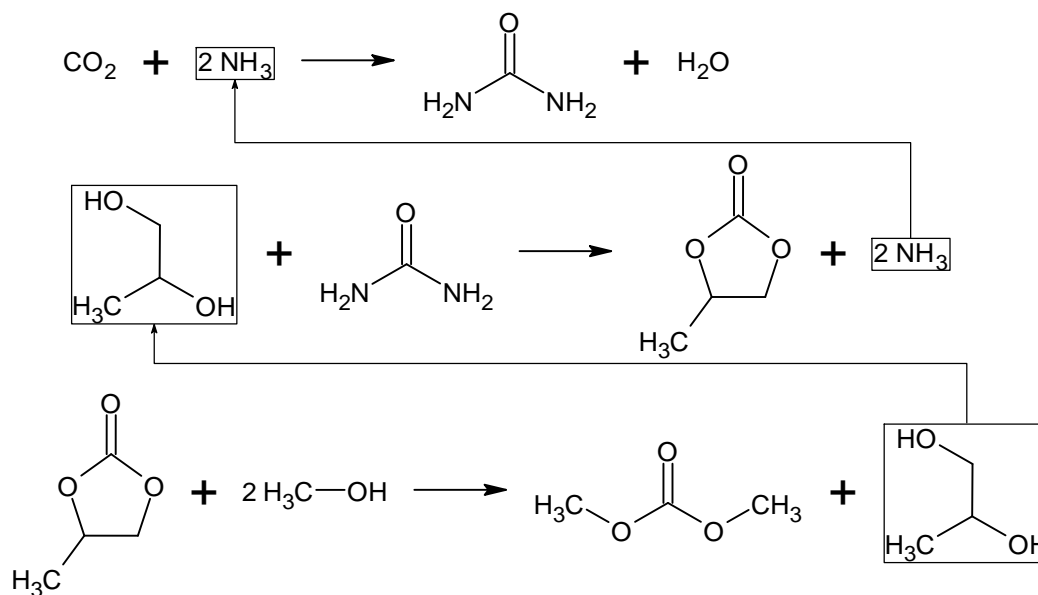


Rysunek 15. Otrzymywanie DMC z tlenku propylenu, CO₂ i metanolu.

2.4. Uzasadnienie doboru metody otrzymywania węgla propylenu i węgla dimetylu

Na podstawie przeprowadzonego przeglądu literatury dotyczącego metod otrzymywania węglanów propylenu i dimetylu dokonano wyboru metody otrzymywania tych związków chemicznych. Interesującym rozwiązaniem jest otrzymywanie PC i DMC na drodze podwójnej pętli mocznikowo-glikolowej (rysunek 16).

Idea podwójnej pętli mocznikowo-glikolowej polega na otrzymaniu węgla propylenu w wyniku alkoholizy mocznika, który następnie kierowany jest jako substrat do syntezy węgla dimetylu na drodze jego transestryfikacji metanolem. PC może też stanowić gotowy produkt handlowy. Powstający w syntezie PC amoniak jest zwracany do procesu otrzymywania mocznika z dwutlenku węgla, a tworzący się podczas syntezy DMC z PC i metanolu glikol propylenowy jest z kolei zwracany do syntezy węgla propylenu z mocznika.



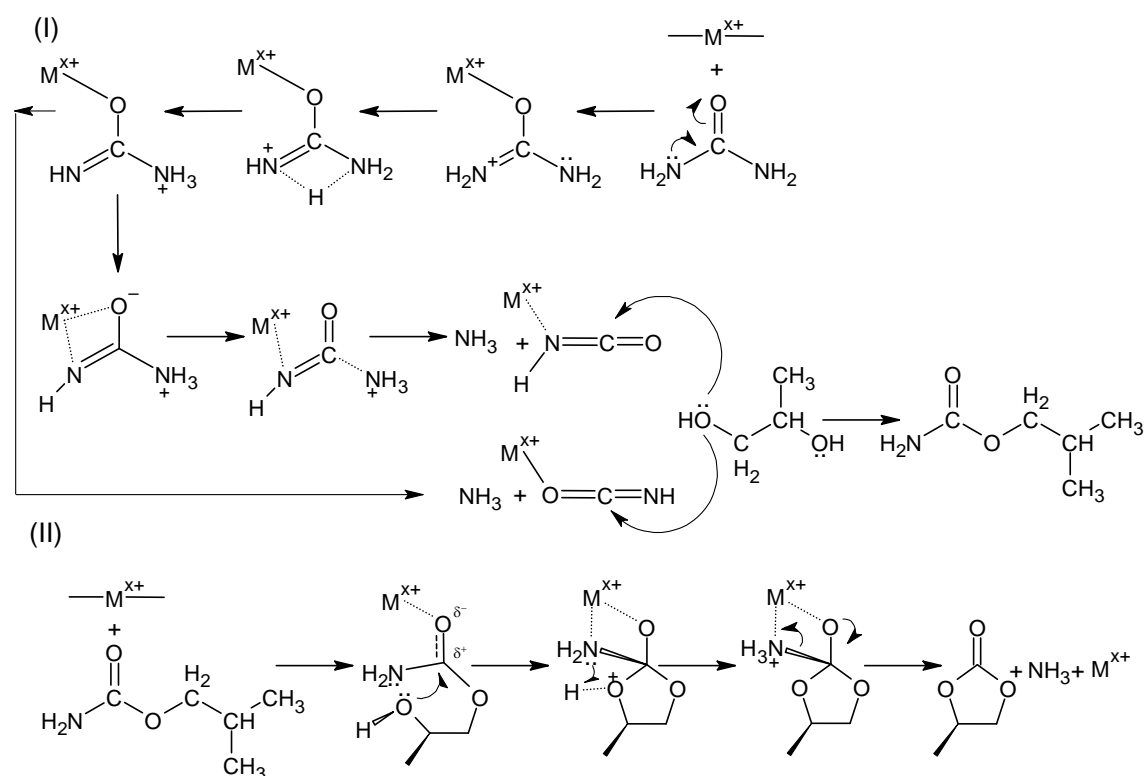
Rysunek 16. Synteza PC i DMC na drodze podwójnej pętli mocznikowo-glikolowej.

Otrzymywanie węglanów organicznych na drodze podwójnej pętli mocznikowo-glikolowej spełnia zasady tzw. „zielonej chemii” poprzez zawracanie strumieni odpadkowych do wcześniejszych etapów syntezy. Ponadto do syntezy węglanów wykorzystywany jest pośrednio CO_2 (jest bowiem jednym z substratów w syntezie mocznika). Ze względu na fakt, że dwutlenek węgla jest gazem cieplarnianym, jego pośrednie wykorzystanie w syntezie węglanów organicznych jest bardzo korzystne z ekologicznego punktu widzenia i stanowi interesujący przykład procesu CCU (ang. *Carbon Capture and Utilization*). Ponadto, w proponowanej metodzie ogranicza się stosowanie tlenu propylenu, który stanowi niebezpieczny substrat w obecnie stosowanej przemysłowej metodzie syntezy PC. W dalszej części pracy przedstawiono pogłębiony przegląd publikacji naukowych i opisów patentowych na temat syntezy węglanu propylenu metodą alkoholizy mocznika oraz węglanu dimetylu na drodze transestryfikacji PC metanolem.

2.5. Synteza węglanu propylenu metodą alkoholizy mocznika

Najwięcej doniesień naukowych dotyczących badań nad otrzymywaniem węglanu propylenu z mocznika i glikolu propylenowego odnosi się do syntezy PC katalizowanej przez tlenki metali. Ta grupa związków chemicznych jest często stosowana jako katalizatory ze względu na ich prostą syntezę, dostępność a także różnorodne właściwości [74].

Tlenkowe katalizatory na bazie cynku były najczęściej stosowane w opisanych w literaturze syntezach PC z glikolu propylenowego i mocznika [65,75,76,77,78,79,80,81,82,83,84,85,86,87,88,89,90,91,92,93,94,95,96,97,98,99,100,101]. ZnO ma korzystne właściwości kwasowo-zasadowe, dzięki którym jest aktywnym i selektywnym katalizatorem w syntezie PC. Proponowany mechanizm reakcji katalizowanej przez ZnO przedstawiono na rysunku 17 [64,65].



Rysunek 17. Mechanizm otrzymywania węglanu propylenu na drodze alkoholizy mocznika katalizowanej przez ZnO [64,65].

Atom cynku aktywuje mocznik poprzez wiązanie koordynacyjne z atomem tlenu grupy karbonylowej mocznika. Na drodze przemian elektronowych dochodzi do utworzenia rozpuszczalnych w mieszaninie reakcyjnej izocyjanianowych kompleksów cynku, które reagują z cząsteczką glikolu propylenowego, w wyniku czego powstaje produkt przejściowy – karbaminian 2-hydroksypropylu (2-HPC). Następnie 2-HPC ulega cyklizacji, co prowadzi do powstania węglanu propylenu. Cyklizacja 2-HPC jest również katalizowana przez ZnO poprzez utworzenie wiązania koordynacyjnego z karbonylowym atomem tlenu 2-HPC.

Li i wsp. [65] przeprowadzili syntezę węglanu propylenu z mocznika i glikolu propylenowego wykorzystując różne tlenki metali oraz siarczek cynku. Najlepsze wyniki

uzyskano dla ZnO ($W_{PC} = 98,9\%$). Badacze na drodze termicznie programowanej desorpcji (ang. *Temperature programmed desorption* – TPD) określili kwasowość i zasadowość katalizatorów. Na podstawie pomiarów okazało się, że znakomite wyniki syntezy katalizowanej przez tlenek cynku wynikały z jego niskiej kwasowości i zasadowości. Jak podają autorzy, kwasowy charakter katalizatorów (Al_2O_3 , ZrO_2 , ZnS) powodował niską aktywność katalityczną, czego efektem była wysoka zawartość produktu pośredniego – 2-HPC – w mieszaninie poreakcyjnej. Katalizatory o niskiej kwasowości (ZnO , MgO , CaO , La_2O_3) były aktywne, dzięki czemu zawartość 2-HPC i mocznika w produkcie była niska. Wyniki badań pokazały również, że w przypadku katalizatorów, u których dominuje charakter zasadowy są mniej selektywne. Stosując CaO , MgO , La_2O_3 jako katalizatory, w produkcie końcowym znajdował się 4-metylo-1,3-oksazolidyn-2-on (4-MOD). Jak wyjaśniają autorzy, silne miejsce zasadowe katalizatora miały skłonność do interakcji z wodorem grupy hydroksylowej 2-HPC, co prowadziło do zwiększenia elektrofilowości atomu węgla związanego z grupą hydroksylową. Następnie dochodziło do cyklizacji 2-HPC połączonej z eliminacją wody poprzez atak pary elektronowej atomu azotu na węgiel związany z grupą hydroksylową, w wyniku czego powstawała cząsteczka 4-MOD.

Tabela 1 przedstawia wyniki syntezy węglanu propylenu katalizowanej przez ZnO. Reakcje prowadzone były z użyciem nadmiaru PG względem mocznika. Było to spowodowane minimalizowaniem powstawania produktów ubocznych zawierających azot – m. in. biuretu i jego homologów oraz 4-MOD. Reakcje realizowane były w czasie 2-5 h. Jak wskazują Zhao i wsp. [100], wydłużanie czasu reakcji powoduje spadek wydajności syntezy PC wynikający z zachodzenia jego polimeryzacji. Syntezy węglanu propylenu prowadzono w temperaturze 138-170°C. Wyższe temperatury reakcji sprzyjają zarówno polimeryzacji PC [101], jak również powstawaniu 4-MOD [91].

Yu i wsp. [97] przeprowadzili syntezę PC stosując ZnO immobilizowany na zeolicie NaY (ZnO/NaY). Proces prowadzono w reaktorze rurowym ze stałym złożem katalizatora. Katalizator został otrzymany metodą impregnacji nośnika w wodnym roztworze $Zn(NO_3)_2$. Uzyskany po procesie impregnacji prekatalizator został następnie wysuszony i kalcynowany w atmosferze powietrza przez 3 h w temperaturze 500°C. Uzyskany katalizator okazał się aktywny i selektywny. Wydajność syntezy PC prowadzonej w 150°C wyniosła 82,3%, a konwersja mocznika – 86,2%. Stosowano 4-krotny nadmiar molowy PG w stosunku do mocznika. Katalizator okazał się stabilny i nie zaobserwowano znacznego spadku wydajności syntezy PC po 35 h prowadzenia procesu (wydajność utrzymy-

wała się powyżej 80%). Jak określili autorzy, właściwości katalityczne katalizatora zależały mocno od ilości immobilizowanego ZnO. Najlepsze wyniki uzyskano, gdy ZnO stanowiło 5% mas. katalizatora. Wyższa lub niższa zawartość ZnO skutkowała zarówno niższą aktywnością, jak i selektywnością katalizatora. Badania wykazały również, że w przypadku ZnO/NaY zawierającego 5% mas. ZnO siła centr kwasowych i zasadowych była najbardziej zrównoważona, co miało kluczowe znaczenie dla uzyskania wysokiej wydajności PC.

Tabela 1. Katalityczne działanie ZnO w syntezie węglanu propylenu [64].

Stosunek molowy mocznik:PG	Czas, h	Temperatura, °C	Konwersja mocznika, %	Selektywność, %	Wydajność PC, %	Lit.
2 : 3	2	170	100	98,9	-	[65]
1 : 1,04	3	138	100	99,1	-	[85]
1 : 2	Proces ciągły w reaktorze zbiornikowym przepływowym (czas przebywania – 3 h)	170	100	99,4	-	[88]
1 : 2,5	2	145	100	56,2	-	[89]
1 : 1,5	4	170	99,8	99,8	-	[98]
1 : 6	5	170	-	-	67	[100]
1 : 1,35	3	150	77	91	-	[101]

Naukowcy wiele uwagi poświęcili układom katalitycznym, które składały się z ZnO oraz innych tlenków. Zhang i wsp. [94] zastosowali układ katalityczny złożony z tlenków cynku i magnezu (ZnO-MgO). Katalizator został otrzymany na drodze współstrącania z wodnego roztworu azotanów(V) cynku i magnezu, stosując mocznik jako czynnik strącający [102]. Uzyskany osad następnie przemyto i kalcynowano w 600°C przez 6 h. Sprawdzono właściwości katalityczne układów o różnym stosunku molowym ZnO:MgO. Najwyższą wydajność syntezy PC (94,8%) uzyskano, gdy stosunek ten wyniósł 1:4. Jak podają autorzy, wyższą aktywność katalityczną dwuskładnikowego układu tlenkowego można przypisać modyfikacji właściwości elektronowych i porowatości. Jak wykazały badania, wzrost zasadowości i powierzchni właściwej korzystnie wpływał na końcową wydajność reakcji.

Liu i wsp. [92] przeprowadzili badania nad 3-składnikowym układem katalitycznym złożonym z tlenków cynku, wapnia i glinu (ZnO-CaO-Al₂O₃). Układ CaO-Al₂O₃ powstał w wyniku zmieszania sproszkowanych CaO i γ -Al₂O₃ w 10-procentowym roz-

tworze HNO_3 . Uzyskana pasta została następnie poddana wytlaczaniu i suszeniu. Wytłoczki prażono w 540°C przez 4 h. Otrzymane wytłoczki $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ zostały następnie poddane impregnacji w etanolowym roztworze $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. Prekatalizator po procesie impregnacji został wysuszony i prażony w 540°C przez 4 h. Autorzy publikacji przeprowadzili badania nad wpływem składu katalizatora na wydajność procesu. Dowiedli, że katalizator powinien posiadać zbilansowane właściwości kwasowo-zasadowe. Na podstawie badań doboru składu katalizatora badacze wykazali, że procent masowy CaO względem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ powinien wynosić 30%, natomiast procent masowy ZnO względem układu $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ – 20%. Najwyższą wydajność reakcji (90,8%) uzyskano prowadząc syntezę PC przez 3 h w temperaturze 184°C i stosując 3-krotny nadmiar molowy PG w stosunku do mocznika. Autorzy podają, że nie było możliwe otrzymanie wyższej wydajności syntezy węglanu propylenu z powodu obecności CaO , którego zasadowy charakter powodował dehydratację 2-HPC do 4-MOD oraz rozkład PC.

W literaturze naukowej opisane zostały również katalizatory tlenkowe niezawierające cynku [65,79,86,87,88,89,100,103]. Sporą część z tej grupy stanowią układy katalityczne zawierające tlenek magnezu (MgO). MgO posiada właściwości zasadowe, co sprawia, że jest aktywnym katalizatorem w procesie syntezy PC metodą alkoholizy mocznika, jednakże sprzyja powstawaniu 4-MOD [65]. Dobre właściwości katalityczne posiadają również katalizatory ołowiowe. Wysoką selektywność syntezy PC (93,9%) uzyskano, stosując dwutlenek ołowiu (PbO_2) jako katalizator [89]. Dużą wadą tych katalizatorów jest niestety ich toksyczność. Inne tlenki jak Al_2O_3 , ZrO_2 [65] czy tlenek dibutylocyny (Bu_2SnO) [100] nie były aktywnymi katalizatorami w omawianej syntezie.

Szczególnym rodzajem tlenków, które były badane pod kątem ich zastosowania jako katalizatorów w syntezie węglanu propylenu metodą alkoholizy mocznika, są związki syntetyczne o strukturze perowskitu [104,105]. Tlenki te posiadają wzór ogólny ABO_3 , gdzie A stanowi kation metalu o większej średnicy, B – kation metalu o mniejszej średnicy [106]. Du i wsp. [105] przeprowadzili badania nad wpływem sposobu preparatyki MgTiO_3 na jego właściwości katalityczne w syntezie PC. Katalizator otrzymano metodą zol-żel. Do roztworu butanolan tytanu(IV) ($\text{Ti}(\text{OBU})_4$) w kwasie octowym wkroplono roztwór azotan magnezu ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$). Następnie do mieszaniny dodano bezwodnego etanolu. Po zatężeniu na wyparce próżniowej otrzymanej mieszaniny uzyskano żel o kolorze żółtym. Powstały żel poddano kalcynacji w różnych temperaturach (600, 700, 800 oraz 900°C). MgTiO_3 o najwyższej aktywności katalitycznej uzyskano, gdy zastosowano stosunek molowy $\text{Mg}:\text{Ti}$ wynoszący 1:1, a kalcynację żelu przeprowadzono w 700°C przez 3 h. Wówczas, MgTiO_3 charakteryzował się największą ilością

centr zasadowych. Badacze wykazali jednak, że uzyskany katalizator był mało stabilny. Po jego 4. nawrocie do syntezy wydajność reakcji otrzymywania węglanu propylenu spadła z 93,5% do ok. 60%. Powodem spadku aktywności katalizatora było wymywanie MgO z powierzchni katalizatora.

W literaturze naukowej jak do tej pory jest mało publikacji na temat kinetyki reakcji syntezy PC z mocznika i PG. Wyznaczenie równania kinetycznego dla reakcji otrzymywania węglanu propylenu metodą alkoholizy mocznika jest niezbędne, by możliwe było wdrożenie tej metody do praktyki przemysłowej.

Shi i wsp. [107] przeprowadzili modelowanie 2-etapowego procesu otrzymywania węglanu dimetylu. Pierwszym etapem modelowanego procesu była synteza węglanu propylenu metodą alkoholizy mocznika, a drugim – synteza DMC na drodze transestryfikacji PC metanolem. Autorzy publikacji na podstawie badań Wang [108] podali równanie kinetyczne reakcji syntezy PC z mocznika i PG katalizowanej przez MgO (ilość katalizatora – 2% mas.):

$$r_{PC} = 1,5888 \times \exp\left(-\frac{562,602}{T}\right) \times C_{urea} \times C_{PG}$$

r_{PC} – szybkość reakcji syntezy węglanu propylenu [$\frac{\text{mol}}{\text{L} \times \text{min}}$];

T – temperatura reakcji [K];

C_{urea} – stężenie mocznika w mieszaninie reakcyjnej [$\frac{\text{mol}}{\text{L}}$];

C_{PG} – stężenie glikolu propylenowego w mieszaninie reakcyjnej [$\frac{\text{mol}}{\text{L}}$].

Autorzy publikacji wyznaczyli całkowity roczny koszt eksploatacji modelowanej instalacji dla kilku wariantów prowadzenia syntezy. Na podstawie obliczeń wykazali, że prowadzenie procesu otrzymywania węglanu propylenu na drodze destylacji reaktywnej jest bardziej opłacalne niż w przypadku stosowania kaskady 3 reaktorów zbiornikowych przepływowych z mieszaniem (CSTR). Podobne symulacje przeprowadzili Patraşcu i wsp. [109], wykorzystując to samo równanie kinetyczne reakcji syntezy PC. Naukowcy wykazali, że synteza DMC z węglanu propylenu i metanolu może przebiegać z nadmiarem PC, co ułatwia otrzymywanie DMC o wysokiej czystości.

W opisach patentowych można znaleźć informacje na temat prowadzenia procesu syntezy PC katalizowanej przez tlenki metali w kaskadzie CSTR [77,83,110]. Innowacyjnym rozwiązaniem jest zastosowanie reaktora horyzontalnego zawierającego przegrody wzmagające burzliwość przepływu i powodujące, że układ reakcyjny imituje kaskadę reaktorów [80]. Opatentowano również sposób prowadzenia reakcji syntezy PC w kolumnie reaktywnej z użyciem tlenków metali jako katalizatora [111].

Sole metali również były badane pod kątem możliwości ich zastosowania jako katalizatorów do syntezy węglanu propylenu z mocznika i glikolu propylenowego. Podobnie jak w przypadku tlenków metali, większość soli stosowanych jako katalizatory jest tania i łatwo dostępna, co stanowi ich duży atut.

Spośród stosowanych soli, najlepsze właściwości katalityczne posiadały związki cynku [89,100,112,113], magnezu [89,113], ołowiu [112] i cyny [114]. Doya i wsp. [89] zastosowali różne sole cynku (ZnCO_3 , ZnCl_2 , $\text{Zn(NO}_3)_2$ i Zn(OAc)_2) oraz octan magnezu (Mg(OAc)_2) i porównali ich właściwości katalityczne z $\text{Bu}_2\text{Sn(C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO)}_2$, który był zastosowany przez Su i Speranę w pierwszych opublikowanych badaniach nad syntezą cyklicznych węglanów alkilenowych metodą alkoholizy mocznika [63]. Na podstawie badań stwierdzono, że sole cynku i magnezu miały zbliżone do siebie właściwości katalityczne (selektywności syntezy PC osiągnęły wartość od 88,1% do 89,5%) i okazały się one bardziej selektywne niż $\text{Bu}_2\text{Sn(C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO)}_2$, którego użycie pozwoliło na uzyskanie 64,6% selektywności syntezy PC. Sun i wsp. w patencie [114] przedstawili przykłady syntezy PC z zastosowaniem różnych soli, wśród których najwyższą wydajność węglanu propylenu (93,47%) uzyskano dla chlorku cyny(II), jednak zaznaczyć należy, że procesy z udziałem innych katalizatorów prowadzone były w innych warunkach, które mogły nie być optymalne dla tego procesu.

Najwyższą wydajność syntezy PC (96,5%) osiągnęli Gao i wsp. [113] stosując jako katalizator chlorek magnezu (MgCl_2). Używając chlorku cynku, ten sam zespół badawczy uzyskał również wysoką wydajność reakcji (92,4%). Zhou i wsp. [112] stosując mieszaninę zasadowego węglanu cynku i węglanu ołowiu, otrzymaną metodą współstrącania, osiągnęli 93,5-procentową wydajność reakcji. Jak podają autorzy publikacji, istotne znaczenie dla efektywnego działania zastosowanego układu katalitycznego, miał stosunek molowy $\text{PbCO}_3:\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$, który według autorów powinien wynosić 1:2.

Zhao i wsp. [100] przeprowadzili badania nad doborem aktywnego katalizatora do syntezy węglanu propylenu. Spośród wybranych związków najlepszym okazał się bezwodny octan cynku (Zn(OAc)_2), dla którego wykonano badania nad wpływem parametrów na wydajność procesu. W najlepszych warunkach (stosunek molowy mocznik:PG = 1:4; czas reakcji – 3 h; temperatura – 170°C) uzyskano 94-procentową wydajność syntezy PC. Autorzy wykonali również badania nad wpływem immobilizacji Zn(OAc)_2 na różnych nośnikach: węglu aktywowanym (AC), zeolicie (zeo) oraz γ -tlenku glinu ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Immobilizacji Zn(OAc)_2 na nośnikach dokonano metodą impregnacji pierwszej wilgotności. Prowadząc syntezę PC w najlepszych warunkach, najwyższą wy-

dajność reakcji (77,9%) uzyskano dla $\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{AC}$. Niestety zastosowana metoda immobilizacji nie była efektywna, ponieważ $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ łatwo wypłukiwał się z nośnika. Jak podają autorzy, świeży katalizator $\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{AC}$ zawierał 3% mas. cynku, a po syntezie zawartość Zn spadła do 2,3% mas. Wymycie octanu cynku z nośnika spowodowało, że po nawrocie katalizatora do procesu, wydajność syntezy PC wyniosła tylko 66%.

W badaniach nad syntezą węgla propylenu stosowano również jako katalizatory krzemian potasu [115] oraz siarczki cynku [65], jednak charakteryzowały się one niską aktywnością katalityczną. Wykorzystanie krzemianów jako katalizatorów alkoholizy mocznika opisano również w patencie [116].

Szczególnym rodzajem soli metali są polioksometalany. Ich działanie katalityczne w syntezie węgla propylenu zostało opatentowane przez Liu i wsp. [117]. Proces otrzymywania katalizatorów polegał na wymieszaniu w wodzie heteropolikwasu oraz węgla odpowiedniego metalu, a następnie odparowaniu wody i kalcynowaniu wytrąconego prekatalizatora w temperaturze 200-400°C. Autorzy patentu podkreślili, że oddzielenie prekatalizatora z wodnej mieszaniny możliwe jest również poprzez częściowe odparowanie wody, schłodzenie układu do 0-5°C i odwirowanie precypitatu. Do syntezy katalizatorów stosowano kwas fosfomolibdenowy ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$), fosforowolframowy ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) lub krzemowolframowy ($\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$) oraz odpowiedni węgiel lub hydrokswęgiel (ZnCO_3 , MgCO_3 , $4\text{MgCO}_3 \times \text{Mg}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , K_2CO_3). Otrzymane heteropolioksometalany nie posiadały wysokiej aktywności katalitycznej. Najwyższą wydajność syntezy PC (78,71%) uzyskano, stosując jako katalizator $\text{Zn}_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})_2$.

Modyfikowane hydroksyapatyty są kolejną grupą związków chemicznych, które mogą być wykorzystane jako katalizatory w procesie otrzymywania węgla propylenu metodą alkoholizy mocznika. Związki te, ze względu na swój zasadowy charakter, mogą być stosowane również jako katalizatory w procesie transestryfikacji [118] czy w reakcji addycji Michaela [119].

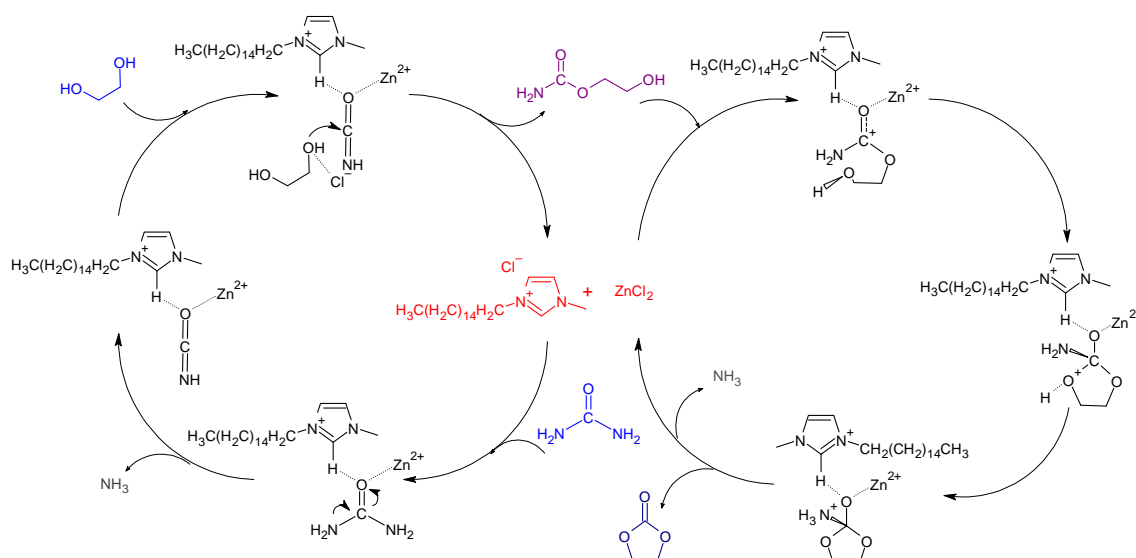
Du i wsp. [120] opatentowali sposób otrzymywania węgla propylenu i węgla etylenu metodą alkoholizy mocznika, wykorzystując jako katalizatory modyfikowane metalami hydroksyapatyty, a w publikacji [121] porównano ich działanie katalityczne z odpowiednimi tlenkami metali. Hydroksyapatyt ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, HAP) otrzymywano metodą współstrącania z roztworu wodorofosforanu amonu ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) i azotan wapnia ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$). Uzyskany precypitat był następnie odfiltrowany, suszony i prażony w 900°C. Tak otrzymany HAP impregnowano w wodnym roztworze azotan danego metalu, po czym suszono i kalcynowano w 400°C. Autorzy wyjaśnili, że podczas impregnacji HAP dochodzi do wymiany jonowej polegającej na zastąpieniu w strukturze

krystalicznej hydroksyapatytu kationów Ca^{2+} jonami danego metalu. Najlepsze właściwości katalityczne posiadał HAP modyfikowany lantanem (La-HAP). Wydajność syntezy PC katalizowanej przez La-HAP wyniosła 91,5%. Dla porównania, stosując La_2O_3 , wydajność była niższa – 79,6%. Jak podali autorzy, wysoka aktywność katalizatora La-HAP wynikała z obecności silnych zasadowych centr adsorpcji. Ponadto stosowanie modyfikowanych hydroksyapatytów pozwalało na uzyskanie wysokich selektywności syntezy PC, wynoszących ponad 90%.

Ciecze jonowe to związki chemiczne zbudowane z jonów, których temperatura topnienia jest niższa niż 100°C [122]. Pierwszą udokumentowaną syntezą cieczy jonowej była praca Gabriela i Weinerja z 1888 r., którzy otrzymali azotan etanoloamoniowy ($t_f = 52\text{-}55^\circ\text{C}$) [123], natomiast za „ojca” cieczy jonowych uznaje się Waldena, który w 1914 r. zsyntezował azotan etyloamoniowy będący cieczą w temperaturze pokojowej ($t_f = 12^\circ\text{C}$) [124]. Wzrost zainteresowania cieczami jonowymi miał miejsce jednak dopiero na początku XXI wieku i trwa on do dziś [125].

W literaturze naukowej można znaleźć tysiące publikacji na temat zastosowania cieczy jonowych jako katalizatorów w syntezie chemicznej. Jednakże, jak do tej pory opublikowano niewiele doniesień naukowych dotyczących syntezy węglanu propylenu metodą alkoholizy mocznika katalizowanej przez ciecze jonowe. W patencie [126] z 2016 r. przedstawiono sposób otrzymywania PC metodą destylacji reaktywnej, w której układ katalityczny składał się tlenku i soli cynku oraz czwartorzędowej soli amoniowej. W patencie [127] opisano syntezę cyklicznych węglanów alkilenowych stosując układ katalityczny złożony z soli metalu oraz cieczy jonowej z kationem imidazoliowym. Przewodząc proces otrzymywania PC metodą alkoholizy mocznika w 160°C przez 3 godziny pod obniżonym ciśnieniem (150 kPa) i stosując układ katalityczny zawierający chlorek 1-heksadecylo-3-metyloimidazoliowy oraz chlorek cynku ($[\text{C}_{16}\text{mim}]\text{Cl-ZnCl}_2$), uzyskano 94,1-procentową wydajność syntezy węglanu propylenu. Układ katalityczny nie tracił znacząco na aktywności. Po jego 5. nawrocie wydajność syntezy PC wyniosła 90,1%. W artykule [128] autorzy omówili mechanizm reakcji otrzymywania cyklicznych węglanów alkilenowych katalizowanej przez ten układ na przykładzie syntezy węglanu etylenu (rysunek 18). Zwiększenie reaktywności mocznika dokonywało się poprzez oddziaływanie tlenu grupy karbonylowej mocznika z kationem Zn^{2+} oraz wodorem pierścienia imidazolowego w pozycji C(2). Następnie uwolniona została jedna cząsteczka amoniaku, co sprzyjało tworzeniu się kwasu izocyjanianowego, który reagował z glikolem etylenowym, w wyniku czego powstał produkt pośredni – karbaminian 2-hydroksye-

tylu. Kation imidazoliowy i Zn^{2+} aktywują cząsteczkę karbaminianu poprzez oddziaływanie z grupą karbonylową. Zwiększona elektrofilowość węgla grupy karbonylowej ułatwia etap cyklizacji w wyniku którego tworzyła się cząsteczki amoniaku i EC.



Rysunek 18. Mechanizm reakcji otrzymywania węglanu etylenu metodą alkoholizy mocznika katalizowanej przez układ $[C_{16}mim]Cl-ZnCl_2$ [64,128].

Oprócz tlenków i soli metali oraz modyfikowanych hydroksyapatytów i cieczy jonowych sprawdzono właściwości katalityczne innych substancji w syntezie węglanu propylenu metodą alkoholizy mocznika. W literaturze naukowej można znaleźć informacje na temat syntezy PC katalizowanej przez czyste metale jak cynk czy ołów. Badania dowiodły, że metaliczny cynk posiadał gorsze właściwości katalityczne niż ZnO [89,100], natomiast w przypadku metalicznego ołowiu i PbO otrzymane wydajności PC były porównywalne [100], jednakże nie były one wysokie (nie przekraczały 60%).

Udokumentowano [129] przeprowadzenie syntezy cyklicznych węglanów alkilowych, stosując dwufazowy układ reakcyjny złożony z głęboko eutektycznej cieczy jonowej (ang. *Deep Eutectic Solvent* – DES) [130,131] i chlorowanego rozpuszczalnika organicznego. Jako DES zastosowano ekwimolarną mieszaninę chlorku cynku, mocznika i glikolu, która po podgrzaniu do temperatury powyżej 50°C tworzyła bezbarwny przezroczysty roztwór. Synteza węglanu propylenu prowadzona była w niskiej temperaturze (84°C), lecz wymagała długiego czasu reakcji (24 h). Wydajność reakcji wyniosła 70%.

Kulasegaram i wsp. [132] zastosowali monoglicerolan cynku jako katalizator w reakcji mocznika z różnymi glikolami. W przypadku stosowania dioli wicynalnych jak glikol propylenowy czy glikol etylenowy, głównym produktem reakcji był odpowiedni cykliczny węglan alkilowy. Stosując natomiast jako substrat diole terminalne C_{3+}

(np. 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol) otrzymywano odpowiednie dikarbaminiany. Syntezy były prowadzone z nadmiarem mocznika w temperaturze 140°C. Węglan propylenu z mocznika i PG otrzymano z 80-procentową selektywnością przy niemal całkowitej konwersji (99%) glikolu propylenowego.

Indran i wsp. [115] wykorzystali popiół kotłowy jako katalizator do syntezy cyklicznych węglanów alkilenowych. Stosowany popiół otrzymywany był ze spalania owoców palm oraz ziaren, łupin i włókien palmowych. Surowy popiół przygotowywano do syntezy PC poprzez jego wyprażenie w 900°C uzyskując katalizator BA 900. Zawierał on przede wszystkim K_2SiO_3 (43,53% mas.) oraz SiO_2 (33.14% mas.), resztę stanowiły tlenki potasu, wapnia, magnezu, glinu, żelaza, fosforu i cyrkonu. Stosując BA 900 jako katalizator w syntezie PC uzyskano 73,2-procentową wydajność reakcji.

Xiao i wsp. [133] zastosowali denne osady fosforanowe (ang. *phosphate tailing* – PT) jako surowiec do otrzymania katalizatora syntezy węglanu propylenu z mocznika i glikolu propylenowego. Osad fosforanowy poddano zmieleniu i przemyciu wodą zdejonizowaną. Następnie osad wysuszono i wyprażono. Najlepsze właściwości katalityczne posiadał osad fosforanowy prażony w 800°C przez 4 h (nazwany dalej PT-800-4). Stosując PT-800-4 jako katalizator w procesie otrzymywania PC metodą alkoholizy mocznika, wydajność i selektywność syntezy węglanu propylenu wyniosły odpowiednio 81,8% oraz 95,6%.

Z przeprowadzonego przeglądu literatury wynika, że dobry katalizator reakcji otrzymywania PC z mocznika i PG powinien posiadać zbalansowane właściwości kwasowo-zasadowe. Katalizatory o dużej ilości centr kwasowych są mniej aktywne katalitycznie, natomiast zbyt zasadowe katalizatory posiadają niższą selektywność. Katalizatorem cieszącym się największym zainteresowaniem wśród naukowców jest tlenek cynku oraz układy katalityczne złożone z ZnO i innych tlenków.

2.6. Synteza węglanu dimetylu na drodze transestryfikacji węglanu propylenu metanolem

Opisane w literaturze naukowej katalizatory transestryfikacji PC i metanolu można podzielić na dwie kategorie: homogeniczne i heterogeniczne. Katalizatory homogeniczne obejmują głównie rozpuszczalne związki zasadowe (takie jak metanolan sodu czy węglan potasu), organiczne niejonowe superzasady (1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan (DABCO), 1,5-diazabicyklo[4.3.0]non-5-en (DBN) i 1,5,7-triaza-bicyklo[4.4.0]dek-5-en

(TBD)), czwartorzędowe sole oniowe i ciecze jonowe. Katalizatory heterogeniczne obejmują głównie tlenki metali i tlenki na nośniku (takie jak MgO, CaO-ZrO₂), modyfikowane hydrotalcyty, żywice jonowymienne, sita molekularne, mezoporowaty smektyt.

Najpowszechniej stosowanym katalizatorem w syntezie DMC z PC i metanolu jest metanolan sodu (MeONa). Williams i wsp. [134] uzyskali wysoką selektywność syntezy DMC (98,2%) i konwersję węglanu propylenu (70,2%) w reaktorze okresowym, prowadząc reakcję w 70°C i stosując 5-krotny nadmiar molowy metanolu w stosunku do PC. Autorzy publikacji jako katalizatory zastosowali także superzasady organiczne, spośród których najlepsze właściwości katalityczne, zbliżone do MeONa, posiadał DABCO.

Tlenki metali takich jak Mg, Ca, Zr, Ce i Ti są często stosowane jako katalizatory w procesie transestryfikacji. Tlenki metali są uważane za obiecujący układ katalityczny ze względu na ich silną zasadowość, liczne miejsca zasadowe na powierzchni, prosty proces przygotowania i łatwą separację z mieszaniny reakcyjnej. Bhanage i wsp. [135] zastosowali MgO, Al₂O₃, La₂O₃, ZnO i ZrO₂ jako katalizatory w syntezie DMC z PC i metanolu. MgO okazał się najlepszym spośród użytych katalizatorów (wydajność i selektywność syntezy DMC wyniosła kolejno 28,0% i 100% w temperaturze 150°C pod ciśnieniem 8 MPa w atmosferze CO₂). Wydajność syntezy DMC zmniejszyła się w kolejności MgO > ZnO > ZrO₂ > La₂O₃ > Al₂O₃. Aktywność katalityczna Al₂O₃ była najniższa – badacze uzyskali wydajność DMC wynoszącą jedynie 4,2%. Badacze wykazali, że umiarkowanie zasadowe miejsca są odpowiedzialne za reakcję cyklicznych węglanów i metanolu. Analiza TPD dwutlenku węgla wykazała, że MgO, ZnO i ZrO₂ posiadają umiarkowanie zasadowe centra, natomiast La₂O₃ i Al₂O₃ nie.

W ostatnich latach zmodyfikowane hydrotalcyty (związki o wzorze ogólnym $[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \times mH_2O$) cieszyły się dużym zainteresowaniem ze względu na fakt, że są przyjazne dla środowiska. Murugan i wsp. [136] otrzymali syntetyczny hydrotalcyt Mg-Al-5,0 (stosunek molowy Mg:Al = 5:1) i wykorzystali go w syntezie węglanu dimetylu z PC i metanolu w reaktorze okresowym. Stosując Mg-Al-5,0, który został przygotowany metodą współstrącania i kalcynowany w 450°C przez 4 h, uzyskano konwersję PC wynoszącą 72,2% przy stosunku molowym metanol:PC równym 10:1 (130°C, 4 h).

Żywice jonowymienne również zastosowano jako katalizatory do transestryfikacji węglanu propylenu za pomocą metanolu. Pyrlik i wsp. [137] użyli jako katalizatory anionity Amberlyst 26 OH, PA312L/OH i MS-MP725A/OH. Prowadząc syntezę DMC przez 275 min w 40°C (stosunek molowy PC:metanol = 1:8), uzyskano konwersje PC wynoszące 55-65% i selektywność syntezy DMC wynoszącą ok. 97%.

Tytanokrzemianowe sita molekularne TS-1 (stosunek molowy Si:Ti = 33:1), Ti-MCM-41 (Si:Ti = 35:1) oraz TiO₂-SiO₂ (Si:Ti = 37:1) otrzymane w syntezie hydrotermalnej wykorzystano do katalizowania transestryfikacji węglanu propylenu metanolem [138]. TS-1 i Ti-MCM-41 były prawie nieaktywne w 120°C po 2 h reakcji, ale amorficzny TiO₂-SiO₂ wykazywał bardzo wysoką aktywność katalityczną (71,4% konwersji PC w 150°C po 4 h reakcji). Na podstawie termicznie programowanej desorpcji amoniaku (NH₃-TPD) amorficznego TiO₂-SiO₂ stwierdzono obecność tylko miejsc kwasowych, które są najprawdopodobniej odpowiedzialne za jego aktywność.

Fujita i wsp. [73] otrzymali mezoporowate smektyty zawierające magnez metodą hydrotermalną z użyciem wodorotlenku alkalicznego (NaOH, KOH lub LiOH). Wydajność syntezy DMC wynoszącą ponad 30% badacze uzyskali w 150°C po 2 h reakcji przy użyciu smektytu z inkorporowanymi atomami sodu. Wykazano, że ilość miejsc zasadowych miała korzystny wpływ na właściwości katalityczne w reakcji syntezy DMC z PC i metanolu.

Budowa oraz właściwości chemiczne czwartorzędowych soli oniowych i cieczy jonowych spowodowała, że zostało przeprowadzonych wiele badań na temat ich zastosowania jako katalizatorów w syntezie chemicznej [139] tym również w syntezie DMC metodą transestryfikacji węglanu propylenu metanolem [140]. Poniżej przedstawiono rozwinięty przegląd literatury na temat zastosowania tych grup katalizatorów w omawianej syntezie.

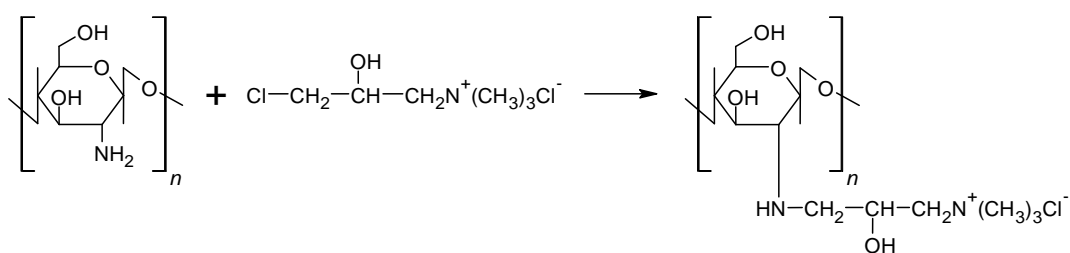
Czwartorzędowe sole amoniowe [141] i fosfoniowe [142] zostały opisane w literaturze naukowej jako katalizatory syntezy DMC z PC i metanolu. Jeong i wsp. [141] zastosowali czwartorzędowe sole amoniowe i stwierdzili, że im dłuższe łańcuchy alkilowe w czwartorzędowym chlorku amoniowym, tym wyższa jest aktywność katalizatora. Stosując chlorek tetrapropyloamoniowy (TPACl) uzyskano 48,9-procentową konwersję PC, natomiast użycie chlorku tetradodecyloamoniowego (TDodACl) pozwoliło w tych samych warunkach (140°C, 6 h, stosunek molowy PC:metanol = 1:8) uzyskać konwersję PC 61,6%. Sole tetrabutylamoniowe z różnymi anionami (Cl⁻, Br⁻ i I⁻) zostały użyte w temperaturze 140°C i po 6 h reakcji konwersja PC wzrosła z 37,6% do 58,8% w kolejności I⁻ < Br⁻ < Cl⁻, co było zgodne z porządkiem anionowej nukleofilowości. Wyniki wskazują, że aktywność katalityczna jest silnie zależna od struktury kationu i anionu czwartorzędowej soli amoniowej.

W opisie patentowym [143] udokumentowano syntezę DMC z zastosowaniem układu katalitycznego składającego się ze związków metali alkalicznych (wodorotlenku, węglanu lub wodorowęglanu sodu lub potasu) oraz czwartorzędowej soli amoniowej

z podstawnikami alkilowymi C₁–C₄ oraz anionami Br⁻ lub I⁻. Udział związku sodu lub potasu we wsadzie stanowił 0,05–0,3% mas., a czwartorzędowej soli amoniowej 0,02–0,1% mas. Przeprowadzając syntezę na drodze destylacji reaktywnej, możliwe jest osiągnięcie 100-procentowej konwersji PC.

Kim i wsp. [144] badali syntezę węglanu dimetylu przy użyciu czwartorzędowych soli amoniowych immobilizowanych na nośnikach polimerowych oraz modyfikowanym MCM-41. Synteza heterogenicznych katalizatorów polimerowych polegała na reakcji czwartorzędowania tributylaminy kopolimerami styrenu (ST) i chlorku winylobenzylu (VBC) lub ST, VBC i diwinylobenzenu (DVB). Wydajności reakcji syntezy DMC, prowadzonych w obecności otrzymanych katalizatorów w temperaturze 140°C i stosunku molowym metanol:PC wynoszącym 8:1, nie przekraczały 20%. Badacze wykazali, że korzystny wpływ na wskaźniki technologiczne ma prowadzenie procesu w atmosferze dwutlenku węgla.

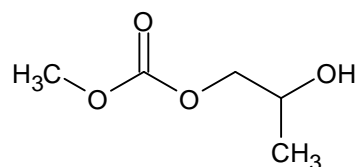
Chitozan kowalencyjnie związany z czwartorzędowymi solami amoniowymi stanowił dobry katalizator w syntezie DMC metodą transestryfikacji węglanu propylenu metanolem [145,146]. Zhao i wsp. [145] otrzymali katalizator w reakcji chitozanu z chlorkiem (3-chloro-2-hydroksypropylo)trimetyloamoniowym (rysunek 19). Zastosowany katalizator pozwolił na uzyskanie 54-procentowej wydajności reakcji. Jak zaznaczyli badacze, katalizator można było w łatwy sposób oddzielić od mieszaniny poreakcyjnej i zawrócić do kolejnej syntezy bez utraty jego aktywności.



Rysunek 19. Synteza chlorku (3-chloro-2-hydroksypropylo)trimetyloamoniowego immobilizowanego na chitozanie [145].

Imidazoliowe ciecze jonowe wzbudziły duże zainteresowanie badaczy również pod kątem ich zastosowania jako katalizatorów w syntezie węglanu dimetylu metodą transestryfikacji cyklicznych węglanów alkilenowych metanolem. Ju i wsp. [147] przeprowadzili badania dotyczące wpływu struktury imidazoliowych cieczy jonowych na ich właściwości katalityczne. Zastosowano sole 1-alkilo-3-metyloimidazoliowe z grupami *n*-alkilowymi o różnej długości (C₂–C₈) oraz anionami Cl⁻, Br⁻, BF₄⁻ oraz PF₆⁻. Reakcje

proawdzono w autoklawie w temperaturze 140–180°C w atmosferze CO₂. Wykazano, że im krótsze grupy alkilowe, tym wyższa aktywność katalityczna soli imidazoliowej. Badacze uzasadnili uzyskane wyniki tym, że zwiększenie długości łańcucha alkilowego zmniejsza rozpuszczalność cieczy jonowej w metanolu, co prowadzi do niższej konwersji substratów. Badania wykazały także, że konwersja PC wzrastała wraz z nukleofilowością anionu cieczy jonowej (w szeregu PF₆⁻ < BF₄⁻ < Cl⁻), co potwierdziło wyniki badań Jeonga i wsp. [141]. Uzasadniono to tym, że bardziej nukleofilowy anion pozwala łatwiej tworzyć kompleks katalizatora z metanolem. Dzięki przeprowadzonym badaniom, autorzy zaproponowali mechanizm reakcji, którego pierwszy etap polegał na aktywacji metanolu przez ciecz jonową, w wyniku której powstawał kompleks CH₃OH · AMImCl. Następnie utworzony kompleks reagował z PC prowadząc do powstania produktu przejściowego (rysunek 20), który ponownie reagował z CH₃OH · AMImCl, tworząc DMC.



Rysunek 20. Produkt przejściowy tworzący się podczas syntezy węglanu dimetylu metodą transestryfikacji węglanu propylenu i metanolu katalizowanej przez chlorek 1-alkilo-3-metyloimidazoliowy (AMImCl) [147].

Zhang i wsp. [148,149,150] przeprowadzili badania nad zastosowaniem układu katalitycznego składającego się z imidazoliowej cieczy jonowej i lipazy w reakcji metanolu z cyklicznymi węglanami alkilenowymi. Zastrzeżonymi w patentach cieczami jonowymi były heksafluorofosforany lub tetrafluoroborany 1-alkilo-3-metyloimidazoliowe, w których grupami alkilowymi były podstawniki etylowy lub n-butyłowy. Zastosowanie enzymu (lipazy) limitowało górną granicę temperatury, w której mogła być prowadzona reakcja. Z tego powodu najkorzystniejszymi parametrami procesu była temperatura reakcji wynosząca 55°C, a czas trwania syntezy 72 godziny.

Bao i wsp. [151] udowodnili, że pozytywny wpływ na przebieg otrzymywania DMC z węglanów cyklicznych i metanolu mają właściwości zasadowe cieczy jonowych. Wykazano, że chlorki, bromki i octany alkiloimidazoliowych cieczy jonowych nie były dobrymi katalizatorami syntezy DMC (w temp. 50°C wydajności reakcji nie przekroczyły 10%). Zastosowanie silnie zasadowego imidazolidu potasu (KIm) pozwoliło natomiast na osiągnięcie wydajności reakcji wynoszącej 50,0% przy tych samych parametrach procesu. Dobre właściwości katalityczne KIm były spowodowane silną nukleofilowością

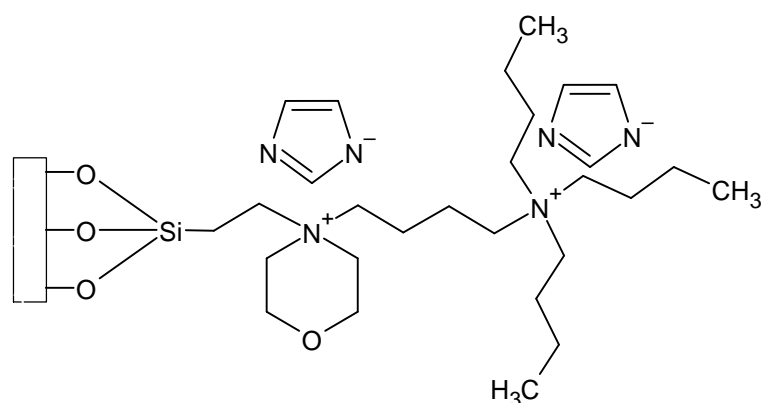
anionu imidazolidowego, która umożliwiała aktywację metanolu i zwiększenie szybkości reakcji. Silnie zasadowy pirolid 1-etylo-3-metyloimidazoliowy ([EmIm]Py) również okazał się bardzo dobrym katalizatorem w reakcji otrzymywania DMC z PC i metanolu [152]. Prowadząc syntezę w 70°C, osiągnięto równowagę reakcji po 20 min, a w temperaturze 25°C po 230 min, przy pięciokrotnym nadmiarze metanolu względem PC. Badacze wykazali, że [EmIm]Py był stabilnym katalizatorem, utrzymując wydajność reakcji na stałym poziomie po 20. nawrocie.

Luo i wsp. [153] opatentowali sposób syntezy DMC z metanolu i PC lub EC na drodze destylacji reaktywnej, wykorzystując zasadowe ciecze jonowe jako katalizatory, których struktura zawierała kationy 1-alkilo-3-metyloimidazoliowe, 2-okso-1-alkilozepaniowe lub 1-alkilopirydyniowe oraz aniony imidazolidowy, benzimidazolidowy, metanolanowy lub etanolanowy. Stosunek molowy cykliczny węglan:metanol wynosił 1:3–1:9, a temperatura na dole i górze kolumny reaktywnej sięgała odpowiednio 72–76°C i 63–64°C. Ciecze jonowe posiadały wysoką aktywność katalityczną i umożliwiały osiągnięcie ponad 95-procentowej konwersji cyklicznego węglanu przy czasach przebywania reagentów wynoszących jedynie 5–30 min.

Fang i Shen [154] przeprowadzili badania nad otrzymywaniem DMC z metanolu i cyklicznych węglanów w obecności soli pochodnych guanidyny. Zastosowanie imidazolidu tetrametyloguanidyny jako katalizatora pozwoliło uzyskać 74,7-procentową wydajność reakcji prowadzoną przez 30 minut w temperaturze 68°C, przy początkowym stosunku molowym metanolu i węglanu propylenu wynoszącym 10:1.

Wykazano, że usieciowane nanożele polimeryczne na bazie cieczy jonowych oraz węglan potasu mogą stanowić układ katalityczny syntezy węglanu dimetylu z PC i metanolu [155]. Polimeryczne nanożele zostały otrzymane w wyniku reakcji sieciowania geminalnych dikationowych halogenków 1,4-butanodiylo-3,3'-bis-1-winyloimidazoliowych ([BVIm]X, gdzie X = Br lub Cl) za pomocą dimetakrylanu glikolu etylenowego (EGDMA). Prowadząc reakcję syntezy DMC z PC i metanolu (stosunek molowy substratów 1:20) w temperaturze 70°C z użyciem układu katalitycznego [BVIm]Br/EGDMA:K₂CO₃, uzyskano 87-procentową wydajność reakcji. Jak zaznaczyli autorzy publikacji, w temperaturze 70°C układ katalityczny był homogeniczny, natomiast po schłodzeniu do temperatury otoczenia wytrącał się. Badacze wykazali także, że usieciowane nanożele polimeryczne na bazie cieczy jonowych były dobrymi katalizatorami w syntezie cyklicznych węglanów alkilenowych metodą cykloaddycji CO₂ do epoksydów.

Luo i wsp. [156] opatentowali sposób otrzymywania węglań dimetylu z metanolu i PC lub EC na drodze destylacji reaktywnej, z zastosowaniem zasadowych cieczy jonowych immobilizowanych na nieorganicznych nośnikach (węglu aktywnym, sitach molekularnych lub silikażelu). Na rysunku 21 przedstawiono strukturę katalizatora opisanego w przykładzie 4. wspomnianego patentu. Zastosowany katalizator pozwalał uzyskać 93,1-procentową wydajność syntezy DMC przy ekwimolarnych ilościach PC i metanolu wprowadzanych na kolumnę oraz łagodnych warunkach procesu (temperatura na dole i górze kolumny wynosiła kolejno 80 i 63°C).

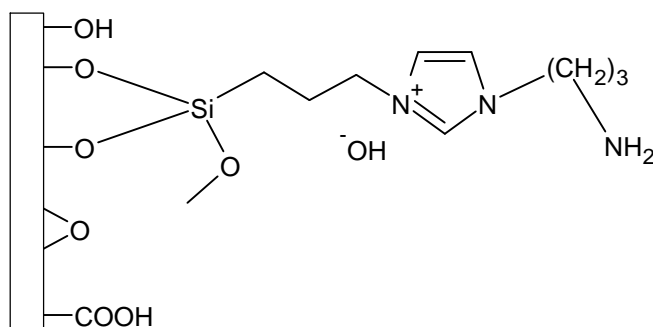


Rysunek 21. Katalizator opisany w 4. przykładzie patentu [156].

Zhang i wsp. [157] przeprowadzili badania nad otrzymywaniem węglanów organicznych z zastosowaniem immobilizowanych cieczy jonowych posiadających w swej strukturze grupę aminopropyloimidazoliową. Nośnikiem katalizatora był tlenek grafenu funkcjonalizowany (3-chloropropyl)trimetoksysilanem. Wykazano, że obecność grupy aminowej w strukturze cieczy jonowej oraz anionu hydroksylowego znacząco zwiększa zasadowość katalizatora, co wpływa korzystnie na wydajność reakcji transestryfikacji. Stosując katalizator GO-[Ap-im]OH (rysunek 22) w 4-godzinnej reakcji PC z metanolem (stosunek molowy PC:metanol = 1:10) w temperaturze 70°C przez 4 h uzyskano 99-procentową selektywność syntezy DMC przy 59-procentowej konwersji PC.

Transestryfikacja PC metanolem jest reakcją odwracalną. Dzięki prowadzeniu reakcji w kolumnie reaktywnej, można osiągnąć wysoką konwersję reagentów oraz selektywność produktu i lepsze wykorzystanie energii poprzez ciągłe usuwanie produktu z układu reakcyjnego [37]. Z drugiej strony, prowadzenie syntezy DMC w reaktorach zbiornikowych, z użyciem homogenicznych katalizatorów, pozwoliłoby na zastosowanie łagodniejszych warunków syntezy. Z przeglądu literatury wynika, że czwartorzędowe

sole oniowe i ciecze jonowe wykazują bardzo dobre właściwości katalityczne w tej reakcji i duży potencjał wdrożeniowy.



Rysunek 22. Katalizator GO-[Ap-im]OH [157].

2.7. Podsumowanie

Wykonany przegląd literatury wskazuje na stosunkowo dużą ilość doniesień naukowych dotyczących syntezy węglanu propylenu metodą alkoholizy mocznika oraz węglanu dimetylu z PC i metanolu. Mimo tego węglan propylenu nie jest syntezowany z mocznika i glikolu propylenowego w skali technicznej. Dalsze badania nad tą metodą otrzymywania PC powinny być prowadzone, gdyż otrzymywanie węglanu propylenu metodą alkoholizy mocznika może być alternatywą dla przedsiębiorstw, które nie produkują tlenu propylenu. Ta ścieżka syntezy wykorzystuje łatwo dostępne i nietoksyczne surowców (mocznik i glikol propylenowy), które można w bezpieczny sposób transportować i przechowywać. Jednak, z powodu wydzielanego podczas syntezy amoniaku, zasadne jest lokowanie instalacji w firmach posiadających wytwórnię mocznika, co pozwoli na zawrótanie NH_3 i zamknięcie jego obiegu. Głównymi beneficjentami takiego rozwiązania mogą być zakłady chemiczne produkujące nawozy azotowe, które w swoim asortymencie posiadają mocznik. Aby jednak metoda alkoholizy mocznika była powszechnie stosowana w przemyśle chemicznym, konieczne jest prowadzenie badań nad kinetyką procesu, a niestety publikacji z tej dziedziny obecnie brakuje.

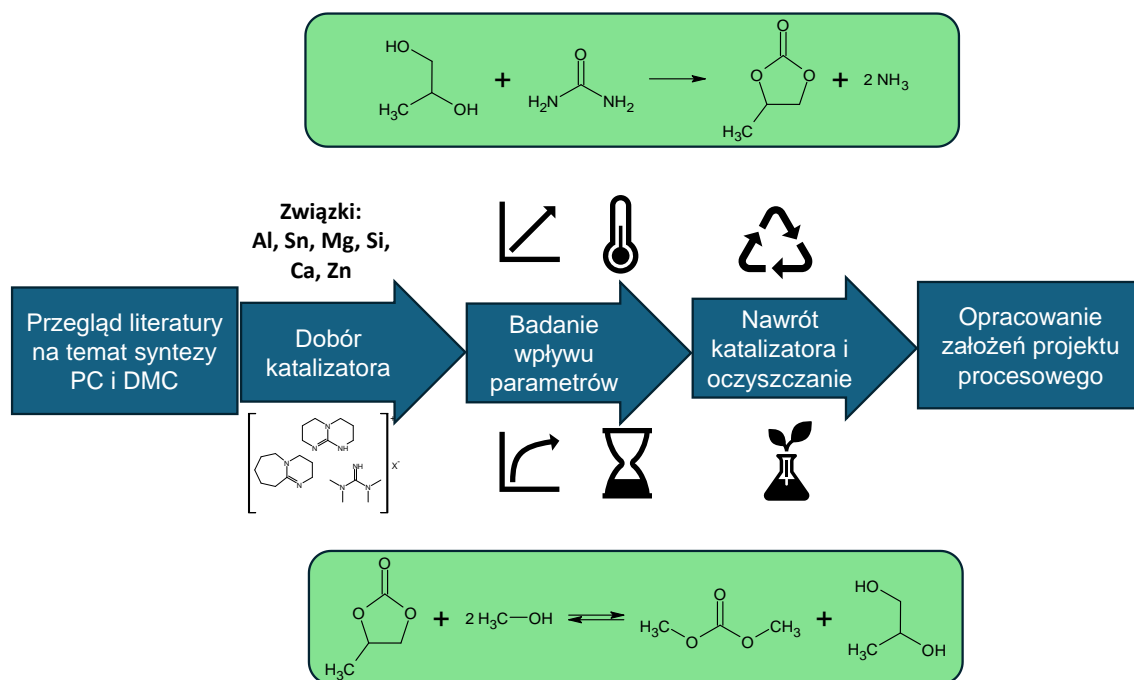
Wydaje się zatem, że omawiana w ramach niniejszej pracy metoda alkoholizy mocznika nie wyprze w przyszłości sposobu otrzymywania węglanu propylenu na drodze karboksylacji PO. Dopóki przemysł petrochemiczny będzie się rozwijał i ciągle będą wykorzystywane surowce kopalne jak ropa naftowa, gaz ziemny czy węgiel, to obecnie stosowana metoda wytwarzania PC będzie dominowała. Sposób otrzymywania węglanu propylenu metodą alkoholizy mocznika może natomiast być alternatywą dla przedsiębiorstw posiadających inną bazę surowcową.

Zintegrowanie syntezy węglanu propylenu na drodze alkoholizy mocznika z procesem otrzymywania węglanu dimetylu z PC i metanolu może być korzystnym rozwiązaniem dla firm produkujących nawozy azotowe. Technologia wytwarzania PC i DMC bazująca na tanich surowcach (jakimi są mocznik czy metanol) i przebiegająca w łagodnych warunkach może okazać się korzystna ekonomicznie i pozwala konkurować z obecnie stosowanymi metodami syntezy tych związków chemicznych.

3. CEL I ZAKRES PRACY

Celem mojej pracy doktorskiej było opracowanie metody otrzymywania węglanu propylenu i węglanu dimetylu na drodze podwójnej pętli mocznikowo-glikolowej. Przyjęta koncepcja prac doświadczalnych obejmowała badania nad dwiema reakcjami:

- syntezą węglanu propylenu z mocznika i glikolu propylenowego;
- otrzymywaniem węglanu dimetylu na drodze transestryfikacji PC metanolem.



Rysunek 23. Mapa realizacji celu pracy doktorskiej.

W ramach badań nad syntezą PC metodą alkoholizy mocznika, zaplanowano testy pod kątem doboru odpowiedniego katalizatora. W tym celu będą wykorzystane związki cynku, magnezu, wapnia, cyny, oraz glinokrzemiany i syntetyczne katalizatory krzemionkowe. Następnie przeprowadzone będą badania nad wpływem różnych czynników (ilości katalizatora, stosunku molowego substratów, czasu reakcji i temperatury) na przebieg syntezy z wykorzystaniem wybranego we wcześniejszym etapie katalizatora. W dalszej kolejności wykonane zostaną testy powtarzalności stosowanej metody syntezy PC i przeprowadzone będą badania nad recyklem katalizatora w celu sprawdzenia możliwości jego nawrotu do kolejnych syntez. Wykonana będzie próba zwiększenia skali procesu z reaktora o objętości 250 mL na reaktor 1-litrowy i zrealizowany zostanie proces oczyszczania węglanu propylenu na drodze destylacji. Przeprowadzone zostaną również badania pod kątem kinetyki w celu wyznaczenia równania kinetycznego reakcji.

Koncepcja prac nad procesem otrzymywania DMC z PC i metanolu obejmowała w pierwszej kolejności dobór katalizatora do procesu. Badania nad syntezą DMC prowadzone będą w obecności cieczy jonowych pełniących rolę katalizatora. Reakcje będą realizowane w reaktorze okresowym zaopatrzonym w chłodnicę zwrotną. Następnie zbadany zostanie wpływ kluczowych parametrów (stosunku molowego substratów, czasu reakcji, temperatury i ilości katalizatora) na przebieg procesu w obecności wytypowanej w poprzednim etapie badań cieczy jonowej. Przeprowadzone badania pozwolą także na wyznaczenie równania kinetycznego reakcji. Następnie wykonane zostaną testy powtarzalności stosowanej metody syntezy DMC. Wykonana zostanie również synteza DMC z zastosowaniem jako surowca węglanu propylenu otrzymanego metodą alkoholizy mocznika. Kolejnym etapem badań nad syntezą węglanu dimetylu będzie określenie parametrów oczyszczania DMC oraz możliwości nawrotu nieprzereagowanego PC wraz z katalizatorem do kolejnych cykli reakcyjnych.

Uzyskane dane doświadczalne pozwolą na przygotowanie założeń do projektu technologicznego syntezy PC i DMC na drodze podwójnej pętli mocznikowo-glikolowej. Sporządzona zostanie charakterystyka mediów technologicznych a także stosowanych surowców oraz otrzymanych produktów i odpadów. Wykonany zostanie bilans masowy oraz podane będzie zestawienie zużycia surowców i materiałów pomocniczych na 1000 kg produktu. Przygotowany będzie schemat ideowy i technologiczny oraz sporządzony zostanie opis procesu wraz z harmonogramem pracy. Dokonany zostanie również doboru aparatów.

4. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

4.1. Synteza katalizatorów

4.1.1. Katalizatory syntezy węgla propylenu

4.1.1.1. Synteza E-900

Katalizator E-900 otrzymano poprzez wysuszenie skorupki kurzych jaj w temperaturze 100°C przez 3 h w suszarce. Następnie rozdrobniono wysuszone skorupki i kalcynowano w piecu muflowym w temperaturze 900°C przez 5 h w atmosferze powietrza.

4.1.1.2. Katalizatory $ZnO:SiO_2$ 4:1, $ZnO:SiO_2$ zol-żel 4:1, $MgO-SiO_2$ 4:1, $MgO-SiO_2$ zol-żel 4:1, $MgO:SiO_2$ zol-żel 1:1, Ca_2SiO_4

Katalizatory $ZnO:SiO_2$ 4:1, $ZnO:SiO_2$ zol-żel 4:1, $MgO-SiO_2$ 4:1, $MgO-SiO_2$ zol-żel 4:1, $MgO:SiO_2$ zol-żel 1:1, Ca_2SiO_4 zostały zsyntezowane metodą zol-żel zgodnie z przepisem zawartym w [158,159] oraz scharakteryzowane dzięki uprzejmości prof. dr. hab. inż. Teofila Jesionowskiego w Instytucie Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Poznańskiej. W nazwie katalizatorów podane są stosunki masowe tlenków.

4.1.2. Katalizatory syntezy węgla dimetylu

4.1.2.1. Synteza [DBUH]OFP, [HTMG]OFP, [DBUH]Lac i [HTMG]TFA

Syntezę protonowych cieczy jonowych prowadzono w kolbie kulistej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, wkraplacz i mieszadło magnetyczne. Odważone ilości zasad organicznych DBU lub 1,1,3,3-tetrametyloguanidyny (TMG) wprowadzono do kolby, następnie ogrzano do temperatury 60°C. Następnie do kolby wkraplano przez 1 h kwas Brønsteda – 2,2,3,3,4,4,5,5-oktafluoropentanol (OFP), kwas mlekowy (Lac) lub kwas trifluorooctowy (TFA). Stosunek molowy zasada:kwas wynosił 1:1. Po zakończeniu wkraplania temperaturę reakcji zwiększono do 70°C i reakcję prowadzono przez kolejne 2 h. Następnie mieszaninę reakcyjną poddano destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem w celu usunięcia nieprzereagowanych reagentów.

4.1.2.2. Synteza [TBDH]Lac

Proces syntezy [TBDH]Lac prowadzono w kolbie kulistej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne. Do kolby dodano TBD i Lac w stosunku molowym 1:1. Zawartość reaktora mieszano przez 4 h w temperaturze 70°C. Po zakończeniu mieszania produkt poddano destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem.

4.1.2.3. Synteza [DBU-C₆]OH i [DBU-C₈]OH

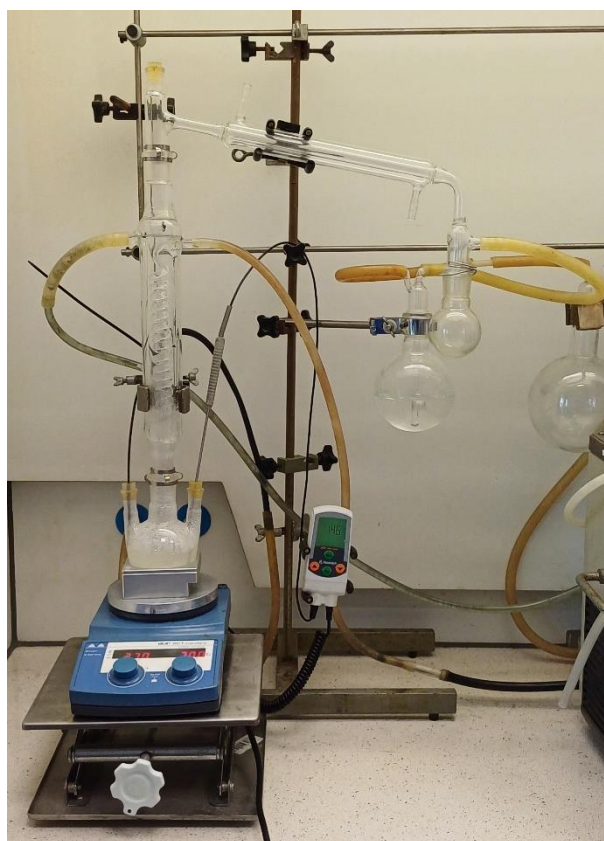
Syntezę cieczy jonowych [DBU-C₆]OH i [DBU-C₈]OH prowadzono w kolbie kulistej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, mieszadło magnetyczne i wkraplacz. Do kolby wprowadzono DBU oraz 50 mL toluenu pełniącego rolę rozpuszczalnika. Mieszaninę ogrzano do temperatury 60°C. Do kolby wkraplano przez 1 h 1-bromoheksan lub 1-bromooktan. Nadmiar 1-bromoalkanu względem DBU wynosił 2%. Po wkropleniu 1-bromoalkanu reakcję prowadzono przez kolejne 12 godzin. Następnie z mieszaniny poreakcyjnej oddestylowano rozpuszczalnik i nieprzereagowany 1-bromoalkan pod zmniejszonym ciśnieniem. Tak otrzymany bromek 1-alkilo-1,8-diazabicyklo[5.4.0]undek-7-enu poddano reakcji wymiany anionu Br⁻ na OH⁻. W tym celu otrzymany bromek rozpuszczono w 100 mL izopropanolu, a następnie dodano wodorotlenek potasu (10% nadmiar molowy względem bromku). Proces przebiegał w temperaturze otoczenia przez 12 godzin. Następnie produkt odsączono od wytrąconego bromku potasu, a z przesączu oddestylowano rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. Zawartość kolby rozpuszczono w eterze dietylowym w celu usunięcia z głównego produktu pozostałości bromku potasu. Roztwór przesączono a następnie oddestylowano rozpuszczalnik. Przeprowadzono jakościową analizę [DBU-C₆]OH i [DBU-C₈]OH (test z azotanem(V) srebra) na obecność jonów Br⁻, która nie wykazała ich obecności.

4.1.2.4. DMAPA 6:1 i API 4:1

Ciecze jonowe DMAPA 6:1 i API 4:1 zostały zsyntezowane i scharakteryzowane w Katedrze Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii Politechniki Śląskiej zgodnie z publikacją [160]. Surowcami do syntezy DMAPA 6:1 były kwas siarkowy(VI) oraz N,N-dimetyloaminopropylaminę (DMAPA). Stosunek molowy H₂SO₄:DMAPA wynosił 6:1. Z kolei do syntezy API 4:1 użyto H₂SO₄ oraz 1-(3-aminopropyl)imidazol (API). Stosunek molowy H₂SO₄:API wynosił 4:1.

4.2. Otrzymywanie węglanu propylenu metodą alkoholizy mocznika

Syntezę węglanu propylenu prowadzono w kolbie kulistej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, wlot azotu i mieszadło magnetyczne. Do kolby wprowadzono mocznik, PG i katalizator a następnie ogrzewano reaktor do zadanej temperatury. Szybkość mieszania wynosiła 700 obr./min. Podczas syntezy azot wydzielał się podczas reakcji amoniak, który był neutralizowany w płuczce zawierającej roztwór kwasu cytrynowego. Po syntezie reaktor ochładzano do temperatury pokojowej a katalizator stały oddzielano za pomocą wirówki. Oczyszczanie węglanu propylenu prowadzono metodą destylacji próżniowej.



Rysunek 24. Aparatura do syntezy węglanu propylenu metodą alkoholizy mocznika.

4.3. Otrzymywanie węglanu dimetylu metodą transestryfikacji węglanu propylenu metanolem

Syntezę węglanu dimetylu prowadzono w kolbie kulistej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, septę i mieszadło magnetyczne. Do kolby wprowadzono metanol, PC i katalizator a następnie ogrzewano reaktor do zadanej temperatury. W momencie uzyskania zadanej temperatury włączano mieszanie (750 obr./min). Po syntezie reaktor ochładzano do temperatury pokojowej. Próbki pobierano podczas syntezy za pomocą strzykawki. W celu oczyszczenia węglanu dimetylu wykorzystano metody destylacji i ekstrakcji zgodnie z procedurą przedstawioną w p. 6.2.5.



Rysunek 25. Aparatura do syntezy węglanu dimetylu metodą transestryfikacji PC metanolem.

4.4. Spis odczynników

4.4.1. Reagenty

Mocznik – cz.d.a. firmy Chempur, nr CAS: 57-13-6.

Glikol propylenowy – cz.d.a. firmy Chempur, nr CAS: 57-55-6.

Węglan propylenu – 99,5% firmy Acros Organics, nr CAS: 108-32-7.

4-metylo-1,3-oksazolidyn-2-on – 97% firmy BLDpharm, nr CAS: 16112-59-7.

5-metylo-1,3-oksazolidyn-2-on – 95% firmy BLDpharm, nr CAS: 1072-70-4.

Metanol – cz.d.a. firmy STANLAB, nr CAS: 67-56-1.

Węglan dimetylu – $\geq 99\%$ firmy Merck, nr CAS: 616-38-6.

4.4.2. Katalizatory i surowce do ich syntezy

Tlenek cynku (ZnO) – cz.d.a. firmy Sigma Aldrich, nr CAS: 1314-13-2.

Zasadowy węglan cynku ((ZnCO₃)₂×(Zn(OH)₂)₃) – cz.d.a. firmy Sigma Aldrich, nr CAS: 5263-02-5.

Węglan cynku (ZnCO₃) – firmy MP Biomedicals, nr CAS: 3486-35-9.

Octan cynku 2-wodny (Zn(OAc)₂×2H₂O) – cz. firmy Chempur, nr CAS: 5970-45-6.

Octan cynku bezwodny (Zn(OAc)₂) – został otrzymany poprzez suszenie Zn(OAc)₂×2H₂O w T=120°C, nr CAS: 5970-45-6.

Chlorek cynku (ZnCl₂) – $\geq 98\%$ firmy Sigma Aldrich, nr CAS: 7646-85-7.

Siarczan(VI) cynku 7-wodny (ZnSO₄×7H₂O) – cz.d.a. firmy Chempur, nr CAS: 7446-20-0.

Siarczan(VI) cynku bezwodny (ZnSO₄) – został otrzymany poprzez prażenie ZnSO₄×7H₂O w T=500°C, nr CAS: 7733-02-0.

Tlenek magnezu (MgO) – cz. firmy POCh, nr CAS: 1309-48-4.

Zasadowy węglan magnezu 5-wodny (4Mg(CO₃)×Mg(OH)₂×5H₂O) – cz. firmy Chempur, nr CAS: 56378-72-4.

Zasadowy węglan magnezu bezwodny (4Mg(CO₃)×Mg(OH)₂) – został otrzymany poprzez prażenie 4Mg(CO₃)×Mg(OH)₂×5H₂O w T=300°C, nr CAS: 39409-82-0.

Tlenek wapnia (CaO) – cz. firmy STANLAB, nr CAS: 1305-78-8.

Węglan wapnia (CaCO₃) – cz. firmy POCh, nr CAS: 471-34-1.

FASCAT 2001 (szczawian cyny) – komercyjny katalizator stosowany do produkcji plastyfikatorów monomerycznych i polimerowych, estrów kwasów tłuszczowych i smarów syntetycznych firmy PMC Organometallix, nr CAS: 814-94-8.

FASCAT 4100 (tlenek wodorotlenek butylocyny (IV)) – komercyjny katalizator do procesów transestryfikacji i estryfikacji firmy PMC Organometallix, nr CAS: 2273-43-0.

FASCAT 4203 (tlenek dibutylocyny (IV)) – komercyjny katalizator transestryfikacji estrów metakrylanowych firmy PMC Organometallic, nr CAS: 818-08-6.

FASCAT 8201 (tlenek dioktylocyny (IV)) – komercyjny katalizator procesów transestryfikacji firmy PMC Organometallic, nr CAS: 870-08-6.

K-5 – komercyjny katalizator procesów estryfikacji (kwas Lewisa) firmy Clariant, będący bentonitem aktywowanym kwasem.

KSF-O – stosowany do procesów estryfikacji katalizator komercyjny (kwas Brønsteda) firmy Clariant.

TONSIL 570 FF – aktywowany bentonit firmy Clariant, stosowany jako ziemia bieląca; zawiera w swoim składzie znaczne ilości MgO (ok. 10% mas.) oraz mieszaninę tlenków innych metali.

1,8-Diazabicyklo[5.4.0]undek-7-en – 98% firmy BLDpharm, nr CAS: 6674-22-2.

1,1,3,3-Tetrametyloguanidyna – 99% firmy Sigma Aldrich, nr CAS: 80-70-6.

1,5,7-Triazabicyklo[4.4.0]dek-5-en – 98% firmy Sigma Aldrich, nr CAS: 5807-14-7.

2,2,3,3,4,4,5,5-Oktafluoropentan-1-ol – 98% firmy Sigma Aldrich, nr CAS: 355-80-6.

L-Kwas mlekowy – 98% firmy Thermo Scientific, nr CAS: 79-33-4.

Kwas trifluorooctowy – 99% firmy Sigma Aldrich, nr CAS: 76-05-1.

1-Bromoheksan – 99% firmy Thermo Scientific, nr CAS: 111-25-1.

Toluen – cz.d.a. firmy STANLAB, nr CAS: 108-88-3.

Izopropanol – cz. firmy STANLAB, nr CAS: 67-63-0.

Wodorotlenek potasu – cz.d.a. firmy STANLAB, nr CAS: 1310-58-3.

Eter dietylowy – cz.d.a. firmy Chempur, nr CAS: 60-29-7.

1-Bromooktan – 98+% firmy Thermo Scientific, nr CAS: 111-83-1.

4.4.3. Inne odczynniki

1,4-Dioksan – cz.d.a. firmy Chempur, nr CAS: 123-91-1.

N,N-Dimetyloformamid – cz.d.a. firmy Chempur, nr CAS: 68-12-2.

Aceton – cz. firmy STANLAB, nr CAS: 67-64-1.

Cykloheksan – cz. firmy Chempur, nr CAS: 110-82-7.

5. TECHNIKI ANALITYCZNE

5.1. Analiza ilościowa z zastosowaniem chromatografii gazowej

Metodę chromatografii gazowej (GC) stosowano w celu ilościowej analizy prób uzyskanych podczas badań prowadzonych nad syntezą węglanu propylenu i węglanu dimetylu. W celu identyfikacji związków chemicznych wspomagano się techniką chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią masową (GC-MS).

5.1.1. Oznaczanie ilościowe analitów

Analizy GC wykonywano w Grupie Badawczej Analityka Łukasiewicz – ICSO "Blachownia". Oznaczenia analitów dokonywano z zastosowaniem 1,4-dioksanu, który pełnił rolę wzorca wewnętrznego.

Stosowana aparatura i parametry analizy:

- chromatograf gazowy Clarus-500 (PerkinElmer) wyposażony w detektor FID, dozownik podziałowy i autosampler;
- kolumna kapilarna ZB-WAXplus (Zebron) o następujących wymiarach:
 - długość 30 m;
 - średnica 0,25 mm;
 - grubość filmu 0,25 μm ;
- gaz nośny: hel (natężenie przepływu 0,8 mL/min);
- temperatura detektora: 260°C;
- temperatura dozownika: 260°C;
- objętość nastrzyku: 0,5 μL ;
- przepływ gazów w detektorze FID: powietrze – 450 mL/min; wodór – 45 mL/min;
- współczynnik podziału: 100:1.

Charakterystyka programu temperaturowego analizy:

- izoterma 60°C przez 0,5 min;
- narost temperatury z 60°C do 200°C z szybkością 20°C/min;
- izoterma 200°C przez 4,5 min;
- narost temperatury z 200°C do 245°C z szybkością 20°C/min.

Czas retencji kluczowych analitów:

- cykloheksan: 1,06 min;

- metanol: 1,32 min;
- DMC: 1,62 min;
- 1,4-dioksan: 1,96 min;
- OFP: 4,70 min;
- PG: 5,14 min;
- PC: 6,58 min;
- 5-MOD: 10,64 min;
- 4-MOD: 10,98 min.

Równania krzywych kalibracyjnych dla kluczowych analitów:

- cykloheksan: $\frac{A_{\text{cykloheksan}}}{A_{1,4\text{-dioksan}}} = 2,84 \times \frac{m_{\text{cykloheksan}}}{m_{1,4\text{-dioksan}}} (R^2 = 0,999)$;
- metanol: $\frac{A_{\text{metanol}}}{A_{1,4\text{-dioksan}}} = 0,95 \times \frac{m_{\text{metanol}}}{m_{1,4\text{-dioksan}}} (R^2 = 0,998)$;
- DMC: $\frac{A_{\text{DMC}}}{A_{1,4\text{-dioksan}}} = 0,49 \times \frac{m_{\text{DMC}}}{m_{1,4\text{-dioksan}}} (R^2 = 1,000)$;
- OFP: $\frac{A_{\text{OFP}}}{A_{1,4\text{-dioksan}}} = 0,44 \times \frac{m_{\text{OFP}}}{m_{1,4\text{-dioksan}}} (R^2 = 0,999)$;
- PG: $\frac{A_{\text{PG}}}{A_{1,4\text{-dioksan}}} = 1,02 \times \frac{m_{\text{PG}}}{m_{1,4\text{-dioksan}}} (R^2 = 0,997)$;
- PC: $\frac{A_{\text{PC}}}{A_{1,4\text{-dioksan}}} = 0,76 \times \frac{m_{\text{PC}}}{m_{1,4\text{-dioksan}}} (R^2 = 0,998)$;
- 5-MOD: $\frac{A_{5\text{-MOD}}}{A_{1,4\text{-dioksan}}} = 0,74 \times \frac{m_{5\text{-MOD}}}{m_{1,4\text{-dioksan}}} (R^2 = 0,997)$;
- 4-MOD: $\frac{A_{4\text{-MOD}}}{A_{1,4\text{-dioksan}}} = 0,90 \times \frac{m_{4\text{-MOD}}}{m_{1,4\text{-dioksan}}} (R^2 = 0,998)$;

gdzie:

A_i – powierzchnia pików oznaczanego analitu i [$\mu\text{V}\times\text{s}$];

$A_{1,4\text{-dioksan}}$ – powierzchnia pików 1,4-dioksanu [$\mu\text{V}\times\text{s}$];

m_i – masa oznaczanego analitu i w mieszaninie [g];

$m_{1,4\text{-dioksan}}$ – masa odważonego 1,4-dioksanu [g].

5.1.2. Obliczanie wskaźników technologicznych

Wydajność syntezy węglanu propylenu wyznaczono ze wzoru:

$$W_{\text{PC}} = \frac{M_{\text{mocznik}}}{M_{\text{PC}}} \times \frac{w_{\text{PC}} \times m_{\text{p}}}{m_{\text{omocznik}}} \times 100\%;$$

M_{mocznik} – masa molowa mocznika (60,1 g/mol);

M_{PC} – masa molowa węglanu propylenu (102,1 g/mol);

w_{PC} – ułamek masowy węglanu propylenu w mieszaninie poreakcyjnej (wyznaczony metodą chromatografii gazowej);

m_p – masa mieszaniny poreakcyjnej [g];

$m_{0mocznik}$ – masa mocznika we wsadzie [g].

Wydajności 4-MOD i 5-MOD uzyskiwane podczas otrzymywania węglanu propylenu obliczono analogicznie.

Konwersja węglanu propylenu w syntezie węglanu dimetylu została obliczona według następującej zależności:

$$K_{PC} = \left(1 - \frac{w_{PC} \times m_p}{m_{0PC}}\right) \times 100\%;$$

m_{0PC} – masa węglanu propylenu we wsadzie [g].

Wydajność syntezy węglanu dimetylu wyznaczono ze wzoru:

$$W_{DMC} = \frac{M_{PC}}{M_{DMC}} \times \frac{w_{DMC} \times m_p}{m_{0PC}} \times 100\%;$$

M_{PC} – masa molowa węglanu propylenu (102,1 g/mol);

M_{DMC} – masa molowa węglanu dimetylu (90,1 g/mol);

w_{DMC} – ułamek masowy węglanu dimetylu w mieszaninie poreakcyjnej (wyznaczony metodą chromatografii gazowej).

5.2. Analiza ilościowa wody

Zawartość wody oznaczano w Grupie Badawczej Biogospodarka Łukasiewicz – ICSO "Blachownia" wg normy PN-ISO 760 „Oznaczanie wody metodą Karla Fischera. Metoda ogólna”. Technika ta oparta jest na utlenieniu ditlenku siarki przez jod w obecności wody. Aby uzyskać stałą stechiometrię 1:1 stosowano dodatek imidazolu oraz metanolu. Woda obecna w próbce reaguje z roztworem jodu i ditlenku siarki w mieszaninie imidazol/metanol (odczynnik Karla Fischera). Ilość wody w badanej próbce wyznaczano na podstawie objętości odczynnika Karla Fischera zużytego w reakcji z wodą. Oznaczenie wykonano przy użyciu aparatu do miareczkowania automatycznego metodą wolumetryczną 870 KF Titrino Plus (Metrohm).

5.3. Oznaczanie magnezu metodą fluorescencji rentgenowskiej

Zawartość magnezu w ciekłych próbkach mieszanin poreakcyjnych oznaczano ilościowo metodą fluorescencji rentgenowskiej (XRF) za pomocą spektrometru S2 Ranger (Bruker). Badane próbki wlewano do naczynia z oknem myralowym i analizowano przy napięciu i natężeniu lampy wynoszącym odpowiednio 40 kV i 250 μ A oraz z zastosowaniem filtra Al 500 μ m (czas skanowania 100 s).

5.4. Analiza powierzchni porowatej wybranych heterogenicznych katalizatorów syntezy węglanu propylenu metodą niskotemperaturowej adsorpcji azotu

Parametry powierzchni porowatej katalizatorów syntezy węglanu propylenu oznaczano metodą niskotemperaturowej sorpcji azotu za pomocą analizatora ASAP 2060 (Micromeritics). Przed pomiarem właściwym z powierzchni materiału usuwano zaadsorbowaną wilgoć i gazy. W tym celu próbki poddano odgazowaniu w odpowiedniej temperaturze w atmosferze azotu przez 3 h. Następnie izotermy adsorpcji/desorpcji azotu mierzono w temperaturze -196°C . Na podstawie uzyskanych danych wyznaczono powierzchnię właściwą BET (S_{BET}) oraz objętość całkowitą porów (V_{T}) badanych materiałów.

Tabela 2. Parametry powierzchni porowatej katalizatorów syntezy węglanu propylenu

Katalizator	S_{BET} [$\frac{\text{m}^2}{\text{g}}$]	V_{T} [$\frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$]
ZnSO ₄	1	0,00
MgO	27	0,09
4MgCO ₃ ×Mg(OH) ₂	37	0,11
CaO	31	0,10
CaCO ₃	3	0,00
E-900	19	0,06
K 5	185	0,25
KSF-O	66	0,17
TONSIL 570 FF	213	0,26
ZnO-SiO ₂ 4:1	262	0,39
ZnO-SiO ₂ zol-żel 4:1	144	0,39
MgO-SiO ₂ 4:1	266	0,49
MgO-SiO ₂ zol-żel 4:1	30	0,05
MgO:SiO ₂ zol-żel 1:1	334	0,32
Ca ₂ SiO ₄	3	0,01

5.5. Charakterystyka cieczy jonowych z zastosowaniem spektroskopii magnetycznego rezonansu ^1H i ^{13}C

Analiza NMR została wykonana przez dr inż. Agnieszkę Siewniak z Katedry Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii Politechniki Śląskiej za pomocą aparatu Agilent NMR Magnet-400 przy częstotliwościach roboczych: 400 MHz dla ^1H -NMR i 100 MHz dla ^{13}C -NMR. Próbkę przygotowano w deuterowanym rozpuszczalniku CDCl_3 , dodatkiem tetrametylosilanu (TMS) jako wzorca.

[DBUH]OFP

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 6.13 (tt, $J = 52.1, 5.7$ Hz, 1H), 3.98 (tt, $J = 15.0, 1.6$ Hz, 2H), 3.49 – 3.09 (m, 6H), 2.69 – 2.25 (m, 2H), 1.89 – 1.41 (m, 9H).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 162.69, 116.24, 110.30, 107.80, 77.29, 59.18, 52.96, 48.40, 42.98, 35.76, 29.67, 28.33, 25.65, 22.06.

[HTMG]OFP

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.54 (s, 1H), 7.01 (s, 1H), 6.11 (tt, $J = 52.1, 5.7$ Hz, 1H), 5.61 (s, 1H), 4.00 (tt, $J = 14.8, 1.6$ Hz, 2H), 2.99 – 2.17 (m, 12H).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 167.99, 107.75, 77.27, 59.63, 59.38, 59.13, 39.16.

[DBUH]Lac

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.58 (s, 1H), 4.03 (q, $J = 6.8$ Hz, 1H), 3.63 – 3.09 (m, 8H), 2.10 – 1.56 (m, 8H), 1.37 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 180.90, 166.18, 68.09, 54.29, 48.67, 38.10, 32.19, 29.11, 26.96, 24.10, 21.42, 19.67.

[TBDH]Lac

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 4.04 (qd, $J = 6.8, 0.7$ Hz, 1H), 3.30 (dt, $J = 9.7, 5.9$ Hz, 10H), 2.06 – 1.93 (m, 5H), 1.39 (dd, $J = 6.8, 0.7$ Hz, 3H).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 182.10, 151.59, 77.41, 67.93, 46.86, 37.58, 21.33, 20.90.

[HTMG]TFA

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 5.86 (s, 1H), 2.99 (s, 12H).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 162.29, 118.57, 115.64, 39.64.

[DBU-C₆]OH

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 4.07-3.37 (m, 1H), 3.49 – 3.28 (m, 2H), 2.63 – 2.46 (m, 6H), 1.82 – 1.12 (m, 18H), 0.88 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 175.80, 50.15, 49.49, 46.95, 45.88, 37.26, 31.81, 30.13, 30.02, 28.67, 28.48, 27.09, 23.51, 22.63, 14.07.

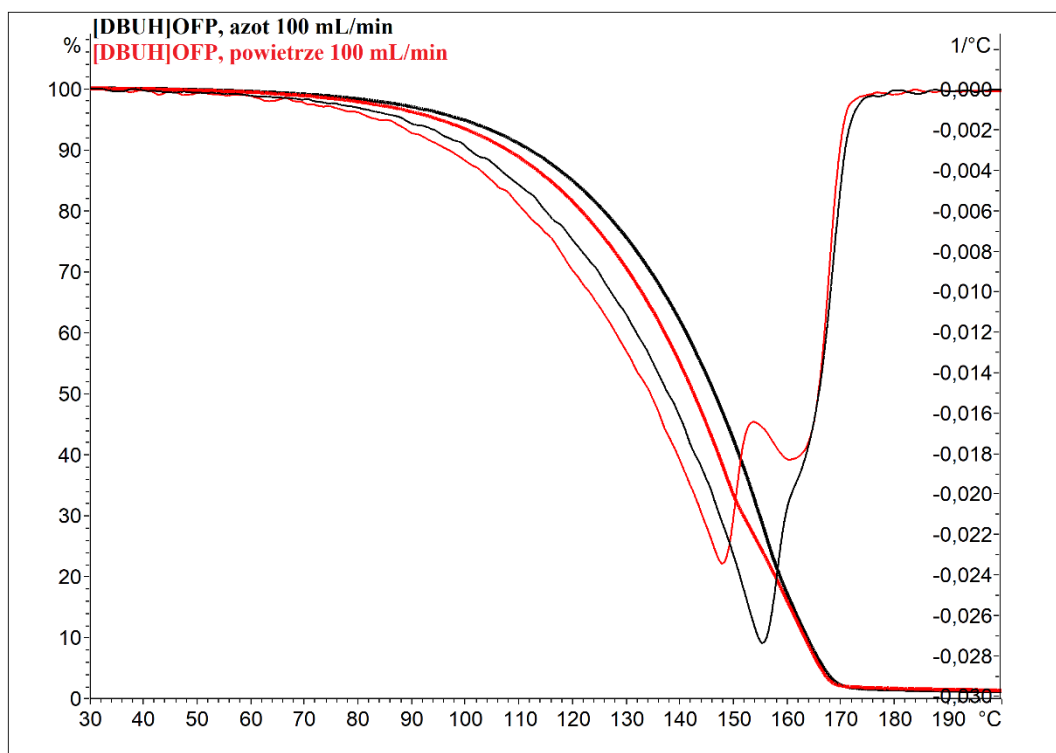
[DBU-C₈]OH

¹H NMR (400 MHz, cdCl₃) δ 4.09 – 3.93 (m, 1H), 3.55 – 3.03 (m, 2H), 2.72 – 2.22 (m, 6H), 1.91 – 1.06 (m, 22H), 0.88 (t, *J* = 6.9 Hz, 3H).

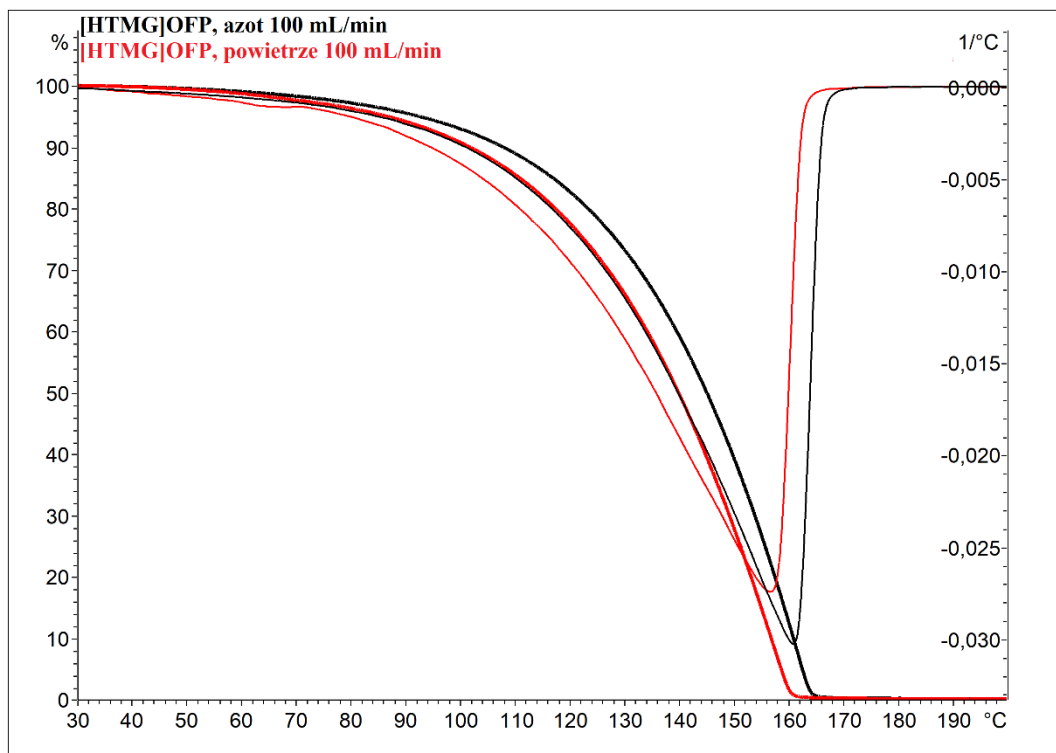
¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 175.77, 50.12, 49.48, 46.92, 45.88, 37.28, 31.86, 30.19, 30.03, 29.56, 29.28, 28.68, 28.51, 27.43, 23.52, 22.67, 14.10.

5.6. Charakterystyka cieczy jonowych z zastosowaniem termogravimetrii

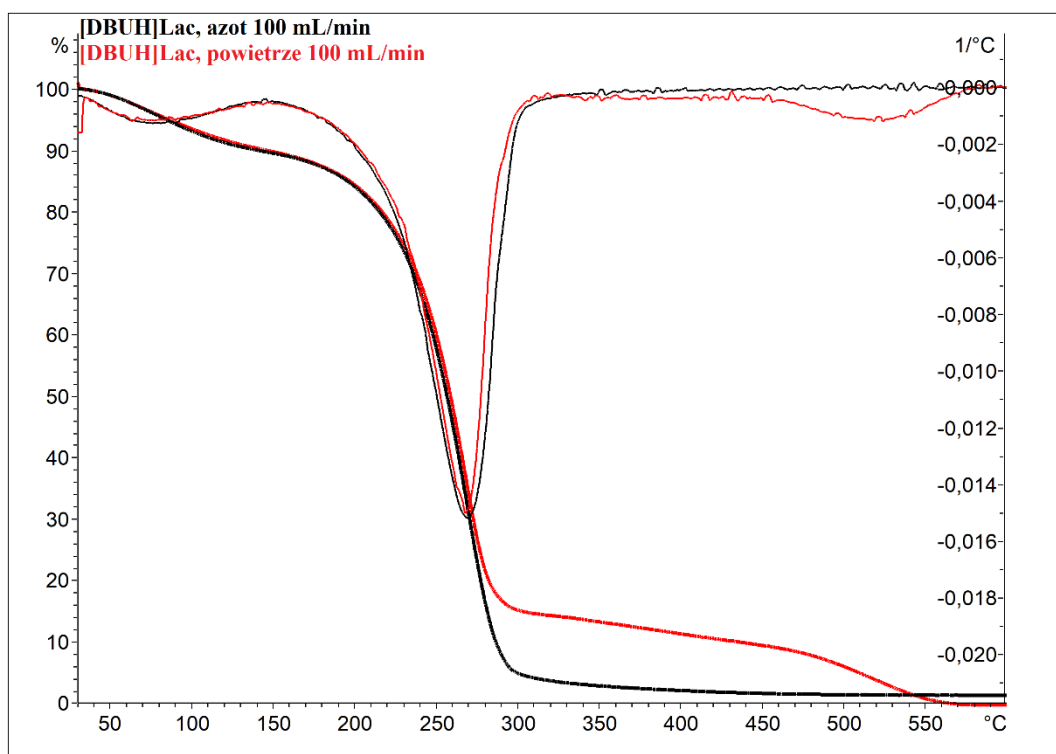
Analizę termogravimetryczną (TG) przeprowadzono w Grupie Badawczej Analityka Łukasiewicz – ICSO "Blachownia" przy użyciu termowagi TGA 2 w systemie termoanalitycznym STAR^e (Mettler-Toledo). Próbkę (5–10 mg) ogrzewano w tyglach platynowych w temperaturze od 30 do 800°C (narost temperatury 10°C/min) w przepływie azotu lub powietrza (100 mL/min).



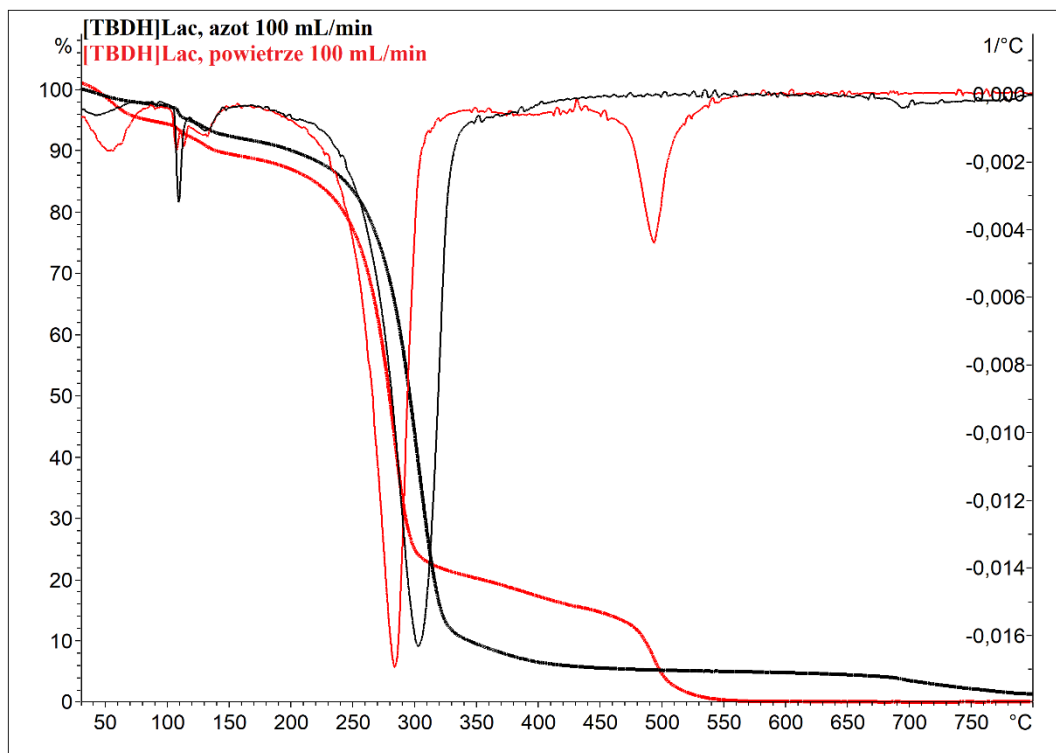
Wykres 1. Termogram [DBUH]OFP.



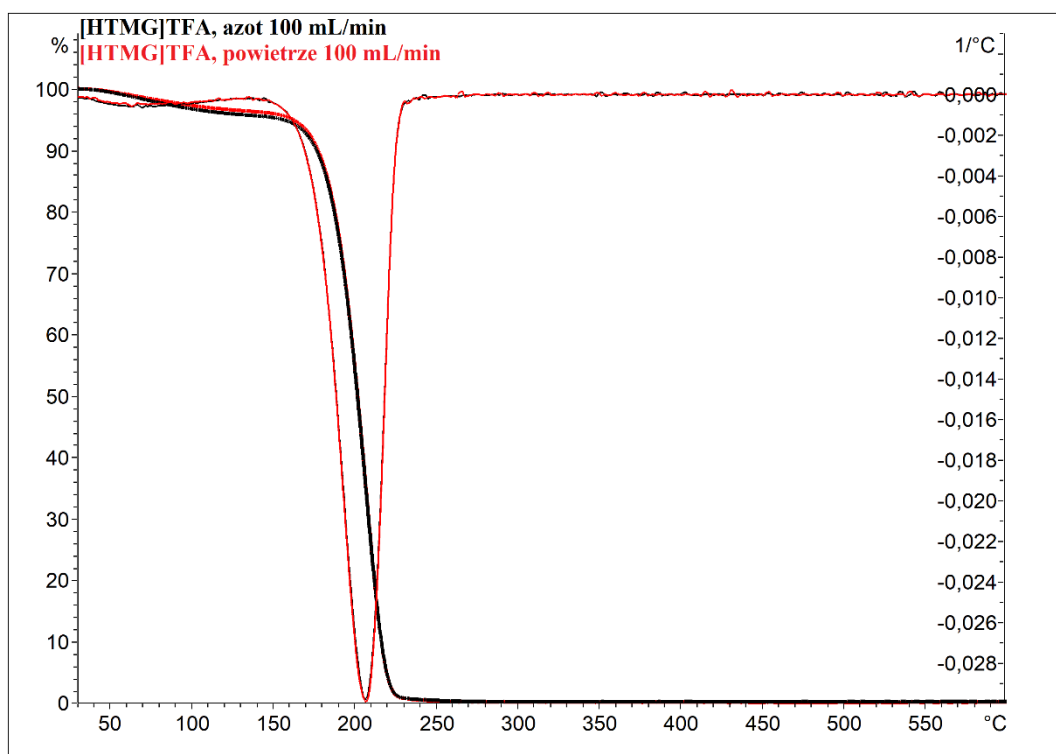
Wykres 2. Termogram [HTMG]OFP.



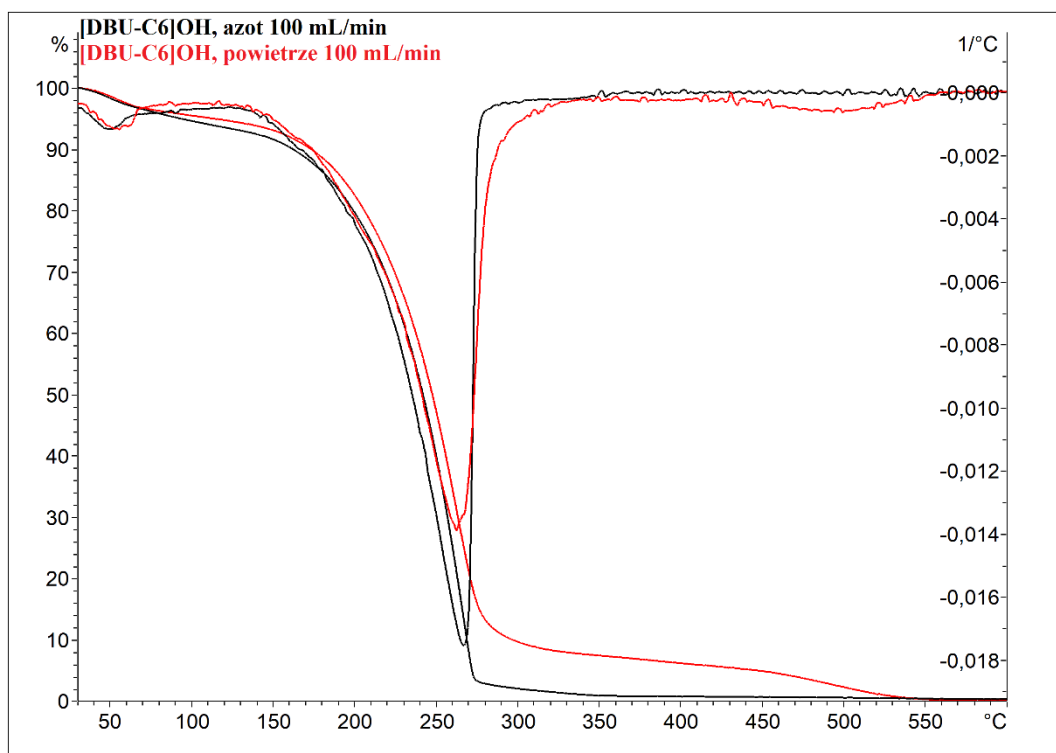
Wykres 3. Termogram [DBUH]Lac.



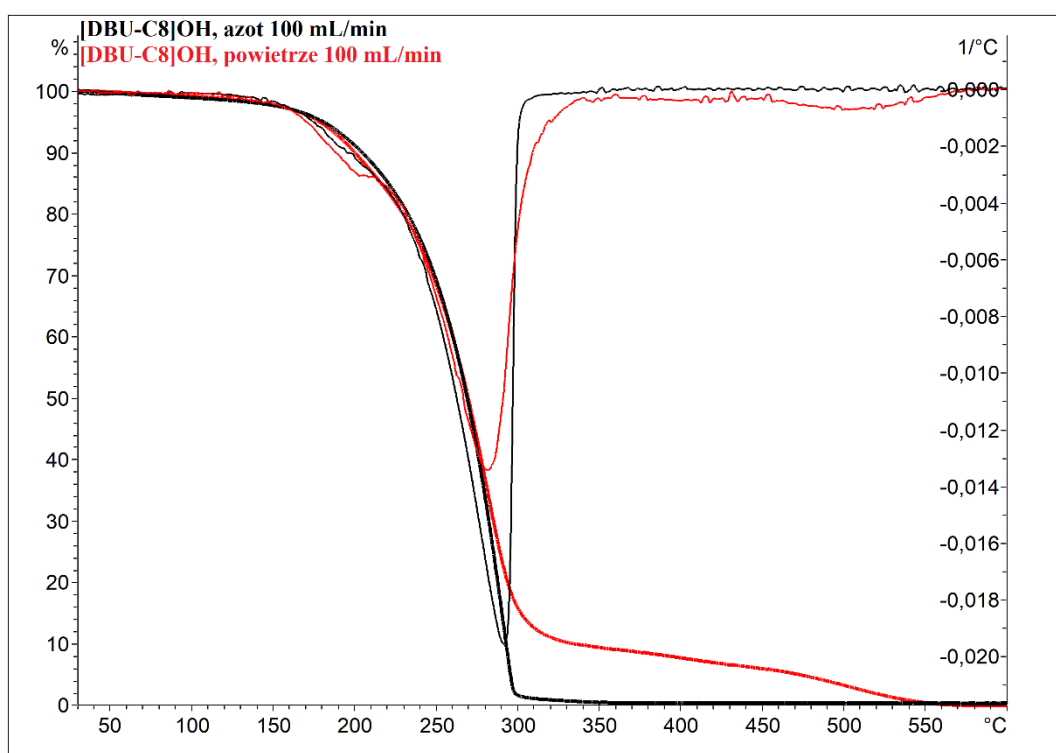
Wykres 4. Termogram [TBDH]Lac.



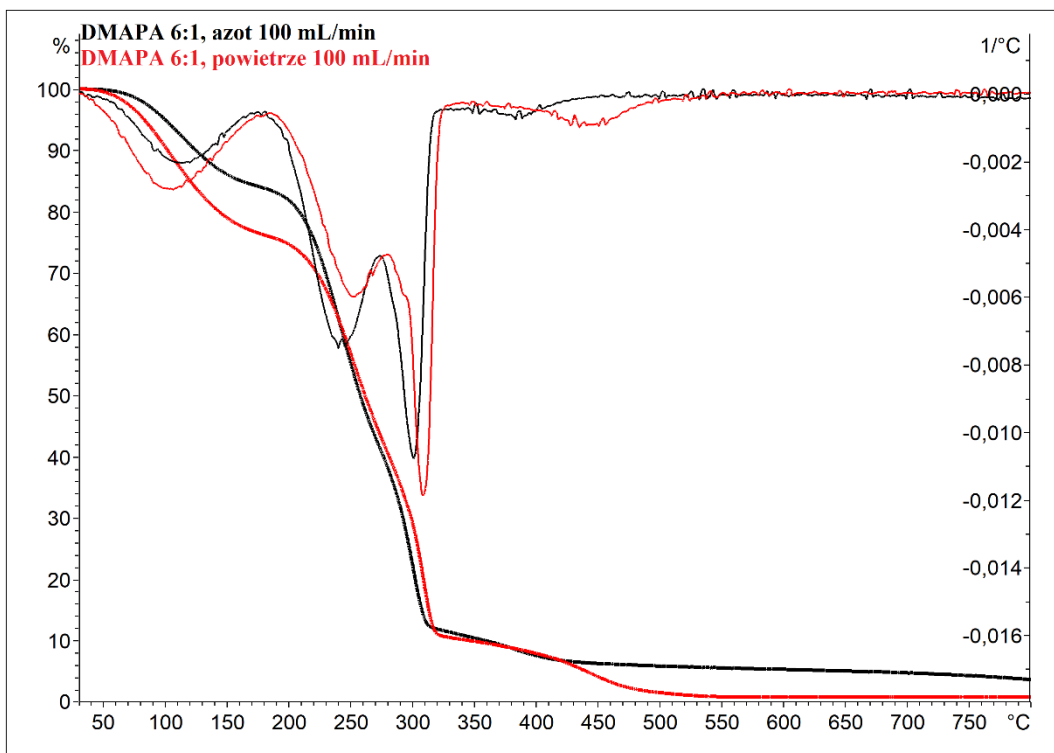
Wykres 5. Termogram [HTMG]TFA.



Wykres 6. Termogram [DBU-C₆]OH.



Wykres 7. Termogram [DBU-C₈]OH.



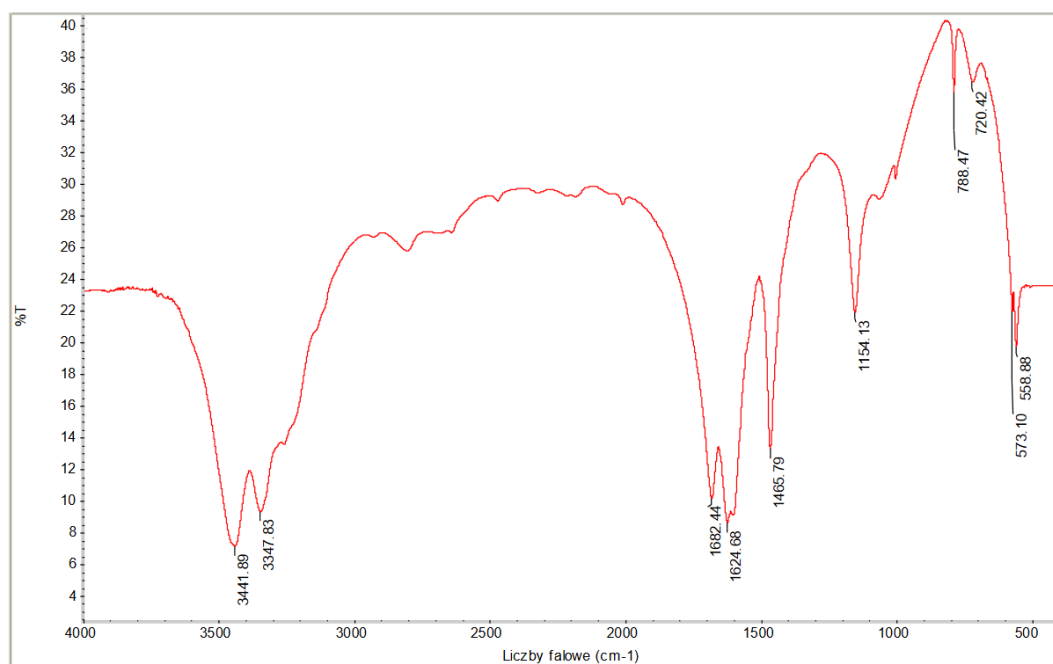
Wykres 8. Termogram DMAPA 6:1.



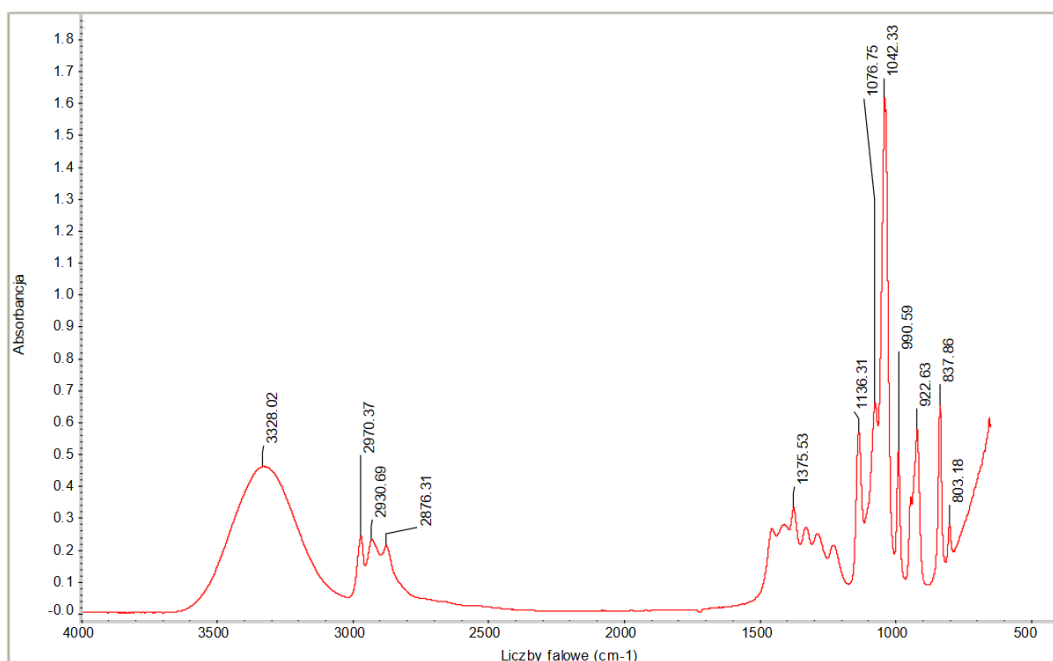
Wykres 9. Termogram API 4:1.

5.7. Charakterystyka głównych reagentów biorących udział w syntezie węgla propylenowego z zastosowaniem spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera

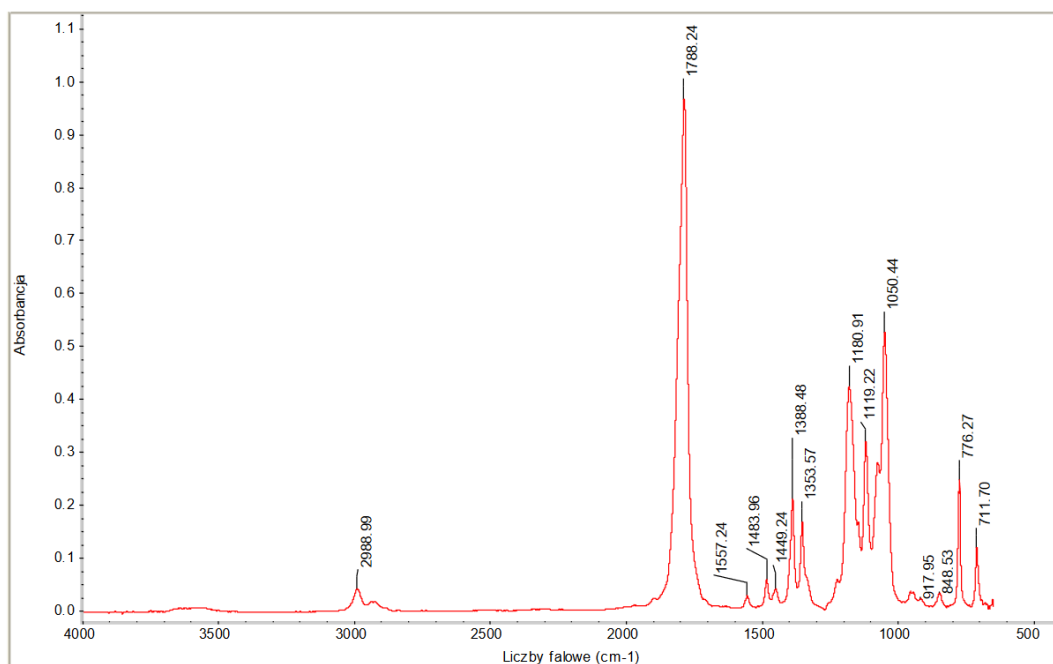
Badania metodą spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR) przeprowadzono w oparciu o normę PN-ISO 6286 „Spektrometria absorpcyjna cząsteczkowa. Terminologia, informacje ogólne, aparatura” z zastosowaniem spektrometru Nicolet 6700 z oprogramowaniem Omnic (Thermo Scientific) zaopatrzonego w przystawkę odbiciową SMART ATR, kryształ z selenku cynku ZnSe 60°. W celu badania ciał stałych stałych, do przygotowania próbki do analizy wykonano pastylkę z bromkiem potasu wykorzystując pastylkarkę firmy SPECAC. Widma próbek ciekłych (glikolu propylenowego i węgla propylenowego) przedstawione są w zależności absorpcji od liczby falowej, a próbki stałej (mocznika) – transmitancji od liczby falowej.



Wykres 10. Widmo FT-IR mocznika.



Wykres 11. Widmo FT-IR glikolu propylenowego.



Wykres 12. Widmo FT-IR węgla propylenu.

5.8. Badanie kinetyki reakcji otrzymywania węgla propylenu z zastosowaniem spektroskopii w podczerwieni

Eksperymenty prowadzono z zastosowaniem systemu reakcyjnego ReactIR™ iC10 zaopatrzonego w sondę ATR (ang. *attenuated total reflectance*) oraz oprogramowa-

nie iC IR. Stosowana aparatura przeznaczona jest do śledzenia przebiegu reakcji chemicznej w warunkach *in situ*, która wykorzystuje spektrofotometrię w podczerwieni z transformacją Fouriera. Reakcje prowadzono w temperaturach 140, 150, 160 i 170°C z zastosowaniem aparatury przedstawionej na rysunku 24 z tą różnicą, że reaktor zaopatrzony był dodatkowo w sondę ATR.

5.9. Wyznaczanie gęstości i lepkości kinematycznej

Wyznaczanie gęstości oraz lepkości kinematycznej przeprowadzono w Grupie Badawczej Chemia Specjalistyczna Łukasiewicz – ICSO "Błachownia" przy użyciu wiskozymetru Stabingera SVM 3001 (Anton Paar). Pomiarów dokonywano w zakresie temperatur 25-130°C.

6. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

6.1. Synteza węglanu propylenu

6.1.1. Dobór katalizatora

Badania nad otrzymywaniem węglanu propylenu z mocznika i PG rozpoczęto od doboru katalizatora. W tym celu zastosowano katalizatory cynkowe (octan cynku, tlenek cynku, zasadowy węglan cynku, chlorek cynku, węglan cynku, siarczan(VI) cynku), magnezowe (tlenek magnezu, zasadowy węglan magnezu), wapniowe (tlenek wapnia, węglan wapnia, E-900) cynowe (FASCAT 2001, 4100, 4203, 8201) i glinokrzemianowe (K 5, KSF-O, TONSIL 570 FF). W badaniach wykorzystano również zsyntezowane katalizatory krzemionkowe ($\text{ZnO}:\text{SiO}_2$ 4:1, $\text{ZnO}:\text{SiO}_2$ zol-żel 4:1, $\text{MgO}:\text{SiO}_2$ 4:1, $\text{MgO}:\text{SiO}_2$ zol-żel 4:1, $\text{MgO}:\text{SiO}_2$ zol-żel 1:1, Ca_2SiO_4). Stosowane katalizatory cynkowe były homogeniczne (wyjątek stanowi ZnSO_4 , który nie rozpuścił się całkowicie w mieszaninie reakcyjnej), natomiast pozostałe badane katalizatory były heterogeniczne. Syntezy prowadzono w skali 250 mL w temperaturze 150°C przez 4 h, a początkowy stosunek molowy PG:mocznik wynosił 1:1. Ilość katalizatora użyta do każdej próby wynosiła 1,4% mas. względem masy wsadu substratów, która wynosiła 88 g. W tabeli 3 przedstawiono wyniki badań nad doбором katalizatora do syntezy węglanu propylenu z mocznika i PG.

Najwyższe wydajności reakcji ($>70\%$) uzyskano, stosując jako katalizator $((\text{ZnCO}_3)_2 \times (\text{Zn}(\text{OH})_2)_3$ (79%), ZnO (77%), MgO (71%), $4\text{Mg}(\text{CO}_3) \times \text{Mg}(\text{OH})_2$ (71%) lub ZnCO_3 (71%). Wśród zsyntezowanych katalizatorów krzemionkowych, najlepszym okazał się $\text{MgO}:\text{SiO}_2$ zol-żel 4:1 (66%).

Najbardziej aktywnym i selektywnym okazał się $(\text{ZnCO}_3)_2 \times (\text{Zn}(\text{OH})_2)_3$. Stosując zasadowy węglan cynku wydajność węglanu propylenu wyniosła 79%, natomiast 4-MOD tylko 5%. Podobnie, jak w przypadku pozostałych katalizatorów cynkowych, 5-MOD w obecności $(\text{ZnCO}_3)_2 \times (\text{Zn}(\text{OH})_2)_3$ nie powstaje.

ZnO oraz cynkowe sole słabych kwasów $((\text{ZnCO}_3)_2 \times (\text{Zn}(\text{OH})_2)_3$, ZnCO_3 , $\text{Zn}(\text{OAc})_2$) pozwalały na uzyskanie wyższej wydajności węglanu propylenu (69-79%) niż cynkowe sole mocnych kwasów (ZnSO_4 – 66%; ZnCl_2 – 57%). Im bardziej kwasowy charakter katalizatorów, tym niższa wydajność węglanu propylenu, co potwierdzają doniesienia naukowe [65,98]. Katalizatory cynkowe charakteryzowały się dość wysoką selektywnością, bowiem wydajność ubocznie powstającego 4-MOD nie przekroczyła 10%.

W reakcjach z udziałem MgO i $4\text{MgCO}_3 \times \text{Mg}(\text{OH})_2$ wydajności 4-MOD wyniosły ponad 10%. Silnie zasadowe miejsca aktywne katalizatora mają tendencję do eliminacji

wody i tworzenia 4-MOD i 5-MOD [65]. Pod tym względem lepsze właściwości katalityczne posiadają katalizatory cynkowe oraz MgO:SiO₂ zol-żel 4:1. Dla tego ostatniego, wydajność syntezy 4-MOD wyniosła 5%.

Tabela 3. Wydajności syntezy węglanu propylenu i produktów ubocznych (badania przesiewowe katalizatorów).

Temperatura = 150°C; czas = 4 h; stosunek molowy PG:mocznik = 1:1; ilość katalizatora = 1,4% mas. względem wsadu substratów; masa substratów = 88 g.

Katalizator	Wydajność [%]		
	PC	5-MOD	4-MOD
Brak	26	0	1
Katalizatory cynkowe			
ZnO	77	0	7
(ZnCO ₃) ₂ ×(Zn(OH) ₂) ₃	79	0	5
ZnCO ₃	71	0	8
Zn(OAc) ₂	69	0	6
ZnCl ₂	57	0	10
ZnSO ₄	66	0	9
Katalizatory magnezowe			
MgO	71	0	12
4MgCO ₃ ×Mg(OH) ₂	71	0	13
Katalizatory wapniowe			
CaO	58	2	2
CaCO ₃	30	1	6
E-900	54	3	4
Katalizatory cynowe			
FASCAT 2001	58	0	4
FASCAT 4100	62	0	3
FASCAT 4203	59	0	4
FASCAT 8201	42	8	1
Katalizatory glinokrzemianowe			
K 5	38	0	3
KSF-O	36	0	2
TONSIL 570 FF	52	0	4
Katalizatory krzemionkowe			
ZnO-SiO ₂ 4:1	33	5	1
ZnO-SiO ₂ zol-żel 4:1	50	2	1
MgO-SiO ₂ 4:1	36	5	1
MgO-SiO ₂ zol-żel 4:1	68	1	5
MgO:SiO ₂ zol-żel 1:1	35	0	1
Ca ₂ SiO ₄	30	0	1

Stosując pozostałe katalizatory, uzyskano niższe wydajności reakcji. Użycie tlenu wapnia oraz węglanu wapnia pozwoliło na uzyskanie wydajności wynoszącej kolejno 58 i 30%. Jako katalizator syntezy węglanu propylenu wykorzystano również wyprażone w temperaturze 900°C skorupki kurzych jaj (oznaczone jako E-900). Skorupki kurzych jaj stanowią łatwo dostępny surowiec do syntezy katalizatora. Niespełna 40% masy skorupki stanowi wapń [161], głównie w postaci CaCO₃ [162], który podczas kal-

cynacji rozkłada się do CaO i CO₂. W literaturze naukowej opisano zastosowanie wyprazonych skorupki jako katalizator w produkcji biodiesla, węgla dimetylu, czy związków biologicznie aktywnych [162]. Wydajność reakcji syntezy węgla propylenu z zastosowaniem E-900 była nieznacznie niższa niż w przypadku zastosowania CaO i wyniosła 54%.

Organiczne związki cyny były mniej aktywne niż katalizatory cynkowe i magnezowe. Wydajność syntezy PC katalizowanej przez FASCAT 2001, FASCAT 4100 i FASCAT 4203 wyniosła 58-62%. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że stopień utlenienia cyny (+2 w przypadku FASCAT 2001, +4 w przypadku pozostałych) nie miał wpływu na właściwości katalityczne tych związków w badanej reakcji. Co interesujące, w przypadku zastosowania katalizatora FASCAT 8201, mającego dłuższe (n-oktylowe) podstawniki alkilowe, wydajność reakcji (42%) była dużo niższa niż w przypadku pozostałych użytych do badań katalizatorów cynoorganicznych. Dla porównania, zastosowanie analogicznego katalizatora o krótszych łańcuchach alkilowych, tlenku dibutylocyny(IV) (FASCAT 4203), pozwoliło uzyskać wydajność reakcji 59%. Wyniki te mogą świadczyć o tym, że większe podstawniki utrudniają utworzenie kompleksu cyny z HNCO, co uniemożliwia szybki postęp reakcji zgodnie z mechanizmem przedstawionym na rysunku 17 (p. 2.5.). Związki cyny nie katalizowały dobrze również reakcji ubocznej syntezy 4-MOD. Wydajność syntezy 4-MOD nie przekraczała 4%. Z kolei zastosowanie katalizatora FASCAT 8201 pozwoliło na uzyskanie najwyższej uzyskanej podczas badań wydajności 5-MOD (8%).

Katalizatory glinokrzemianowe, mające centra kwasowe Lewisa (K 5) i Brønsteda (KSF-O), okazały się mało aktywnymi katalizatorami w badanej reakcji. Wydajności syntezy PC z ich zastosowaniem wyniosły odpowiednio 38 i 36%. Wyniki te pokazują, że kwasowe właściwości katalizatorów są wysoce niepożądane i sprawiają, że wydajność reakcji syntezy PC jest niska. Zastosowany jako katalizator TONSIL 570 FF posiadał lepsze właściwości katalityczne niż K 5 i KSF-O. Wydajność syntezy PC z jego udziałem wyniosła 52%. Podobnie, jak w przypadku katalizatorów cynoorganicznych, zastosowanie użytych materiałów glinokrzemianowych w reakcji nie powodowało uzyskanie wysokich wydajności syntezy 4-MOD, natomiast 5-MOD w mieszaninach poreakcyjnych nie został zidentyfikowany.

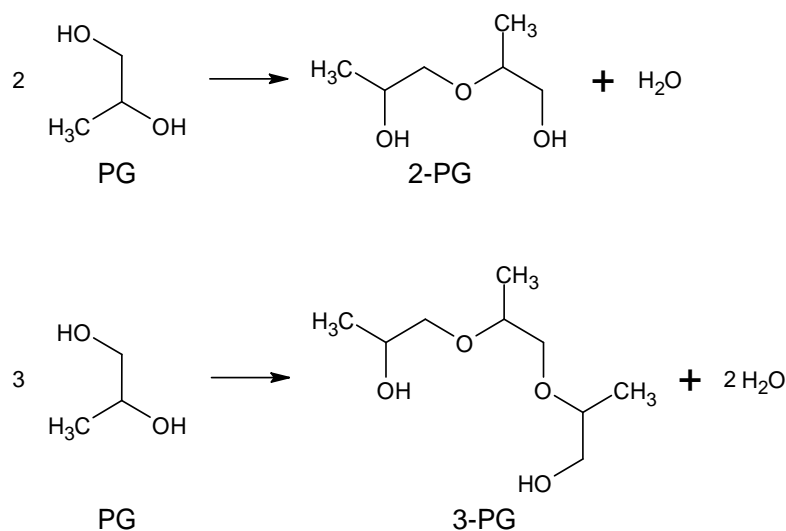
Spośród zsyntezowanych katalizatorów krzemionkowych najlepsze właściwości katalityczne posiadał MgO:SiO₂ zol-żel 4:1. Stosując MgO:SiO₂ zol-żel 4:1 jako katalizator, uzyskano wydajność reakcji wynoszącą 68%. Użycie katalizatora otrzymanego me-

tołą zol-żel zawierającego mniejszą ilość magnezu skutkowało uzyskaniem niższej wydajności reakcji. W obecności MgO:SiO₂ zol-żel 1:1 wydajność wyniosła 35%. Wyniki te potwierdzają, że katalizatory o mniej kwasowym charakterze są bardziej aktywnymi w syntezie PC metodą alkoholizy mocznika. Znaczący wpływ na właściwości katalityczne materiałów ma również sposób preparatyki katalizatorów. Katalizator MgO:SiO₂ 4:1, posiadający ten sam stosunek molowy Mg:Si co MgO:SiO₂ zol-żel 4:1, posiadał dużo gorsze właściwości katalityczne w badanej reakcji. W obecności MgO:SiO₂ 4:1 wydajność syntezy PC wyniosła jedynie 36%. Zsyntezowane katalizatory krzemionkowe zawierające w swojej budowie magnez pozwalały na uzyskanie niższych wydajności syntezy 4-MOD i 5-MOD niż omówione wcześniej katalizatory magnezowe (MgO i 4MgCO₃×Mg(OH)₂), bowiem wydajności syntezy metylooksazolidynonów nie przekraczały łącznie 6%.

Sposób preparatyki katalizatorów ZnO-SiO₂ 4:1 oraz ZnO-SiO₂ zol-żel 4:1 miał taki sam wpływ na ich właściwości katalityczne jak w przypadku MgO-SiO₂ 4:1 i MgO-SiO₂ zol-żel 4:1. Wydajności reakcji uzyskane w obecności ZnO-SiO₂ 4:1 oraz ZnO-SiO₂ zol-żel 4:1 wyniosły kolejno 33 oraz 50% i były one niższe od analogicznych katalizatorów krzemionkowych zawierających w swojej budowie magnez. Z kolei stosując jako katalizator Ca₂SiO₄ uzyskano najniższą wydajność reakcji syntezy PC (30%). Katalizatory ZnO-SiO₂ 4:1, ZnO-SiO₂ zol-żel 4:1 i Ca₂SiO₄ ograniczały natomiast powstawanie 4-MOD i 5-MOD w podobnym stopniu jak katalizatory MgO:SiO₂.

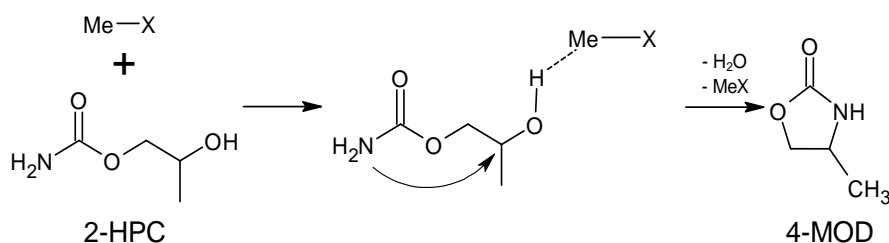
Wykazano, że rozwinięcie powierzchni właściwej oraz całkowita objętość porów heterogenicznych katalizatorów (p. 5.4., tabela 2) nie miała wpływu na uzyskiwane wydajności reakcji. Katalizatory o najwyższych wartościach S_{BET} i V_T (TONSIL 570 FF, ZnO-SiO₂ 4:1, ZnO-SiO₂ zol-żel 4:1, MgO-SiO₂ 4:1 i MgO-SiO₂ zol-żel 1:1) pozwalały na uzyskanie zdecydowanie niższych wydajności PC niż MgO, 4MgCO₃×Mg(OH)₂ czy MgO-SiO₂ zol-żel 4:1.

Na komentarz zasługuje również omówienie powstawania związków chemicznych zidentyfikowanych w mieszaninach poreakcyjnych. Różne izomery glikolu dipropylenowego (2-PG) oraz glikolu tripropylenowego (3-PG) powstają w wyniku oligomeryzacji PG (rysunek 26).



Rysunek 26. Schematy reakcji ubocznych powstawania glikolu dipropylenowego i glikolu tripropylenowego.

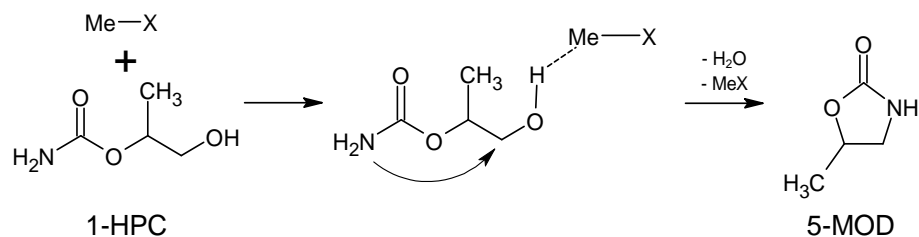
Karbaminian 2-hydroksy-1-propylu (2-HPC) jest produktem pośrednim syntezy węglanu propyleny (p. 2.5., rysunek 17). Ulega on cyklizacji z eliminacją cząsteczki amoniaku, w wyniku której powstaje PC. Cyklizacja 2-HPC może również przebiegać z eliminacją cząsteczki H₂O, w wyniku której powstaje produkt uboczny – 4-MOD. Schemat reakcji powstawania 4-MOD przedstawiono na rysunku 27.



Rysunek 27. Schemat reakcji ubocznej powstawania 4-metylo-1,3-oksazolidyn-2-onu [64].

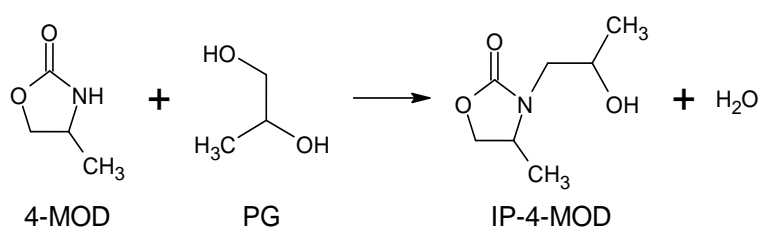
W analogiczny sposób powstaje 5-metylo-1,3-oksazolidyn-2-on. Produktem przejściowym reakcji jest karbaminian 1-hydroksy-2-propylu (1-HPC). Schemat reakcji syntezy 5-MOD przedstawia rysunek 28.

Najwyższe wydajności syntezy 4-MOD (>10% mas.) uzyskano w obecności katalizatorów magnezowych, które posiadają bardziej zasadowy charakter niż katalizatory cynkowe. Jest to zgodne z wynikami uzyskanymi przez Li i wsp. [65].



Rysunek 28. Schemat reakcji ubocznej powstawania 5-metylo-1,3-oksazolidyn-2-onu.

N-(2-hydroksypropylo)-4-metylo-1,3-oksazolidyn-2-on (IP-4-MOD) powstaje natomiast w wyniku reakcji PG z 4-MOD zgodnie ze schematem przedstawionym poniżej.



Rysunek 29. Schemat reakcji ubocznej powstawania N-(2-hydroksypropylo)-4-metylo-1,3-oksazolidyn-2-onu.

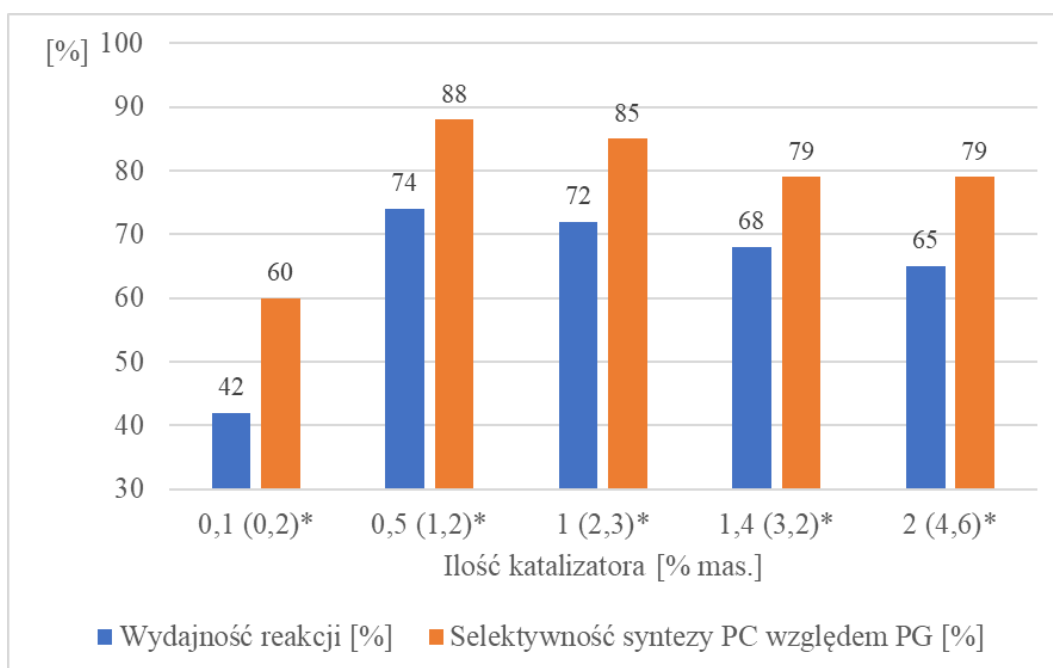
IP-4-MOD został zidentyfikowany w mieszaninach poreakcyjnych otrzymanych w obecności MgO i $4\text{Mg}(\text{CO}_3)_2 \times \text{Mg}(\text{OH})_2$. Powstanie IP-4-MOD mogło być spowodowane zarówno charakterem zasadowym katalizatorów (przyspieszających tę reakcję uboczną), jak również większą zawartością 4-MOD w mieszaninach poreakcyjnych.

Przeprowadzone badania wykazały, że w zastosowanych parametrach reakcji najlepszymi katalizatorami okazały się ZnO i $(\text{ZnCO}_3)_2 \times (\text{Zn}(\text{OH})_2)_3$. Wydajności reakcji katalizowanych przez oba wymienione związki cynku wyniosły ponad 75%. Jednakże ich wadą jest fakt, że roztwarzały się one całkowicie w mieszaninie reakcyjnej, co mocno utrudnia ich nawrót. Katalizatory magnezowe okazały się heterogeniczne. Ma to związek z mniejszą rozpuszczalnością kompleksu aktywnego, który powstaje w wyniku reakcji wyjściowych związków magnezu z NH_3 i HNCO [163]. $\text{MgO}:\text{SiO}_2$ zol-żel 4:1 okazał się najlepszym spośród zsyntezowanych katalizatorów krzemionkowych. Zastosowanie prekursora krzemowego może przynieść korzyść w postaci zmniejszenia wypłukiwania magnezu poprzez immobilizację centrum aktywnego katalizatora. Z tego względu wybrano $\text{MgO}:\text{SiO}_2$ zol-żel 4:1 jako katalizator do dalszych badań nad syntezą węglanu propylenu.

6.1.2. Wpływ parametrów na przebieg syntezy węglanu propylenu

6.1.2.1. Wpływ ilości katalizatora

Do badań nad wpływem ilości katalizatora do syntezy węglanu propylenu zastosowano MgO:SiO₂ zol-żel 4:1 w ilości 0,1; 0,5; 1; 1,4 i 2% mas. względem masy wsadu surowców. Syntezy prowadzono przez 4 godziny w temperaturze 150°C. Początkowy stosunek molowy PG:mocznik wynosił 1:1. Wykres 13 przedstawia uzyskane wydajności reakcji syntezy PC.



Wykres 13. Wpływ ilości katalizatora MgO:SiO₂ zol-żel 4:1 na wydajność reakcji i selektywność syntezy PC względem PG.

Temperatura = 150°C; czas = 4 h; stosunek molowy PG:mocznik = 1:1; masa substratów = 88 g; * wartości w nawiasach odpowiadają ilości katalizatora w stosunku do masy mocznika we wsadzie.

Używając MgO:SiO₂ zol-żel 4:1 jako katalizator w ilości 0,5% w stosunku do wsadu surowców (co odpowiada 1,2% mas. względem początkowej masy mocznika), uzyskano najwyższą wydajność i selektywność syntezy PC (kolejno 74 i 88%). Stosując mniejszą ilość katalizatora (0,1% mas.), szybkość reakcji była niska, co spowodowało uzyskanie jedynie 42-procentowej wydajności reakcji. Większa ilość katalizatora nie wpłynęła na poprawę wskaźników technologicznych w zastosowanych warunkach syntezy.

6.1.2.2. Wpływ stosunku molowego substratów

Przeprowadzono badania nad wpływem stosunku molowego substratów na przebieg reakcji otrzymywania węglanu propylenu. Syntezy prowadzono przez 4 h w 150°C. Początkowy stosunek molowy PG:mocznik wynosił 1-4:1. Tabela 4 przedstawia uzyskane wydajności reakcji PC oraz ubocznie powstających 5-MOD i 4-MOD.

Tabela 4. Wpływ stosunku molowego substratów na wydajność reakcji syntezy PC i produktów ubocznych.

Temperatura = 150°C; czas = 4 h; masa substratów = 88 g.

Nr	Stosunek molowy PG:mocznik	Ilość katalizatora MgO:SiO ₂ zol:żel 4:1 [%]		Wydajność reakcji [%]		
		Względem wsadu	Względem mocznika	PC	5-MOD	4-MOD
1	1:1	0,5	1,2	74	< 1	3
2	1,2:1	0,5	1,3	72	< 1	4
3	1,5:1	0,5	1,5	76	< 1	4
4	2:1	0,5	1,8	90	0	2
5	3:1	0,5	2,4	87	0	1
6	4:1	0,5	3,0	82	0	1
7	2:1	0,3	1,2	91	0	1

Stosując 0,5% mas. względem wsadu katalizatora MgO:SiO₂ zol:żel 4:1, uzyskano najwyższą wydajność i selektywność syntezy PC dla początkowego stosunku molowego PG:mocznik wynoszącego 2:1. Wydajności reakcji PC dla stosunków molowych PG:mocznik wynoszących 1:1-1,5:1 były zbliżone (72-76%). Ponadto, stosując mniejsze nadmiary PG względem mocznika, otrzymano najwyższe wydajności produktów ubocznych, natomiast nie przekraczały one 4%.

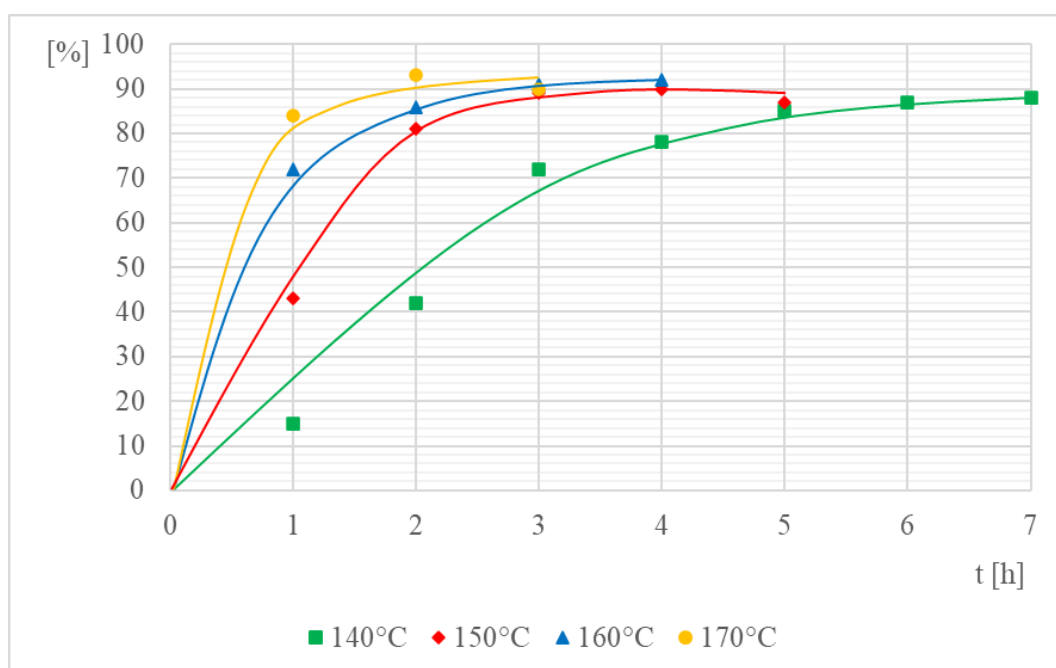
Zwiększenie nadmiaru PG względem mocznika zmniejszało wydajność reakcji względem ubocznie powstających cyklicznych karbaminianów. Stosując co najmniej 2-krotny nadmiar PG względem mocznika w mieszaninach poreakcyjnych nie zidentyfikowano 5-MOD, natomiast wydajność reakcji względem 4-MOD nie przekraczała 2%.

Wraz ze wzrostem nadmiaru PG w stosunku do mocznika zmieniał się początkowy udział katalizatora względem mocznika. Dla stosunku molowego substratów 1:1 zawartość katalizatora wynosiła 1,2% mas. względem początkowej zawartości mocznika we wsadzie, natomiast w przypadku 4-krotnego nadmiaru PG wartość ta wyniosła 3,0% mas. Badania nad wpływem ilości katalizatora (p. 6.1.2.1.) wykazały, że zwiększanie jego ilości powyżej 1,2% mas. względem masy mocznika we wsadzie nie poprawiało wydajności reakcji syntezy PC. Eksperymenty opisane w p. 6.1.2.1. wykonane zostały przy

stosunku molowym substratów 1:1. Dowiedziono, że w przypadku przeprowadzenia reakcji z zastosowaniem 2-krotnego nadmiaru PG, obniżenie ilości katalizatora z 1,8 do 1,2% mas. w stosunku do masy mocznika we wsadzie również nie spowodowało zmniejszenia wydajności reakcji (wyniosły one kolejno 90 i 91% – tabela 4, nr 4 i 7). Z tego powodu w badaniach opisanych poniżej syntezę PC prowadzono z zastosowaniem 2-krotnego nadmiaru PG względem mocznika w obecności katalizatora MgO:SiO₂ zol-żel 4:1 w ilości 1,2% mas. w stosunku do masy mocznika we wsadzie.

6.1.2.3. Wpływ czasu i temperatury reakcji

W celu zbadania wpływu czasu i temperatury reakcji na przebieg procesu otrzymywania PC, reakcję prowadzono w temperaturze 140, 150, 160 i 170°C przez maksymalnie 7 h. Wykres 14 przedstawia wydajności reakcji otrzymywania PC w zależności od temperatury i czasu trwania syntezy.



Wykres 14. Wpływ czasu i temperatury reakcji na wydajność reakcji syntezy PC.

Stosunek molowy PG:mocznik = 2:1; ilość MgO:SiO₂ zol-żel 4:1 = 1,2% mas. w stosunku do masy mocznika we wsadzie; masa substratów = 88 g.

Wyniki badań wykazały, że obniżanie temperatury reakcji powodowało uzyskiwanie niższych wydajności reakcji. Najwyższą wydajność reakcji uzyskano, prowadząc reakcję w 170°C przez 2 h (93%). Prowadząc syntezę przez 4 h w 160°C, uzyskano

92-procentową wydajność reakcji, a w przypadku procesu realizowanego w 150°C wydajność wyniosła 90%. Synteza węglanu propylenu prowadzona w 140°C przebiegała zdecydowanie wolniej i dopiero po 7 h wydajność wyniosła maksymalną wartość 88%. Nadmierne wydłużenie procesu powodowało natomiast obniżanie wydajności reakcji, co można przypisać ubocznemu procesowi rozkładu węglanu propylenu do PG i CO₂ [164].

6.1.3. Badania nad kinetyką syntezy węglanu propylenu

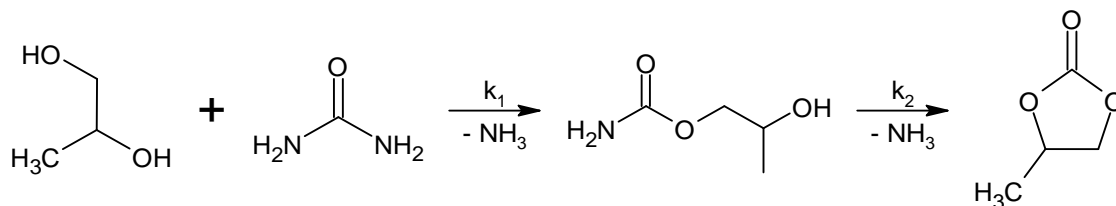
6.1.3.1. Informacje wstępne

Istotnym dla projektowania procesowego jest dobór odpowiedniego modelu kinetycznego badanej reakcji. Z tego powodu przeprowadzono badania nad kinetyką syntezy węglanu propylenu z glikolu propylenowego i mocznika. Obecnie brakuje doniesień naukowych na ten temat. Jak wspomniano w p. 2.5., Wang [108] wyznaczył równanie kinetyczne syntezy PC, jednakże w przyjętym modelu nie uwzględniono produktu pośredniego, którym jest karbaminian 2-hydroksypropylu. W niniejszym paragrafie podjęto próbę doboru modelu kinetycznego uwzględniającego 2-HPC.

Eksperymenty prowadzono z zastosowaniem systemu reakcyjnego ReactIR™ iC10 zaopatrzonego w sondę ATR oraz oprogramowanie iC IR. Stosowana aparatura przeznaczona jest do śledzenia przebiegu reakcji chemicznej w warunkach *in situ*, która wykorzystuje spektrofotometrię w podczerwieni z transformacją Fouriera.

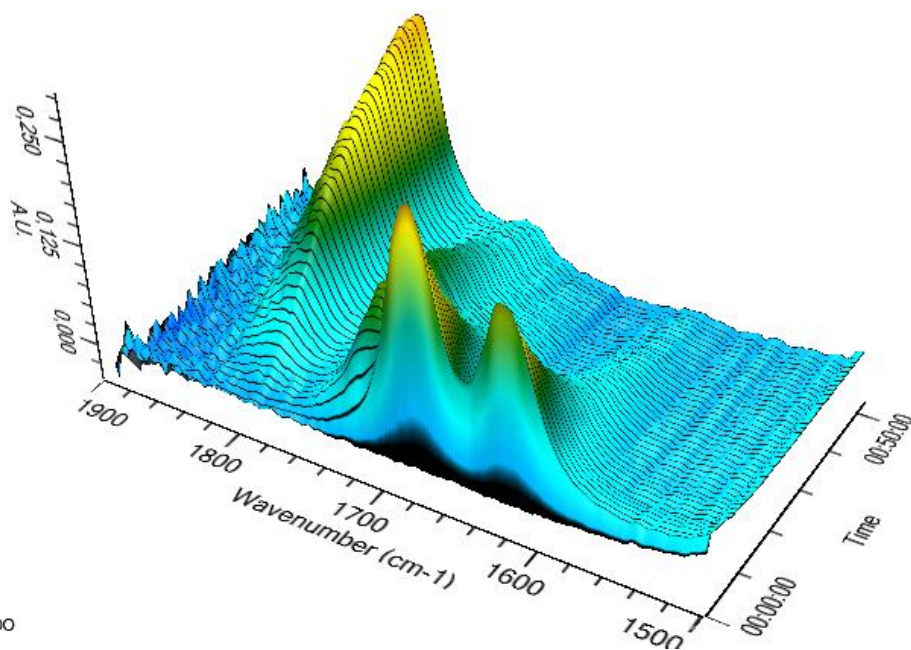
Badania nad kinetyką syntezy PC prowadzono w zakresie temperatur 140-170°C z zastosowaniem 0,3% mas. katalizatora MgO:SiO₂ zol-żel 4:1 w stosunku do masy wsadu (jak w przypadku próby nr 7, tabela 4). Ze względu na fakt, że podczas syntezy węglanu propylenu metodą alkoholizy mocznika wydziela się amoniak (co powoduje, że masa i objętość mieszaniny reakcyjnej w trakcie procesu maleją), badania nad kinetyką procesu prowadzono z dużym nadmiarem PG w stosunku do mocznika (zastosowano stosunek molowy PG:mocznik wynoszący 10:1). Dzięki temu objętość mieszaniny reakcyjnej w trakcie syntezy jest w przybliżeniu stała. W modelu kinetycznym syntezy PC przyjęto, że zachodzą przemiany chemiczne przedstawione na rysunku 30: reakcja syntezy 2-HPC z PG i mocznika oraz cyklizacja 2-HPC do PC z eliminacją cząsteczki amoniaku. Przyjęta koncepcja wiąże się z zidentyfikowanymi w mieszaninach poreakcyjnych związkami chemicznymi, których powstawanie opisano w p. 6.1.1. Ze względu na duży nadmiar PG względem mocznika (który pozwalał na bardziej selektywne przereagowanie

mocznika do PC) w założonym modelu kinetycznym nie uwzględniono powstawania 4-MOD i 5-MOD.



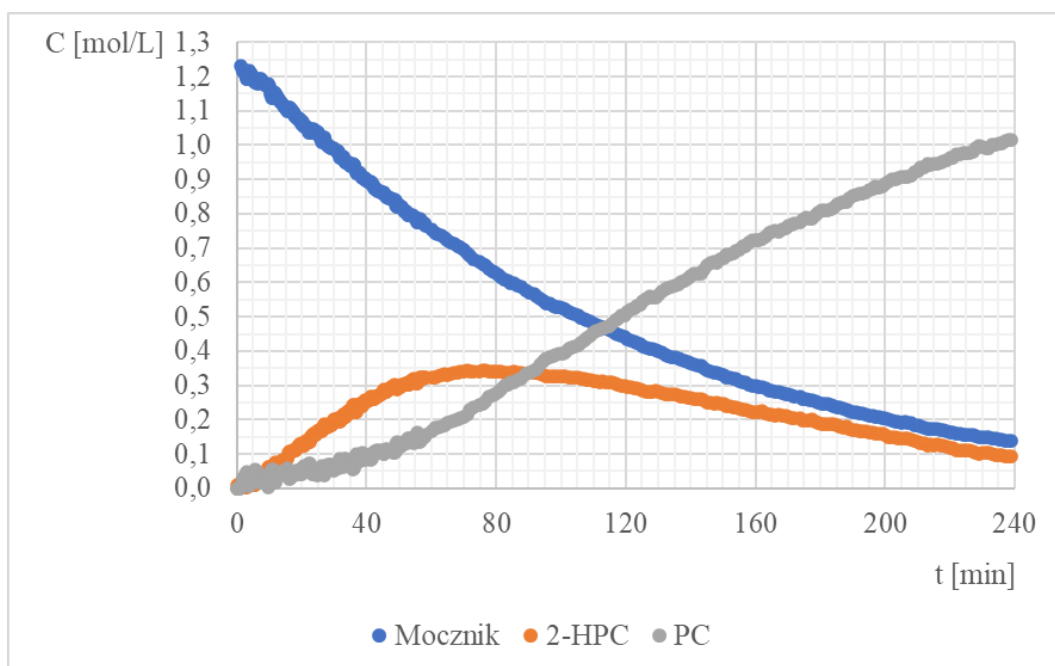
Rysunek 30. Przemiany chemiczne zachodzące w założonym modelu kinetycznym syntezy PC.

Na wykresie 15 przedstawiono zmiany absorpcji w czasie dla kluczowego zakresu liczby falowej ($1800\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$) podczas syntezy prowadzonej w 170°C . Piki 1620 i 1677 cm^{-1} są pasmami pochodzącymi od mocznika, pik 1724 cm^{-1} odpowiada 2-HPC, a pasmo 1794 cm^{-1} PC. Na podstawie zmierzonych absorpcji dla czystych substratów (mocznika i PG) oraz produktu głównego (PC) potwierdzono pasma charakterystyczne dla danej substancji (p. 5.7., wykresy 10-12). Ze względu na interferowanie pików 1677 i 1724 cm^{-1} przyjęto, że pasmo o długości fali 1618 cm^{-1} będzie służyło za określanie zawartości mocznika w mieszaninie reakcyjnej.

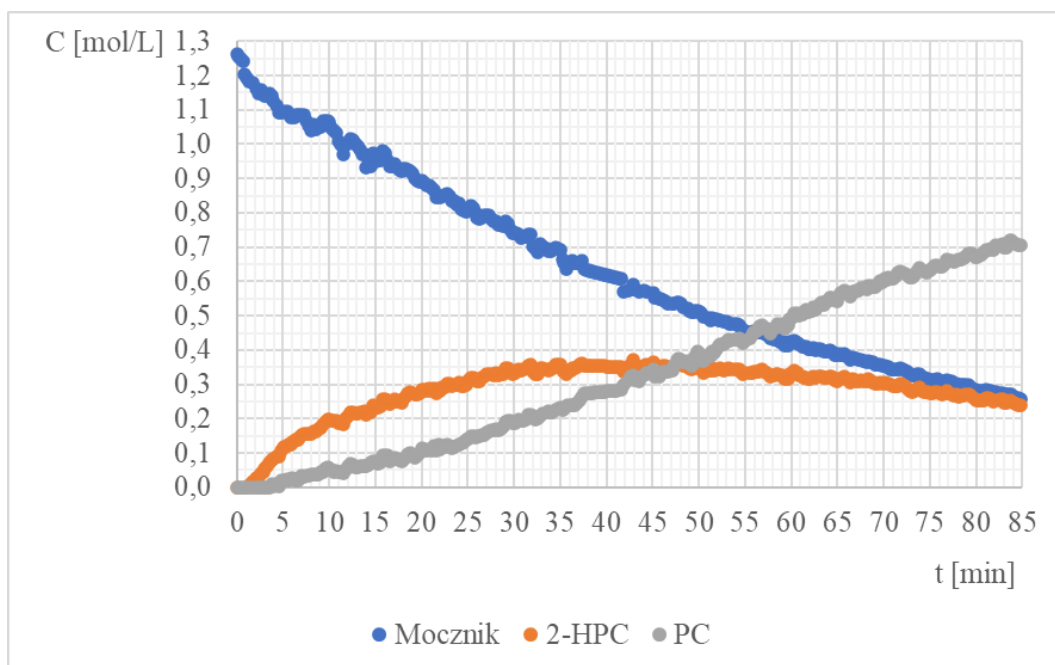


Wykres 15. Wykres zależności absorpcji od czasu i liczby falowej ($T = 170^\circ\text{C}$).

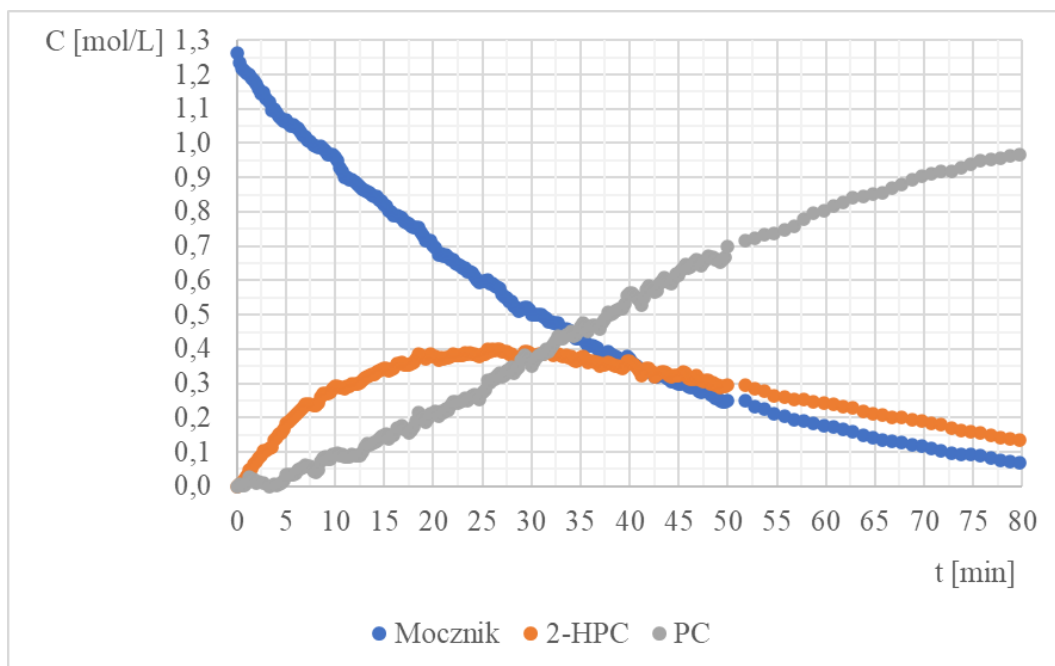
Na wykresach 16-19 przedstawiono zależność stężeń PG, 2-HPC i PC od czasu w temperaturach 140, 150, 160 i 170°C. Uzyskane wyniki potwierdzają, że podczas syntezy PC mają miejsce reakcje przedstawione na rysunku 30.



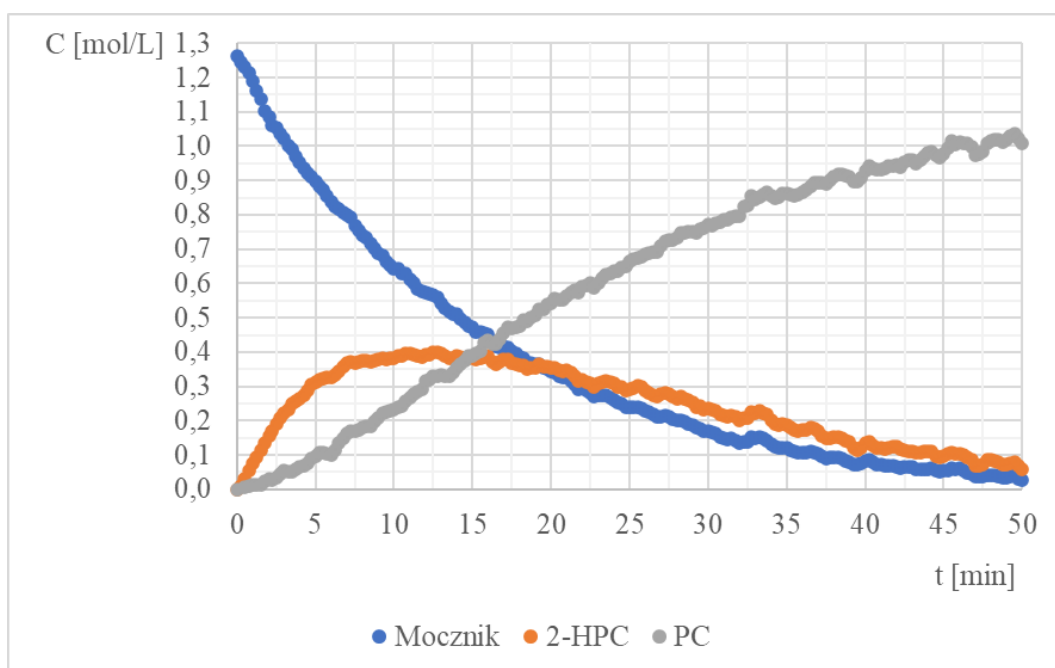
Wykres 16. Zależność stężenia reagentów od czasu ($T = 140^{\circ}\text{C}$).



Wykres 17. Zależność stężenia reagentów od czasu ($T = 150^{\circ}\text{C}$).



Wykres 18. Zależność stężenia reagentów od czasu ($T = 160^{\circ}\text{C}$).



Wykres 19. Zależność stężenia reagentów od czasu ($T = 170^{\circ}\text{C}$).

6.1.3.2. Wyznaczenie cząstkowego rzędu reakcji syntezy 2-HPC względem mocznika

Pierwszym etapem wyznaczenia modelu kinetycznego reakcji było określenie cząstkowego rzędu reakcji względem mocznika (α). Równania kinetyczne przemiany mocznika w postaci różniczkowej dla $\alpha = 1$ oraz $\alpha = 2$ przedstawiono poniżej:

$$(1) \quad r_1 = \frac{dC_m}{dt} = k_1 C_{PG}^\beta C_m = k'_1 C_m;$$

$$(2) \quad r_1 = \frac{dC_m}{dt} = k_1 C_{PG}^\beta C_m^2 = k'_1 C_m^2;$$

gdzie:

r_1 – szybkości reakcji syntezy 2-HPC z mocznika i PG [$\frac{\text{mol}}{\text{L} \times \text{min}}$];

C_m – stężenie molowe mocznika [$\frac{\text{mol}}{\text{L}}$];

t – czas [min];

k_1 – stała szybkości reakcji syntezy 2-HPC z mocznika i PG;

C_{PG} – stężenie molowe glikolu propylenowego [$\frac{\text{mol}}{\text{L}}$];

β – cząstkowy rząd reakcji syntezy 2-HPC względem PG;

k'_1 – zastępcza stała szybkości reakcji syntezy 2-HPC z mocznika i PG ($k'_1 = k_1 \times C_{PG}^\beta$, gdzie $C_{PG} \approx \text{const}$).

Powyższe równania poddano odpowiednim przekształceniom i scałkowaniu, w wyniku czego uzyskano odpowiednie zależności:

$$(3) \quad \ln C_m = -k'_1 t + \ln C_{0m};$$

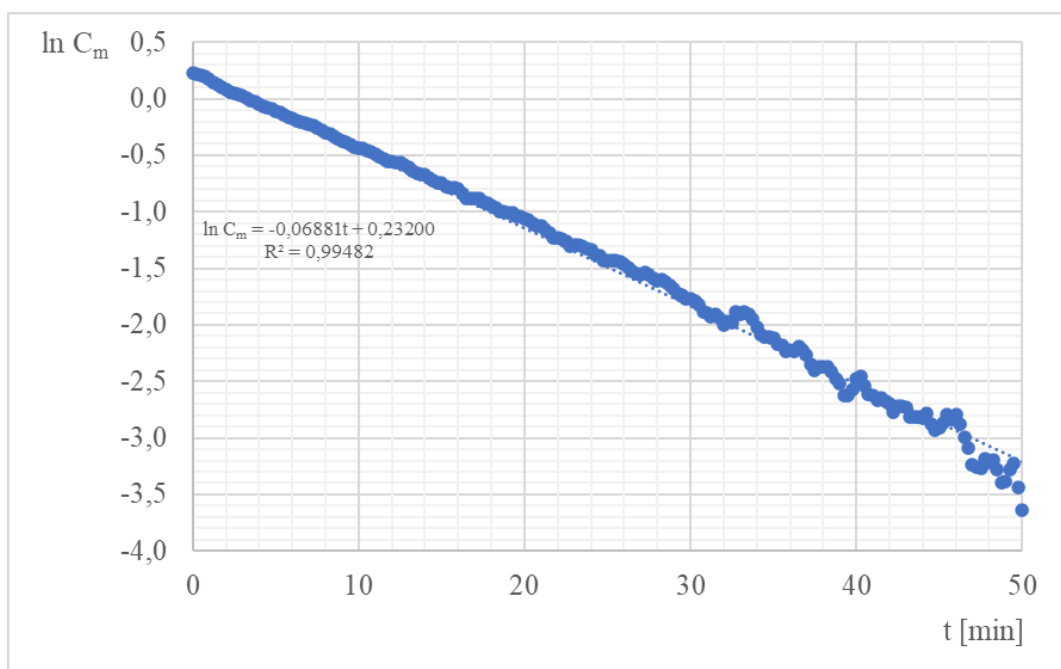
$$(4) \quad \frac{1}{C_m} = k'_1 t + \frac{1}{C_{0m}};$$

gdzie:

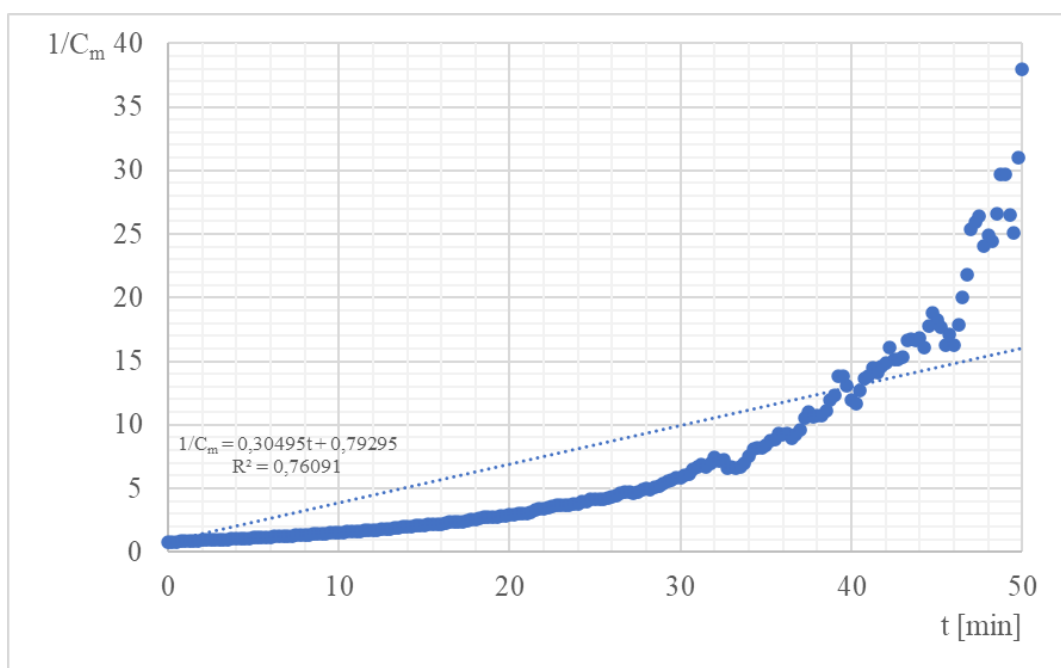
C_{0m} – początkowe stężenie molowe mocznika [$\frac{\text{mol}}{\text{L}}$].

Równania (3) i (4) są całkowitymi postaciami równań kinetycznych 1. i 2. rzędu względem mocznika. Obie zależności są funkcjami liniowymi w przypadku właściwie dobranego cząstkowego rzędu reakcji. W celu dopasowania odpowiedniej wartości α , wykonano wykresy funkcji dla równań (3) i (4) (wykresy 20 i 21) dla wyników otrzymanych w 170°C. Wykazano, że synteza 2-HPC z mocznika i PG jest reakcją 1. rzędu względem mocznika. Współczynnik determinacji (R^2) dla uzyskanego wykresu równania (3) wyniósł 0,99482, a linia trendu pokrywa się z punktami pomiarowymi, w przeciwieństwie do wykresu funkcji (4), dla którego uzyskano niską wartość R^2 (0,76091), a punkty pomiarowe nie układają się liniowo.

W celu wyznaczenia wartości k'_1 w temperaturach 140, 150, 160 oraz 170°C posłużono się metodą najmniejszych kwadratów. W funkcji liniowej $\ln C_m = -k'_1 \times t + \ln C_{0m}$ wartość $-k'_1$ stanowi współczynnik kierunkowy, natomiast $\ln C_{0m}$ wyraz wolny. Uzyskane wartości k'_1 wraz ze współczynnikami determinacji przedstawiono w tabeli 5. Dla każdej temperatury R^2 był wysoki (powyżej 0,99300), co potwierdza właściwie dobrany cząstkowy rząd reakcji syntezy 2-HPC względem mocznika.



Wykres 20. Funkcja $\ln C_m = -k'_1 t + \ln C_{0m}$ ($T = 170^\circ\text{C}$).



Wykres 21. Funkcja $\frac{1}{C_m} = k'_1 t + \frac{1}{C_{0m}}$ ($T = 170^\circ\text{C}$).

Tabela 5. Obliczone wartości k'_1 .

Temperatura [$^\circ\text{C}$]	k'_1	R^2
140	0,00894	0,99923
150	0,01826	0,99807
160	0,03240	0,99313
170	0,06881	0,99482

6.1.3.3. Wyznaczenie cząstkowego rzędu reakcji syntezy 2-HPC względem glikolu propylenowego

W następnej kolejności przeprowadzono obliczenia pozwalające na określenie cząstkowego rzędu reakcji syntezy 2-HPC względem glikolu propylenowego. Ze względu na fakt, że badania nad kinetyką procesu otrzymywania PC w warunkach *in situ* prowadzono z dużym nadmiarem PG (p. 6.1.3.1.), uzyskane wyniki nie pozwalają na wyznaczenie β . W celu ustalenia wartości β wykonano syntezę PC z zastosowaniem stosunku molowego PG:mocznik wynoszącego 2:1 i użyciem 1,2% mas. katalizatora MgO:SiO₂ zol-żel 4:1 względem wsadu mocznika. Badania prowadzono w temperaturach 140, 150, 160 i 170°C przez 1-6 h.

Dla obliczeń technologicznych wygodniejszą do operowania wielkością od stężenia molowego jest stopień przemiany reagentów (ζ), który wyraża się następującym wzorem [165]:

$$(5) \quad \zeta_i = \frac{|n_i - n_{oi}|}{F_{on}}$$

gdzie:

n_i – ilość cząsteczek substancji i w mieszaninie reakcyjnej [mol];

n_{oi} – początkowa ilość cząsteczek substancji i w mieszaninie reakcyjnej [mol];

F_{on} – początkowa ilość cząsteczek wszystkich reagentów [mol].

Aby wyznaczyć zależność ζ_{PG} od czasu dla $\beta=0$ i $\beta=1$, najpierw należy rozwiązać równania różniczkowe (1). Rozwiązaniami są następujące równania:

$$(6) \quad \text{dla } \beta=0: C_m(t) = C_{om}e^{-k_1t};$$

$$(7) \quad \text{dla } \beta=1: C_m(t) = \frac{(N-1)C_{om}}{Ne^{k_1t(N-1)C_{om}-1}}.$$

C_{PG} jest związane z C_m zależnością:

$$(8) \quad C_{PG} = (N-1)C_{om} + C_m;$$

gdzie:

N – stosunek molowy PG:mocznik ($N = \frac{C_{oPG}}{C_{om}}$).

Po podstawieniu równań (6) i (7) do wyrażenia (8) uzyskuje się kolejno zależności:

$$(9) \quad \text{dla } \beta=0: C_{PG}(t) = C_{om}(N-1 + e^{-k_1t});$$

$$(10) \quad \text{dla } \beta=1: C_{PG}(t) = (N-1)C_{om}\left(\frac{1}{Ne^{k_1t(N-1)C_{om}-1}} + 1\right).$$

Przy zastosowaniu uproszczenia polegającego na założeniu, że objętość mieszaniny reakcyjnej podczas syntezy się nie zmienia, równania (9) i (10) można zapisać w następującej postaci:

$$(11) \quad \text{dla } \beta=0: n_{PG}(t) = n_{0m}(N - 1 + e^{-k_1 t});$$

$$(12) \quad \text{dla } \beta=1: n_{PG}(t) = (N - 1)n_{0m}\left(\frac{1}{Ne^{k_1 t(N-1)C_{0m-1}}} + 1\right).$$

Po podstawieniu równań (11) i (12) do wyrażenia (5) uzyskuje się kolejno:

$$(13) \quad \text{dla } \beta=0: \zeta_{PG}(t) = x_{0m}(1 - e^{-k_1 t});$$

$$(14) \quad \text{dla } \beta=1: \zeta_{PG}(t) = x_{0m}\left(1 - \frac{N-1}{Ne^{k_1 t(N-1)C_{0m-1}}}\right).$$

Równania (13) i (14) są ogólnymi wyrażeniami na stopień przemiany glikolu propylenowego w badanym procesie. Dla przyjętego początkowego stosunku molowego PG:mocznik ($N = 2$), równanie (14) przyjmuje następującą postać:

$$(15) \quad \zeta_{PG}(t) = x_{0m}\left(1 - \frac{1}{2e^{k_1 t C_{0m-1}}}\right).$$

Istotną kwestią w przyjętych dwóch modelach kinetycznych jest wielkość stałej szybkości reakcji k_1 . Jak wynika z równania (1), k_1 jest równa ilorazowi k'_1 i C_{PG}^β . W tabeli 6 przedstawiono wartości k_1 dla różnych temperatur w zależności od β . Można zauważyć, że wartości k_1 dla $\beta = 0$ są równe k'_1 (tabela 5) i o 12,7 razy większe niż k_1 dla $\beta = 1$. Ma to związek z tym, że w badaniach w warunkach *in situ* (p. 6.1.3.1.) pozwalających na wyznaczenie k'_1 dla poszczególnych temperatur, stężenie PG było w przybliżeniu stałe i wynosiło $12,7 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$.

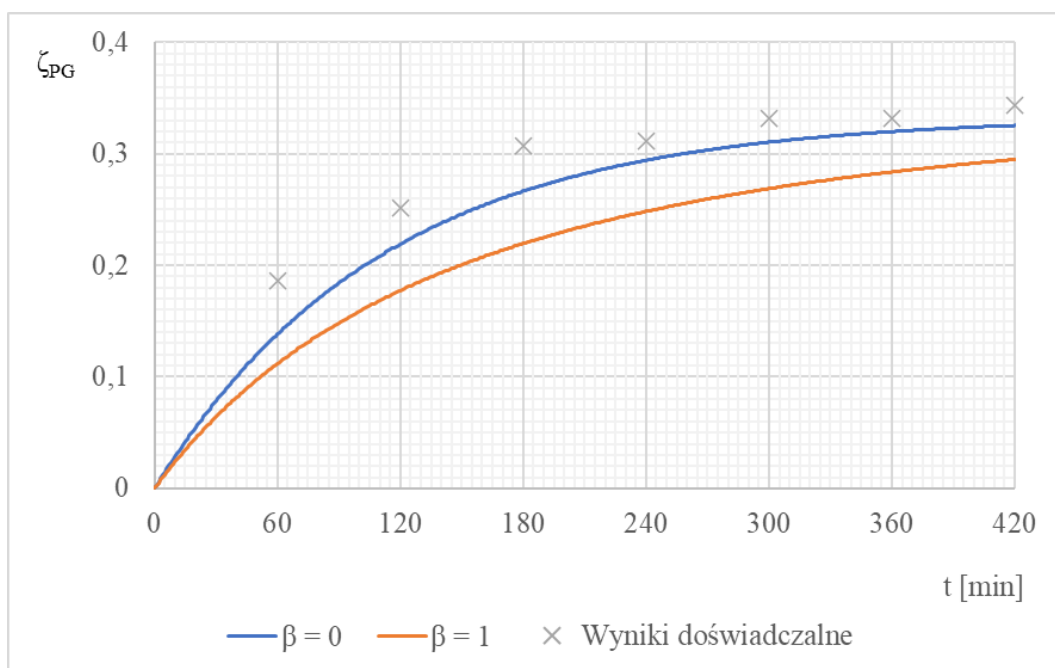
Tabela 6. Wartości stałej szybkości reakcji k_1 dla rozpatrywanych cząstkowych rzędów reakcji syntezy 2-HPC względem glikolu propylenowego.

Temperatura [°C]	$\beta = 0$	$\beta = 1$
	$\left[\frac{1}{\text{min}}\right]$	$\left[\frac{\text{L}}{\text{mol} \times \text{min}}\right]$
140	0,00894	0,00070
150	0,01826	0,00144
160	0,03240	0,00255
170	0,06881	0,00542

Na wykresach 22-25 pokazano doświadczalnie uzyskane wartości ζ_{PG} w temperaturach 140-170°C. Na wykresach zamieszczono również graficznie przedstawione równania (13) i (15) zależności ζ_{PG} od czasu i założonego cząstkowego rzędu reakcji syntezy 2-HPC względem PG. Uzyskane doświadczalne wartości ζ_{PG} w każdej temperaturze są bardziej zbliżone do krzywej odpowiadającej modelowi, w którym synteza 2-HPC z mocznika i glikolu propylenowego jest reakcją 1. rzędu względem mocznika i 0. rzędu względem PG. Nieznacznie wyższe doświadczalne ζ_{PG} względem wartości obliczeniowych mogły być spowodowane tym, że PG w warunkach reakcji mógł ulegać reakcjom

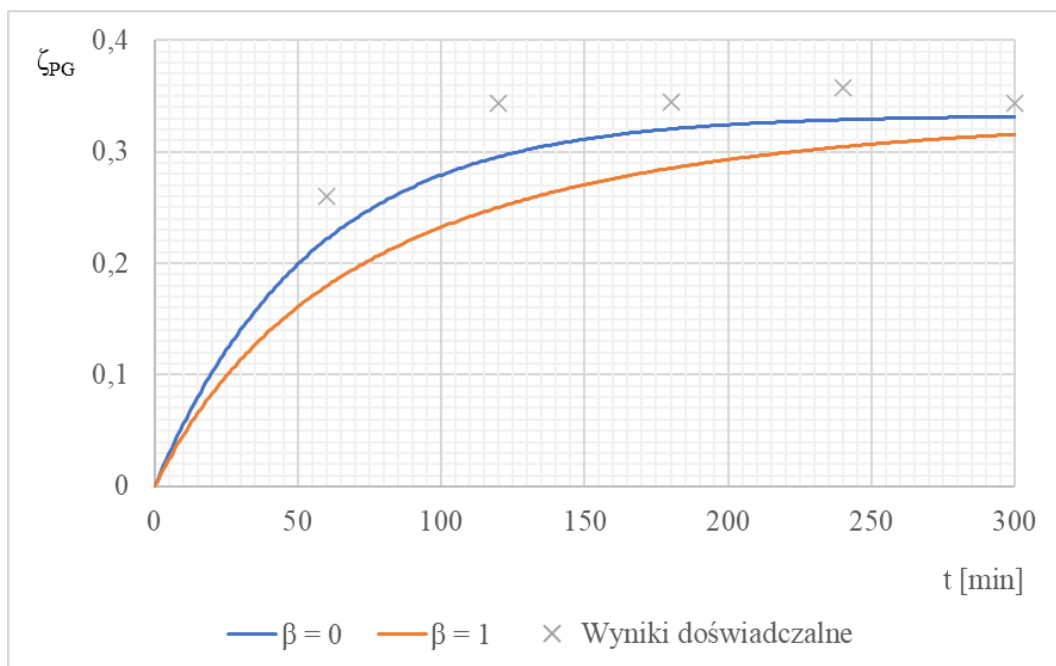
uboczną oligomeryzacją (czego nie uwzględniano podczas badań prowadzonych w warunkach *in situ*), jak również jego stratami podczas prowadzonych syntez (kropelki PG pozostające na chłodnicy zwrotnej nie były uwzględniane jako zawartość mieszaniny po reakcyjnej) oraz uproszczeniem obliczeniowym polegającym na założeniu, że objętość mieszaniny reakcyjnej nie ulega zmianie (przekształcenie równań (9) i (10) na (11) oraz (12)). Na podstawie przeprowadzonych badań przyjęto następujące równanie kinetyczne syntezy 2-HPC z mocznika i PG:

$$(16) \quad r_1 = k_1 C_m.$$



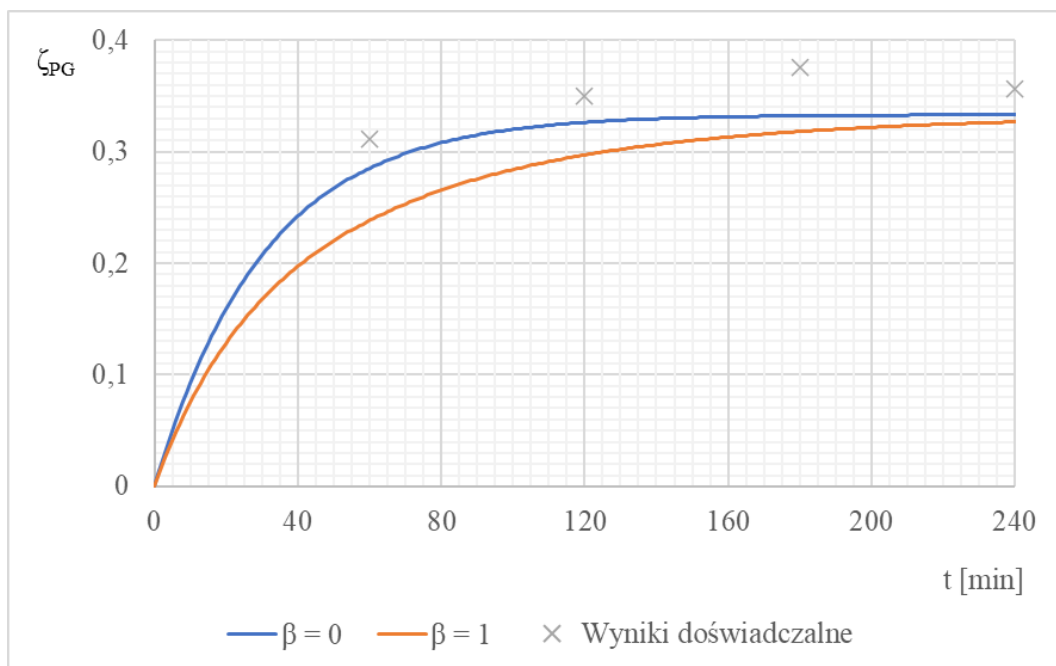
Wykres 22. Wartości doświadczalne i modelowane ζ_{PG} ($T = 140^{\circ}\text{C}$).

Stosunek molowy PG:mocznik = 2:1; ilość MgO:SiO₂ zol-żel 4:1 = 1,2% mas. w stosunku do masy mocznika we wsadzie; masa substratów = 88 g.



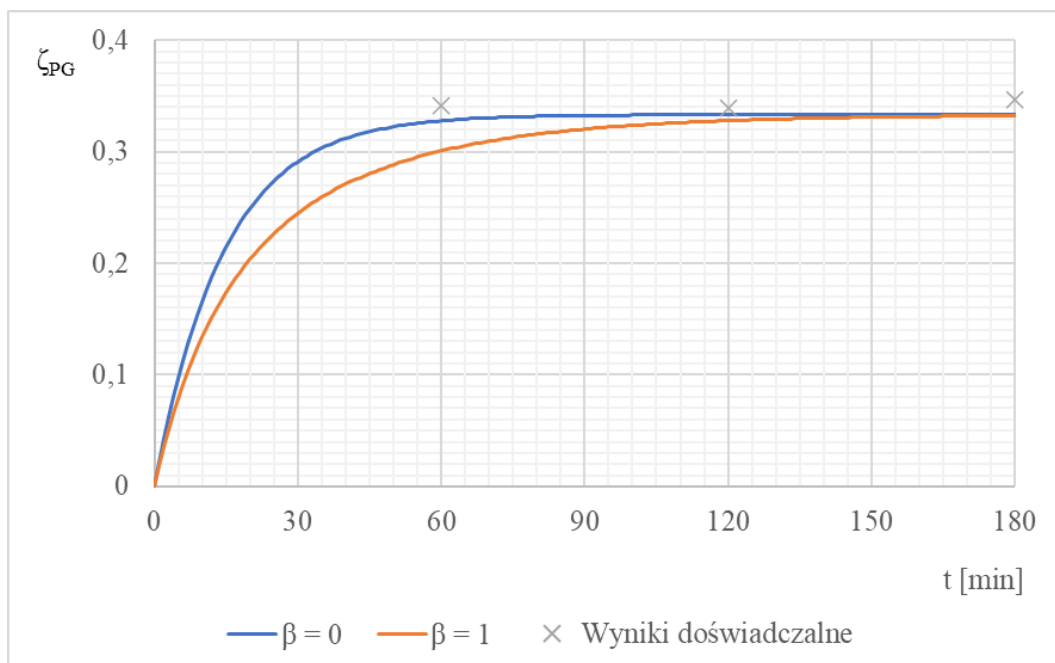
Wykres 23. Wartości doświadczone i modelowane ζ_{PG} ($T = 150^{\circ}\text{C}$).

Stosunek molowy PG:mocznik = 2:1; ilość $\text{MgO}:\text{SiO}_2$ zol-żel 4:1 = 1,2% mas. w stosunku do masy mocznika we wsadzie; masa substratów = 88 g.



Wykres 24. Wartości doświadczone i modelowane ζ_{PG} ($T = 160^{\circ}\text{C}$).

Stosunek molowy PG:mocznik = 2:1; ilość $\text{MgO}:\text{SiO}_2$ zol-żel 4:1 = 1,2% mas. w stosunku do masy mocznika we wsadzie; masa substratów = 88 g.



Wykres 25. Wartości doświadczalne i modelowane ζ_{PG} ($T = 170^{\circ}\text{C}$).

Stosunek molowy PG:mocznik = 2:1; ilość $\text{MgO}:\text{SiO}_2$ zol-żel 4:1 = 1,2% mas. w stosunku do masy mocznika we wsadzie; masa substratów = 88 g.

6.1.3.4. Wyznaczenie stałej szybkości reakcji syntezy PC z 2-HPC

Uzyskane wartości k_1 (tabela 6) pozwoliły na wyznaczenie stałej szybkości reakcji następczej k_2 . W obliczeniach przyjęto, że reakcja syntezy PC z 2-HPC jest reakcją 1. rzędu względem 2-HPC. Przy tym założeniu wyrażenia na szybkości tworzenia 2-HPC (r_2) i PC (r_3) przyjmują następującą formę:

$$(17) \quad r_2 = \frac{dC_{2\text{-HPC}}}{dt} = k_1 C_m - k_2 C_{2\text{-HPC}};$$

$$(18) \quad r_3 = \frac{dC_{\text{PC}}}{dt} = k_2 C_{2\text{-HPC}};$$

gdzie:

r_2 – szybkości tworzenia 2-HPC [$\frac{\text{mol}}{\text{L} \times \text{min}}$];

$C_{2\text{-HPC}}$ – stężenie molowe 2-HPC [$\frac{\text{mol}}{\text{L}}$];

k_2 – stała szybkości reakcji syntezy PC z 2-HPC [$\frac{1}{\text{min}}$];

r_3 – szybkości tworzenia PC [$\frac{\text{mol}}{\text{L} \times \text{min}}$];

C_{PC} – stężenie molowe węglanu propylenu [$\frac{\text{mol}}{\text{L}}$].

W celu wyprowadzenia wzorów na C_m , C_{2-HPC} i C_{PC} , rozwiązano układ równań różniczkowych złożony z zależności (6), (17) i (18). Uzyskano następujące wzory na stężenia molowe mocznika, 2-HPC i PC:

$$(19) \quad C_m(t) = C_{0m}e^{-k_1t};$$

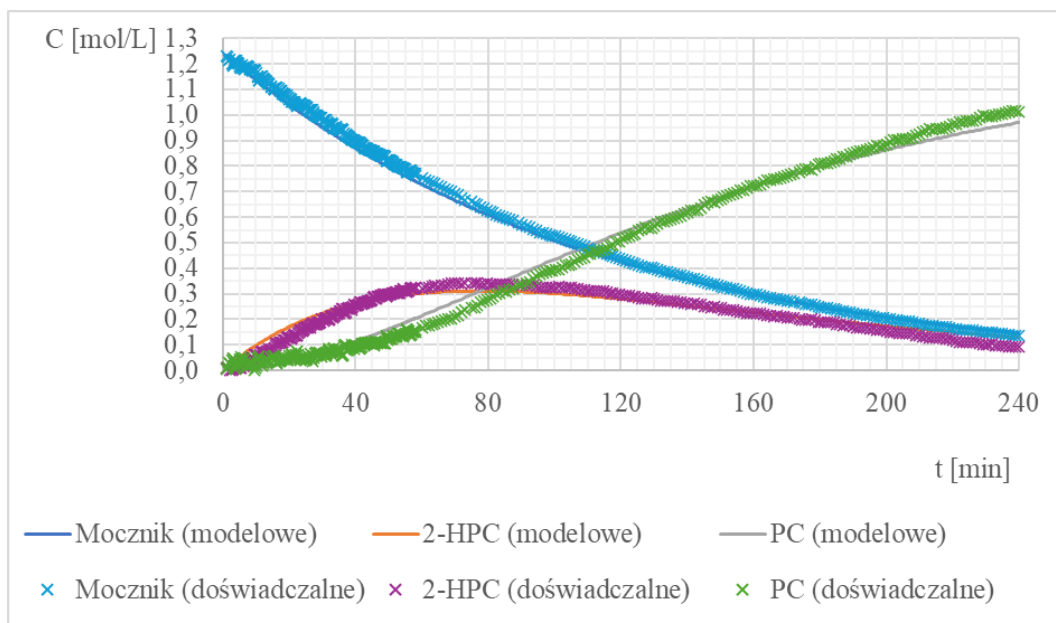
$$(20) \quad C_{2-HPC}(t) = C_{0m} \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1t} - e^{-k_2t});$$

$$(21) \quad C_{PC}(t) = C_{0m} \left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2t} \right).$$

Wykorzystując wszystkie dane eksperymentalne i wbudowany w program *Microsoft Excel* dodatek *Solver* (algorytm ewolucyjny) znaleziono najlepiej dopasowane wartości k_2 dla minimalnej wartości sumy kwadratów różnic między rzeczywistymi a obliczonymi wartościami stężeń molowych. Wyznaczone wartości k_2 przedstawiono w tabeli 7. Wykresy 26-29 przedstawiają wyniki doświadczalne i modelowane stężenia mocznika, 2-HPC i PC dla badań prowadzonych w warunkach *in situ* (dla stosunku molowego PG:mocznik 10:1). Modelowane wyniki dość dobrze odzwierciedlają doświadczalnie uzyskane stężenia molowe reagentów. Największe różnice między wynikami doświadczalnymi a obliczonymi pojawiają się w przypadku stężeń molowych PC dla 170°C, które wynoszą ok. $0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ dla czasu 50 min (wykres 29). W pozostałych przypadkach wyniki doświadczalne pokrywają się z wartościami obliczeniowymi, w związku z czym założone równania kinetyczne (17) i (18) dobrze odzwierciedlają przebieg syntezy PC.

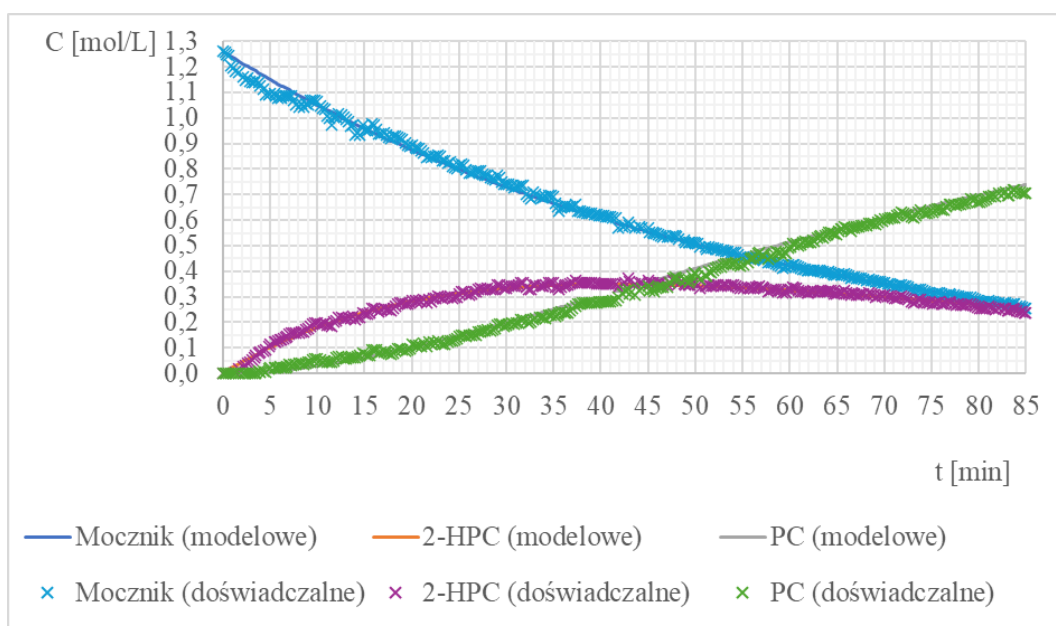
Tabela 7. Obliczone wartości k_2 .

Temperatura [°C]	$k_2 \left[\frac{1}{\text{min}} \right]$
140	0,01788
150	0,03077
160	0,04568
170	0,09331



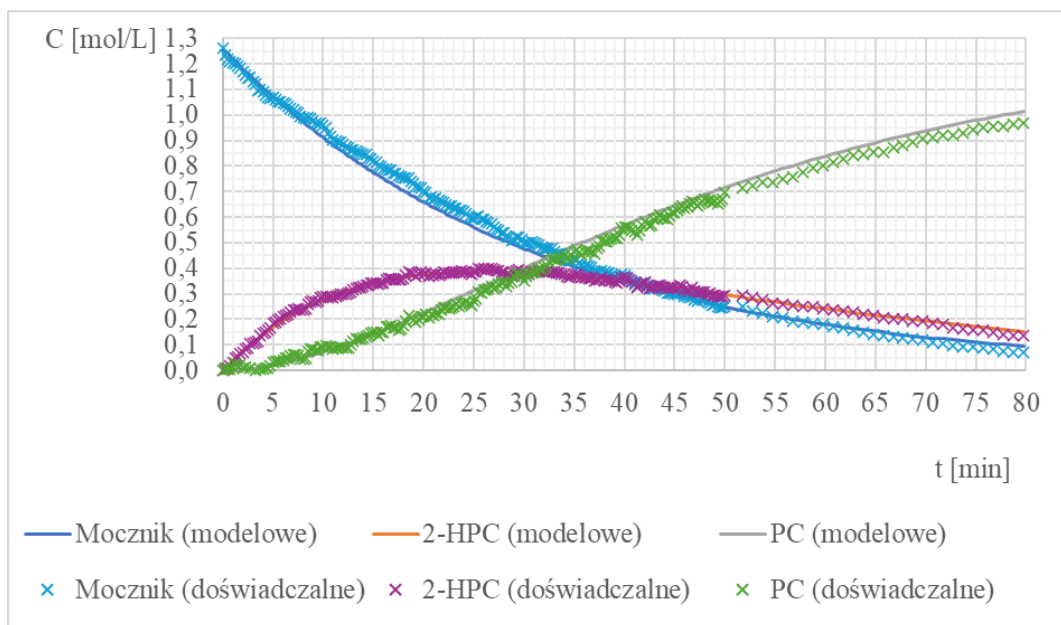
Wykres 26. Wartości doświadczalne i modelowane stężeń molowych mocznika, 2-HPC i PC ($T = 140^{\circ}\text{C}$).

Stosunek molowy PG:mocznik = 10:1; ilość $\text{MgO}:\text{SiO}_2$ zol-żel 4:1 = 0,3% mas. w stosunku do masy substratów we wsadzie; masa substratów = 107,9 g.



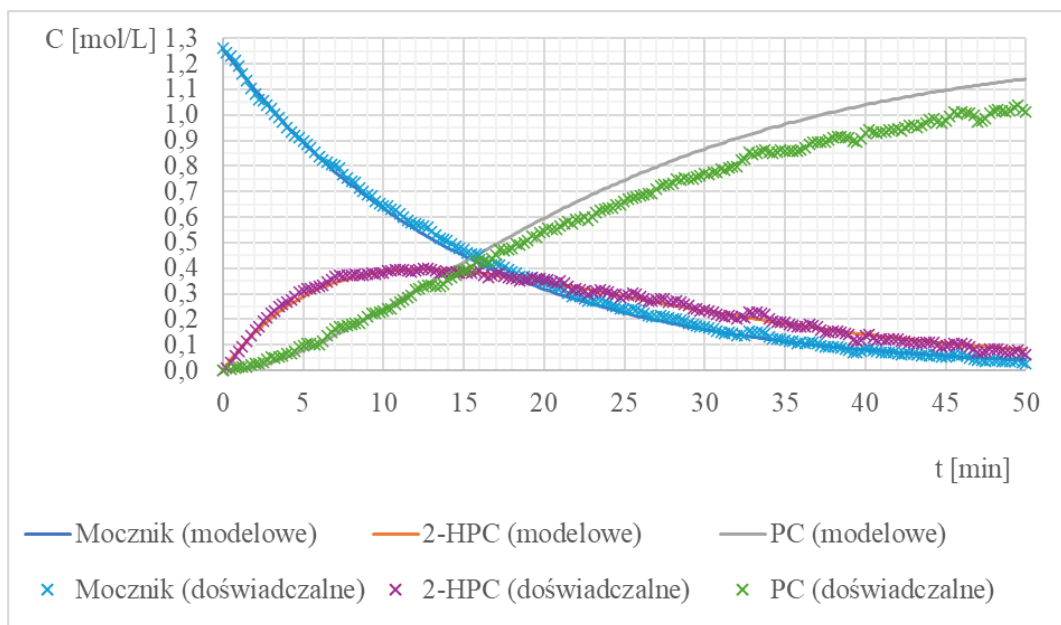
Wykres 27. Wartości doświadczalne i modelowane stężeń molowych mocznika, 2-HPC i PC ($T = 150^{\circ}\text{C}$).

Stosunek molowy PG:mocznik = 10:1; ilość $\text{MgO}:\text{SiO}_2$ zol-żel 4:1 = 0,3% mas. w stosunku do masy substratów we wsadzie; masa substratów = 107,9 g.



Wykres 28. Wartości doświadczone i modelowane stężeń molowych mocznika, 2-HPC i PC ($T = 160^{\circ}\text{C}$).

Stosunek molowy PG:mocznik = 10:1; ilość MgO:SiO₂ zol-żel 4:1 = 0,3% mas. w stosunku do masy substratów we wsadzie; masa substratów = 107,9 g.



Wykres 29. Wartości doświadczone i modelowane stężeń molowych mocznika, 2-HPC i PC ($T = 170^{\circ}\text{C}$).

Stosunek molowy PG:mocznik = 10:1; ilość MgO:SiO₂ zol-żel 4:1 = 0,3% mas. w stosunku do masy substratów we wsadzie; masa substratów = 107,9 g.

6.1.3.5. Weryfikacja przyjętego modelu kinetycznego dla syntezy PC prowadzonej w wybranych warunkach

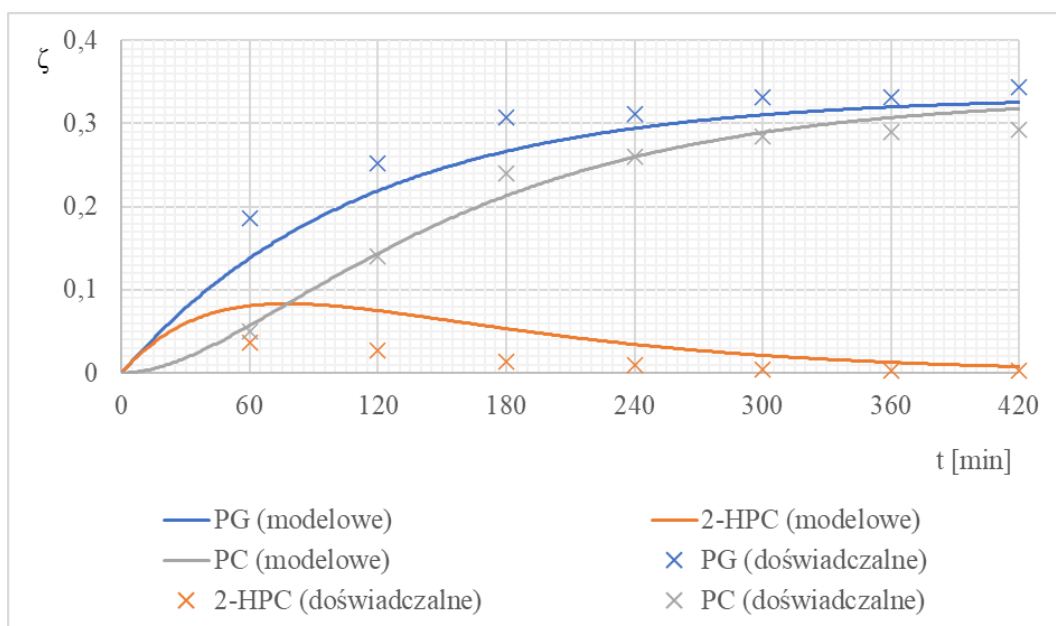
Przeprowadzone badania pozwoliły na opracowanie modelu kinetycznego procesu otrzymywania PC metodą alkoholizy mocznika, który oparty jest na równaniach (16), (17) i (18). Na podstawie wymienionych wyrażeń wyprowadzono wzory na stężenia molowe mocznika (19), 2-HPC (20) oraz PC (21).

Przeprowadzono weryfikację modelu kinetycznego dla syntez wykonanych w temperaturach 140, 150, 160 i 170°C przy 2-krotnym nadmiarze PG względem mocznika. Wykresy 30-33 przedstawiają zależności doświadczalnych i modelowych wartości stopnia przemiany PG, 2-HPC i PC od czasu w różnych temperaturach. Wyrażenie na ζ_{PG} przedstawia równanie (13). Analogicznie wyznaczono wzory na stopień przemiany 2-HPC (ζ_{2-HPC}) i PC (ζ_{PC}):

$$(22) \quad \zeta_{2-HPC}(t) = x_{0m} \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t});$$

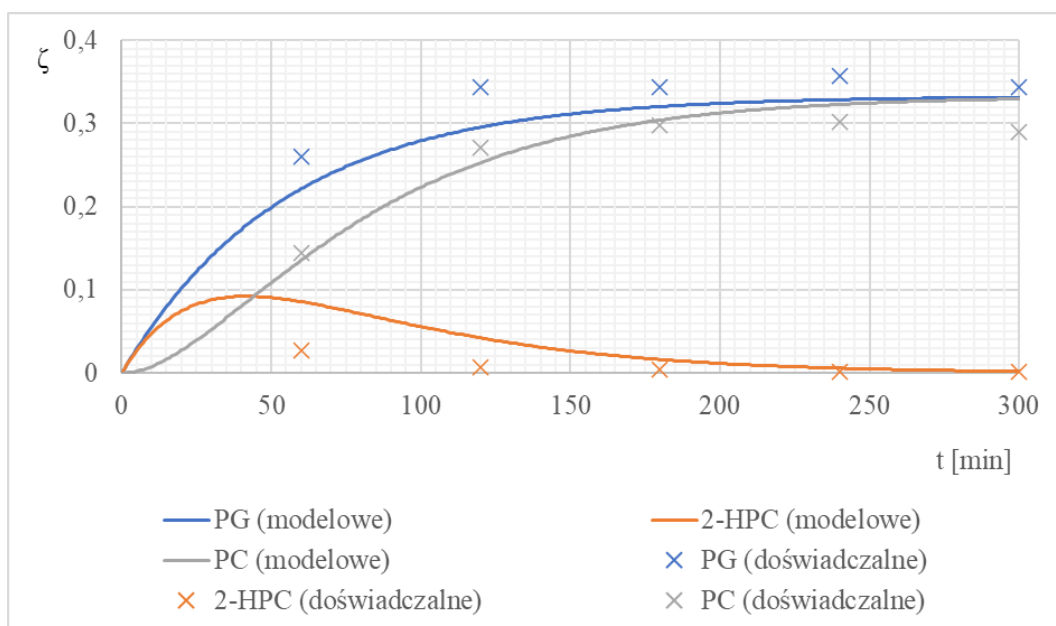
$$(23) \quad \zeta_{PC}(t) = x_{0m} \left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right).$$

Doświadczalne wartości stopni przemiany PG są zwykle wyższe niż obliczone, co zostało omówione w p. 6.1.3.3. Wartości doświadczalne ζ_{PC} z kolei są nieznacznie niższe niż wartości wynikające z przyjętego modelu kinetycznego. Jest to spowodowane tym, że model kinetyczny zakłada 100-procentową selektywność syntezy PC, podczas gdy w rzeczywistości obok PC powstają cykliczne karbaminiany (4-MOD oraz 5-MOD), będące produktami ubocznymi. W przypadku 2-HPC, wyniki doświadczalne są niższe od obliczonych wartości ζ_{2-HPC} . Ze względu na fakt, że wzorec 2-HPC jest niedostępny na rynku, nie można było wykonać krzywej kalibracyjnej w celu ilościowego oznaczenia tego związku chemicznego metodą chromatografii gazowej w mieszaninach reakcyjnych. Wartości ζ_{2-HPC} przedstawione na wykresach 30-33 wynikają z założenia, że stosunek mas wzorca wewnętrznego i 2-HPC w analizowanej próbce jest równy stosunkowi powierzchni ich pików na chromatogramie.



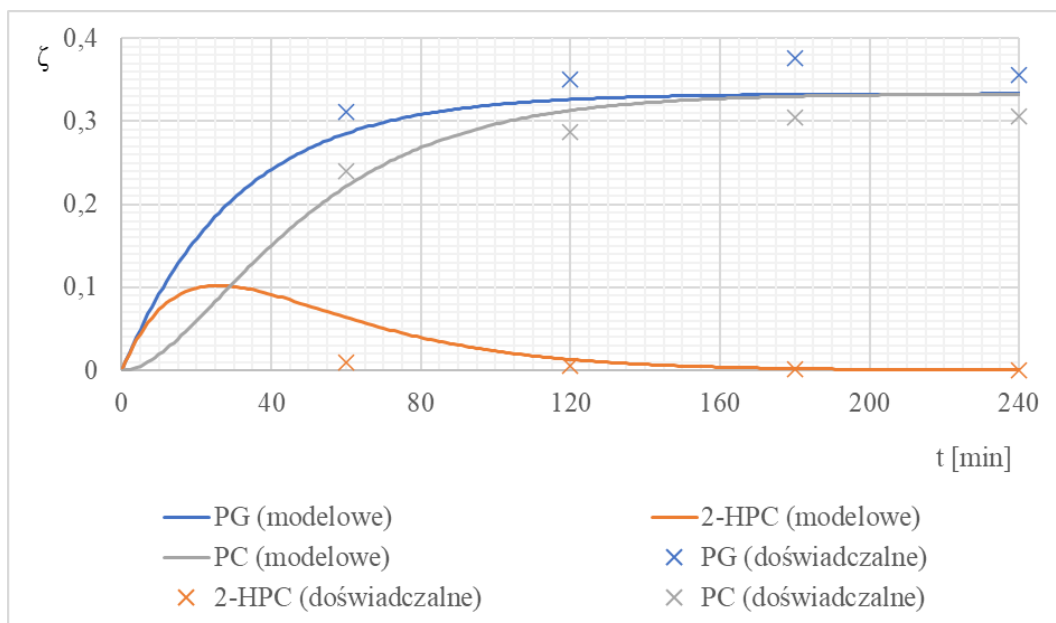
Wykres 30. Wartości doświadczalne i modelowane stężeń molowych PG, 2-HPC i PC (T = 140°C).

Stosunek molowy PG:mocznik = 2:1; ilość MgO:SiO₂ zol-żel 4:1 = 0,3% mas. w stosunku do masy substratów we wsadzie; masa substratów = 88 g.



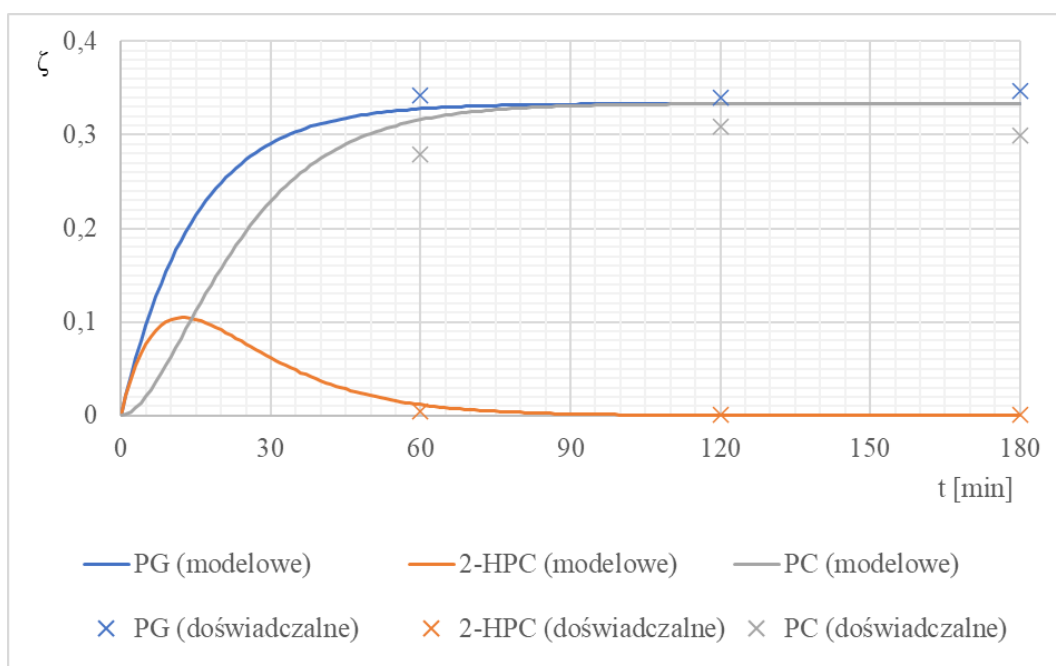
Wykres 31. Wartości doświadczalne i modelowane stężeń molowych PG, 2-HPC i PC (T = 150°C).

Stosunek molowy PG:mocznik = 2:1; ilość MgO:SiO₂ zol-żel 4:1 = 0,3% mas. w stosunku do masy substratów we wsadzie; masa substratów = 88 g.



Wykres 32. Wartości doświadczalne i modelowane stężeń molowych PG, 2-HPC i PC (T = 160°C).

Stosunek molowy PG:mocznik = 2:1; ilość MgO:SiO₂ zol-żel 4:1 = 0,3% mas. w stosunku do masy substratów we wsadzie; masa substratów = 88 g.



Wykres 33. Wartości doświadczalne i modelowane stężeń molowych PG, 2-HPC i PC (T = 170°C).

Stosunek molowy PG:mocznik = 2:1; ilość MgO:SiO₂ zol-żel 4:1 = 0,3% mas. w stosunku do masy substratów we wsadzie; masa substratów = 88 g.

6.1.3.6. Wyznaczenie parametrów równania Arrheniusa

Tabele 6 i 7 przedstawiają stałe szybkości reakcji zachodzących podczas procesu otrzymywania węgla propylenu w danej temperaturze. Zestawienia te pozwalają na wyznaczenie parametrów równania Arrheniusa (czynnika przedwykładniczego (k_0) i energii aktywacji (E_a)) obu reakcji:

$$(24) \quad k_i(T) = k_{0i} e^{\frac{-E_{ai}}{RT}};$$

gdzie:

k_i – stała szybkości reakcji i ;

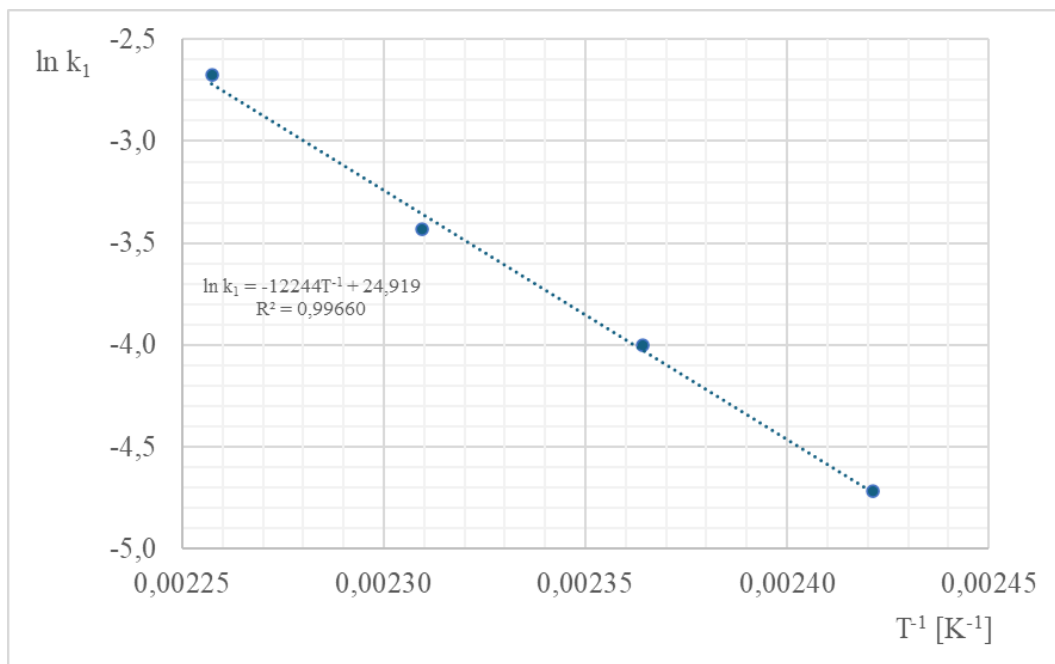
k_{0i} – czynnik przedwykładniczy;

E_{ai} – energia aktywacji reakcji i [$\frac{J}{mol}$];

R – uniwersalna stała gazowa ($R \approx 8,314 \frac{J}{mol \times K}$).

Równanie Arrheniusa wyraża stałą szybkości reakcji jako funkcję temperatury. Postać logarytmiczną równania Arrheniusa przedstawia zależność (25):

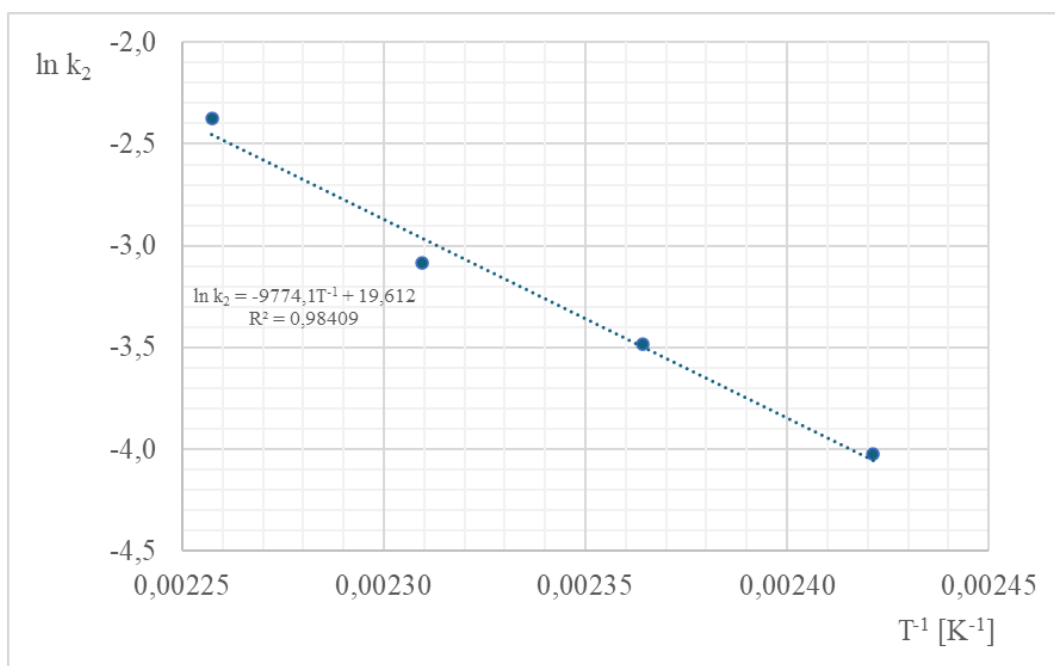
$$(25) \quad \ln k_i = -\frac{E_{ai}}{RT} + \ln k_{0i}.$$



Wykres 34. Funkcja $\ln k_1 = -\frac{E_{a1}}{RT} + \ln k_{01}$.

Wykorzystując równanie (25), metodą regresji liniowej wyznaczono k_{0i} i E_{ai} dla obu reakcji. Wykresy 34 i 35 przedstawiają liniową postać równania Arrheniusa. W obu przypadkach uzyskano wysoki współczynnik determinacji (powyżej 0,98). Na podstawie

przeprowadzonej analizy regresji wyznaczono współczynnik kierunkowy oraz wyraz wolny dla obu rozpatrywanych funkcji. W tabeli 8 zamieszczono uzyskane wartości współczynników przedwykładniczych oraz energii aktywacji. Wykazano, że energia aktywacji reakcji syntezy 2-HPC z PG i mocznika (E_{a1}) wynosi $101,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ i jest wyższa niż reakcji cyklizacji 2-HPC do PC ($E_{a1} = 81,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$).



Wykres 35. Funkcja $\ln k_2 = -\frac{E_{a2}}{RT} + \ln k_{02}$.

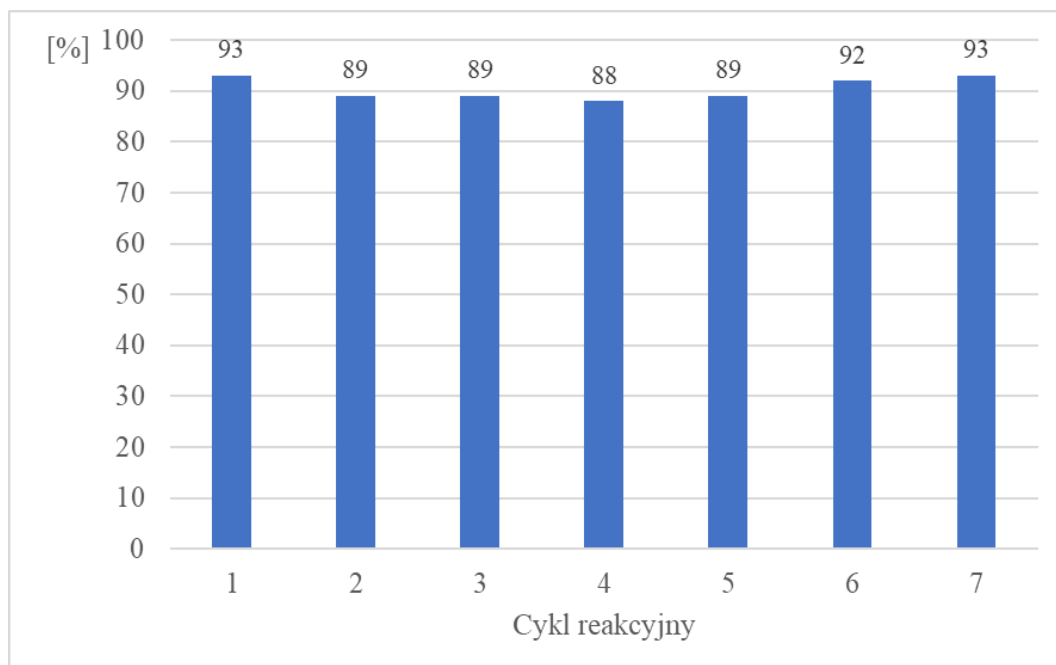
Tabela 8. Wyznaczone parametry równań Arrheniusa opisujących zależności stałych szybkości reakcji zachodzących podczas procesu otrzymywania PC.

$k_{01} [\frac{1}{\text{min}}]$	$6,643 \times 10^{10}$
$E_{a1} [\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}]$	101,8
$k_{02} [\frac{1}{\text{min}}]$	$3,290 \times 10^8$
$E_{a2} [\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}]$	81,3

6.1.4. Badania nad możliwością nawrotu katalizatora

Wybór $\text{MgO}:\text{SiO}_2$ zol-żel 4:1 jako katalizatora do syntezy węglanu propylenu wynikał zarówno z dobrych właściwości katalitycznych, jak i z możliwości jego łatwego odzyskania po syntezie poprzez odwirowanie. Wykres 36 przedstawia wyniki uzyskanych wydajności reakcji w siedmiu cyklach reakcyjnych. Reakcje prowadzono w temperaturze 170°C przez 2 h. Początkowy stosunek molowy PG:mocznik wynosił 2:1. W badaniach

użyto 0,3% mas. katalizatora w stosunku do masy użytych substratów. Po każdej syntezie katalizator był odwirowany i przemyty acetonem (3×10 mL), a następnie suszony w 105°C przez 4 h. Tak zregenerowany katalizator był nawracany do kolejnego cyklu reakcyjnego.



Wykres 36. Badania nad nawrotem katalizatora $\text{MgO}:\text{SiO}_2$ zol-żel 4:1.

Temperatura = 170°C ; czas = 2 h; stosunek molowy PG:mocznik = 2:1; ilość katalizatora = 0,3% mas. względem wsadu substratów; masa substratów = 88 g.

Badania dowiodły, że katalizator $\text{MgO}:\text{SiO}_2$ zol-żel 4:1 mógł być 7-krotnie wykorzystywany bez utraty jego aktywności, co świadczy o jego wysokiej stabilności. Ponadto metodą XRF nie zidentyfikowano magnezu w mieszaninie poreakcyjnej po oddzieleniu katalizatora. Osiągana wydajność reakcji była wysoka i oscylowała w granicach 88-93%.

6.1.5. Sprawdzenie powtarzalności stosowanej metody syntezy węglanu propylenu

Wykonano próby potwierdzające powtarzalność stosowanej metody syntezy węglanu propylenu. Wykonano trzy 2-godzinne syntezy prowadzone w temperaturze 170°C . Początkowy stosunek molowy PG:mocznik wynosił 2:1. Zastosowano katalizator $\text{MgO}:\text{SiO}_2$ zol-żel 4:1 w ilości 0,3% mas. względem masy substratów. Wydajności syntezy PC oraz 4-MOD przedstawiono w tabeli 9.

Tabela 9. Badania powtarzalności syntezy węglanu propylenu.

Temperatura = 170°C; czas = 2 h; stosunek molowy PG:mocznik = 2:1; ilość katalizatora = 0,3% mas. względem wsadu substratów; masa substratów = 88 g; ilość powtórzeń (n) = 3.

Lp.	Wydajność [%]	
	PC	4-MOD
1	93	3
2	89	3
3	90	2
Średnia ($W_{\text{śr}}$)	91	3
Niepewność bezwzględna $u(W_i) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (W_i - W_{\text{śr}})^2}{n(n-1)}}$	1	0
Niepewność względna $w(W_i) = \frac{u(W_i)}{W_{\text{śr}}} \times 100\%$	1,3	12,5

Niepewność względna obliczona dla wydajności syntezy węglanu propylenu nie przekroczyła 5% (1,3%), co świadczy o tym, że wartości charakteryzują się niskim rozrzutem. W przypadku produktu ubocznego (4-MOD) wielkość ta jest wyższa (12,5%), jednak zaznaczyć należy, że bezwzględne różnice między wydajnościami są niewielkie, czemu dowodzi niska wartość niepewności bezwzględnej (po zaokrągleniu jest mniejsza niż 1). Uzyskane wyniki pokazują zatem, że stosowana metoda otrzymywania PC jest powtarzalna.

6.1.6. Powiększenie skali procesu otrzymywania węglanu propylenu

Wykonano badania nad wpływem przeniesienia skali procesu z reaktora o objętości 250 mL na reaktor 1-litrowy. Reakcje prowadzono w temperaturze 170°C przez 2 h. Początkowy stosunek molowy PG:mocznik wynosił 2:1. W badaniach użyto 0,3% mas. katalizatora w stosunku do masy użytych substratów. Masa wsadu substratów w przypadku zastosowania reaktora o objętości 250 mL wyniosła 88 g, natomiast w przypadku 1-litrowego reaktora – 650 g. Wydajności syntezy otrzymywania PC, 5-MOD i 4-MOD przedstawiono w tabeli 10.

Przeprowadzone próby dowiodły możliwość skalowania procesu. Wydajność syntezy węglanu propylenu uzyskana w reaktorze 1-litrowym (89%) była niewiele niższa niż osiągnięta w mniejszej skali (91%). Nieznacznie wyższa natomiast była wydajność 4-MOD (wzrost z 3 do 5%).

Tabela 10. Badania nad powiększeniem skali procesu otrzymywania węgla propylenu. Temperatura = 170°C; czas = 2 h; stosunek molowy PG:mocznik = 2:1; ilość katalizatora = 0,3% mas. względem wsadu substratów.

Skala	Wydajność [%]		
	PC	5-MOD	4-MOD
Reaktor 250 mL	91	< 0,2	3
Reaktor 1 L	89	< 0,2	5

Należy zaznaczyć, że prowadząc reakcję w mniejszej skali, substraty i katalizator zostały dodane do reaktora, a następnie ogrzane do zadanej temperatury. Czas ogrzewania reaktora był krótki (15 minut), co pozwalało zminimalizować wpływ tego czynnika na przereagowanie reagentów przed osiągnięciem 170°C. W przypadku przeprowadzenia procesu w reaktorze 1-litrowym, mocznik został dodany dopiero po osiągnięciu 170°C. Było to spowodowane tym, że czas nagrzewania reaktora był zdecydowanie dłuższy (60 min). Na podstawie przeprowadzonych eksperymentów można zatem stwierdzić, że istotnym aspektem, który koniecznie należy wziąć pod uwagę podczas badań nad dalszym powiększaniem skali omawianego procesu, jest zarówno dobór grzałki o odpowiedniej mocy, która pozwoli na skrócenie czasu ogrzewania reagentów, jak również izolacji reaktora w celu minimalizacji strat ciepła.

6.1.7. Oczyszczanie węgla propylenu

Przeprowadzono proces oczyszczania węgla propylenu metodą destylacji pod obniżonym ciśnieniem (15 mbar). Badania te miały na celu uzyskanie węgla propylenu o czystości >98% zgodnie z Indywidualnym Planem Badawczym. Jako wsad do destylacji wykorzystano mieszaninę poreakcyjną z próby wykonanej w większej skali (reaktor 1-litrowy), od której został odwirowany katalizator. Wykorzystano 201,5 g mieszaniny poreakcyjnej. Aparatura do destylacji posiadała kolumnę wypełnioną pierścieniami Bialeckiego (długość wypełnienia – 30 cm). W tabeli 11 przedstawiono skład wsadu do destylacji oraz poszczególnych frakcji. Frakcję 1A odbierano w temperaturze 86°C, a frakcję 2A (bogata w PC) w 110°C. Wyniki pokazują, że z powodzeniem otrzymano węgla propylenu o założonej czystości. Zawartość PC w frakcji 2A wyniosła 99,2%. Frakcja ta zawierała również PG (0,8%) oraz niewielkie ilości wody (0,1%). Otrzymany PC został następnie wykorzystany jako substrat w syntezie węgla dimetylu (p. 6.2.4.).

Tabela 11. Destylacja próżniowa mieszaniny poreakcyjnej pochodzącej z procesu otrzymywania węglanu propylenu (ciśnienie = 15 mbar).

	Masa [g]	Zawartość [% mas.]						
		PG	2-PG	PC	2-HPC	5-MOD	4-MOD	H ₂ O
Wsad	201,5	45,2	0,0	51,5	0,2	0,1	2,6	0,4
Frakcja 1A	134,0	65,8	-	33,6	-	-	-	0,6
Frakcja 2A	45,3	0,8	-	99,2	-	-	-	0,1
Pozostałość A	17,9	3,0	0,4	64,3	2,3	1,2	28,8	-
Straty	4,3							

Frakcja 1A zawierała 65,8% PG, 33,6% PC oraz 0,6% wody. Pod obniżonym ciśnieniem węglan propylenu tworzy z glikolem propylenowym mieszaninę azeotropową [166], dlatego przeprowadzono oczyszczanie frakcji 1A pod ciśnieniem atmosferycznym. Celem destylacji frakcji 1A było uzyskanie PG o wysokiej czystości, który mógłby być zawrócony do syntezy PC.

Tabela 12. Destylacja frakcji 1A w celu oczyszczenia glikolu propylenowego (ciśnienie = 1 bar).

	Masa [g]	Zawartość [% mas.]			
		PG	2-PG	PC	H ₂ O
Frakcja 1A (wsad)	134,0	65,8	-	33,6	0,6
Frakcja 1B	77,4	90,8	-	8,2	1,0
Pozostałość B	54,3	30,0	0,2	69,8	< 0,1
Straty	2,3				

Tabela 12 przedstawia składy wsadu do destylacji atmosferycznej, frakcji 1B (będącej destylatem bogatym w PG) oraz pozostałości. Podczas odbierania frakcji 1B temperatura na górze kolumny destylacyjnej wynosiła 188 i podczas destylacji wzrastała do 191°C po czym zakończono proces. Za pomocą stosowanego układu destylacyjnego nie udało się uzyskać wysokiej czystości PG. Jego zawartość w destylacie (frakcja 1B) wynosiła 90,8%. Pozostałymi składnikami frakcji 1B był węglan propylenu (8,2%) oraz woda (1,0%). Frakcję 1B nawrócono do syntezy węglanu propylenu w celu zbadania, czy zawarte w niej składniki wpływają na proces otrzymywania PC (p. 6.1.8.).

Pozostałość po destylacji atmosferycznej (pozostałość B) zawierała 69,8% PC, 30,0% PG, <0,1% H₂O oraz 0,2% 2PG. 2PG powstał podczas destylacji atmosferycznej w wyniku dimeryzacji PG. Można to wytłumaczyć faktem, że podczas destylacji w kubie temperatura była wysoka (>190°C), co sprzyjało zachodzeniu reakcji ubocznych.

Podsumowując, stosując laboratoryjną aparaturę do destylacji próżniowej, możliwe było uzyskanie węglanu propylenu o czystości 99,2%. Nie udało się natomiast w po-

dobnym stopniu oczyścić na drodze destylacji atmosferycznej glikolu propylenowego zawartego we frakcji 1A. W celu uzyskania wyższych czystości PC i PG, konieczne jest zastosowanie układu destylacyjnego zawierającego dłuższą kolumnę z wypełnieniem lub przeprowadzenie procesu rektyfikacji z możliwością regulacji orosienia.

6.1.8. Synteza węglanu propylenu z zastosowaniem nawróconego glikolu propylenowego

Przeprowadzono syntezę węglanu propylenu z zastosowaniem glikolu propylenowego uzyskanego na drodze destylacji atmosferycznej (tabela 12, frakcja 1B). Badania wykonano przy użyciu reaktora o objętości 250 mL. Reakcję prowadzono przez 2 h w 170°C w obecności katalizatora MgO:SiO₂ zol-żel 4:1, którego użyto w ilości 0,3% mas. względem masy wsadu substratów. Stosunek molowy PG:mocznik wynosił 2:1.

Tabela 13. Porównanie syntez przeprowadzonych z zastosowaniem odczynnikowego i nawróconego glikolu propylenowego.

Temperatura = 170°C; czas = 2 h.

^aPG – 828 mmol; mocznik – 414 mmol; MgO:SiO₂ zol-żel 4:1 – 0,29 g.

^bFrakcja 1B – 29,1 g; świeży PG – 482 mmol; mocznik – 414 mmol; MgO:SiO₂ zol-żel 4:1 – 0,29 g.

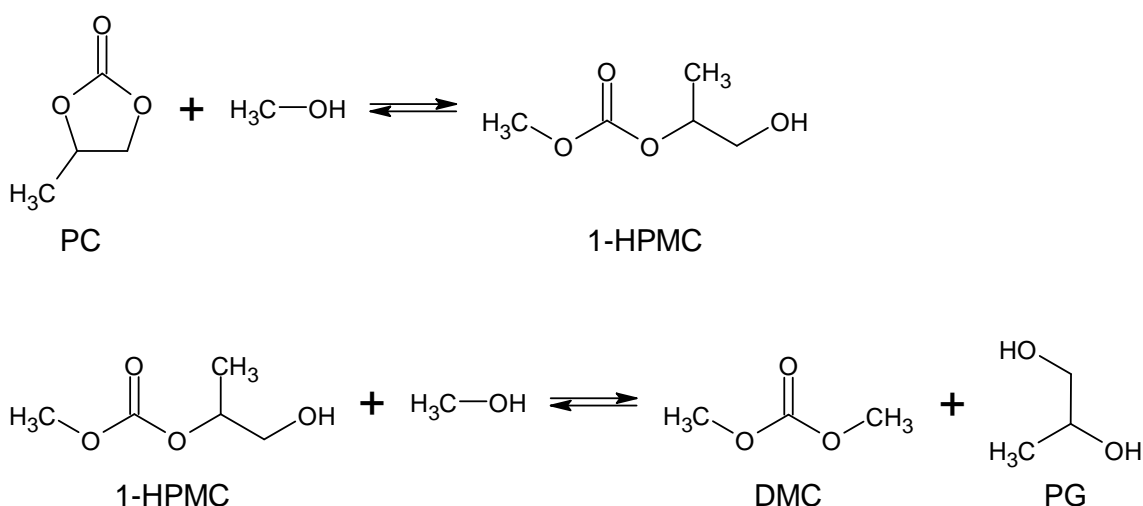
Lp.	Wydajność [%]		
	PC	5-MOD	4-MOD
1 ^a	91	< 0,2	3
2 ^b	90	0,2	3

Zastosowanie frakcji 1B jako składnika wsadu do syntezy PC pozwoliło na uzyskanie 90-procentowej wydajności reakcji (tabela 13, próba 2). To nieznacznie mniej niż w przypadku zastosowania wyłącznie odczynnikowego PG (91%). W przypadku wydajności 5-MOD różnice były również niewielkie. Udowodniono zatem, że frakcja 1B może być z powodzeniem wykorzystana do kolejnej syntezy PC bez konieczności jej dalszego oczyszczania.

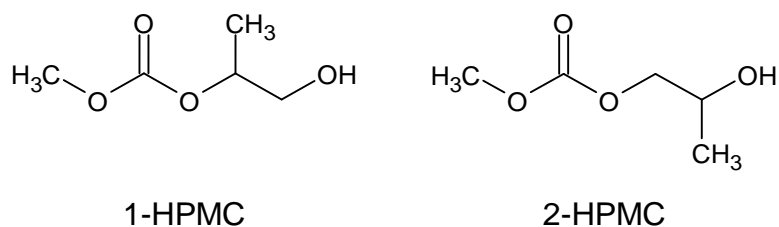
6.2. Synteza węglanu dimetylu

6.2.1. Dobór katalizatora

W badaniach nad doбором katalizatora do syntezy węglanu dimetylu z metanolu i PC, proces otrzymywania DMC prowadzono w reaktorze okresowym. Ze względu na fakt, że badana reakcja jest równowagowa, nie było możliwe uzyskanie 100-procentowego przereagowania substratów. Rysunek 31 przedstawia schemat syntezy DMC. Pierwszym etapem jest reakcja metanolu z PC, w wyniku której otrzymywane są dwa możliwe produkty pośrednie (rysunek 32): węglan 1-hydroksy-2-propylu metylu (1-HPMC) oraz węglan 2-hydroksy-1-propylu metylu (2-HPMC). Następnie dochodzi do reakcji produktów pośrednich z metanolem, w wyniku której powstają DMC i PG.



Rysunek 31. Schemat reakcji otrzymywania DMC metodą transestryfikacji PC metanolem.



Rysunek 32. Produkty pośrednie powstające podczas syntezy DMC metodą transestryfikacji PC metanolem.

W tabeli 14 przedstawiono wyniki badań nad doбором katalizatora do syntezy węglanu dimetylu z metanolu i PC. Syntezy prowadzono w kolbie trój szyjnej o objętości 250 mL zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne oraz chłodnicę zwrotną, w temperaturze

65°C przez 3 h, a początkowy stosunek molowy metanol:PC wynosił 5:1. Ilość katalizatora użyta do każdej reakcji wynosiła 1,4% mol. względem wsadu PC. W badaniach zastosowano związki z grupy amidyn (DBU) i guanidyn (TMG i TBD) oraz ciecze jonowe zeszyntezowane na ich bazie. DBU, TBD oraz TMG posiadają silne właściwości zasadowe, które są pożądane w tej reakcji [167]. W badaniach wykorzystano także dwie ciecze jonowe, będące solami kwasu siarkowego(VI) i N,N-dimetyloaminopropylaminy (DMPA 6:1) oraz 1-(3-aminopropyl)imidazolu (API 4:1), które posiadają dobre właściwości katalityczne w reakcjach estryfikacji [160]. Wszystkie zastosowane katalizatory były homogeniczne, a ich struktury przedstawiono na rysunku 33.

Tabela 14. Wydajności syntezy DMC i konwersja PC (badania przesiewowe katalizatorów).

Temperatura = 65°C; czas = 3 h; stosunek molowy metanol:PC = 5:1; ilość katalizatora = 1,4% mol. względem wsadu PC; masa substratów = 80 g.

Katalizator	Konwersja PC [%]	Wydajność [%]
Brak	0	0
DBU	60	57
TMG	57	56
TBD	55	55
[DBUH]OFP	58	57
[HTMG]OFP	58	57
[DBUH]Lac	10	0
[TBDH]Lac	3	3
[HTMG]TFA	11	3
[DBU-C ₆]OH	38	35
[DBU-C ₈]OH	26	24
DMPA 6:1	7	7
API 4:1	14	5

Wysokie wydajności reakcji (55-57%) uzyskano, stosując zasady organiczne (DBU, TMG i TBD). Podobne wyniki uzyskano dla soli zasad organicznych (DBU i TMG) oraz 2,2,3,3,4,4,5,5-oktafluoropentan-1-olu. Stosując ciecze jonowe [DBUH]OFP oraz [HTMG]OFP wydajności reakcji wyniosły 57%. W przypadku syntez prowadzonych w obecności zasad organicznych oraz ich soli z OFP, konwersje węglanu propylenu były zbliżone do wydajności reakcji, co świadczy o wysokiej selektywności syntezy DMC. Wykazano, że synteza DMC nie zachodzi bez obecności katalizatora.

Stosując jako katalizatory [DBUH]Lac, [TBDH]Lac i [HTMG]TFA, które są solami zasad organicznych i kwasu mlekowego oraz kwasu trifluorooctowego, uzyskano niskie wydajności reakcji, dochodzące do 3%. Zastosowane protonowe cieczy jonowe są solami Lac i TFA, które mają bardziej kwasowy charakter niż OFP. Wyniki pokazują, że sole kwasów i zastosowanych zasad organicznych nie są dobrymi katalizatorami w badanym procesie – w przeciwieństwie do cieczy jonowych [DBUH]OFP oraz [HTMG]OFP, których anion pochodzi od alkoholu.

Obok protonowych cieczy jonowych sprawdzono również właściwości katalityczne wodorotlenków alkiloamidynowych. W badaniach wykorzystano wodorotlenki 1-heksylo-1,8-diazabicyklo[5.4.0]undek-7-enu ([DBU-C₆]OH) i 1-oktylo-1,8-diazabicyklo[5.4.0]undek-7-enu ([DBU-C₈]OH). Wodorotlenki DBU posiadające czwartorzędowy atom azotu charakteryzują się wysoką aktywnością katalityczną w reakcji transestryfikacji estrów metylowych kwasów tłuszczowych z alkoholami oraz di- i triolami [168]. Stosując [DBU-C₆]OH i [DBU-C₈]OH jako katalizatory syntezy DMC, uzyskano wydajności reakcji wynoszące kolejno 35 i 24%. Wykazano zatem, że ich aktywność katalityczna w badanej reakcji jest wyższa niż protonowych cieczy jonowych [DBUH]Lac, [TBDH]Lac i [HTMG]TFA, jednakże uzyskane w ich obecności wydajności reakcji były niższe niż w przypadku zastosowania [DBUH]OFP oraz [HTMG]OFP. Wykazano ponadto, że wzrost długości łańcucha alkilowego podstawionego do czwartorzędowego atomu azotu ma niekorzystny wpływ na aktywność katalityczną cieczy jonowej. Stosując bowiem [DBU-C₆]OH wydajność reakcji była wyższa (35%) niż w przypadku użycia [DBU-C₈]OH (24%), który posiada dłuższy podstawnik alkilowy.

Wykorzystane w badaniach cieczy jonowe będące solami kwasu siarkowego(VI) i DMAPA oraz API nie pozwoliły na uzyskanie wysokiej wydajności reakcji syntezy DMC (5-7%). Podobnie jak w przypadku zastosowania [DBUH]Lac, [TBDH]Lac i [HTMG]TFA, protonowe cieczy jonowe DMAPA 6:1 oraz API 4:1 posiadały kwaśny charakter, który powoduje, że w warunkach reakcji wydajności reakcji uzyskiwane w obecności wymienionych katalizatorów są niskie.

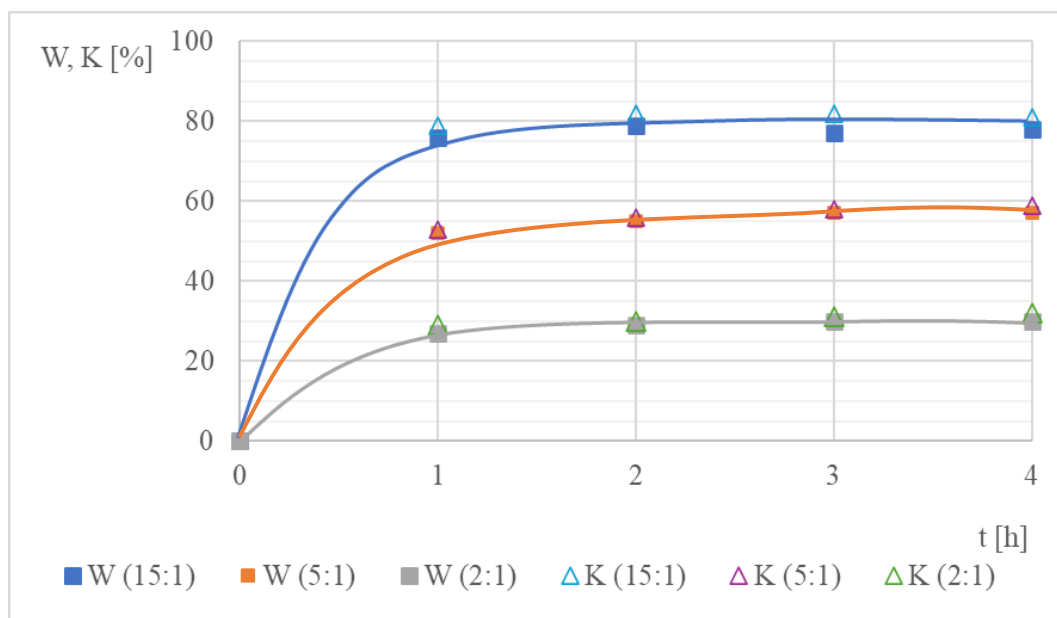
Badania wykazały, że w zastosowanych parametrach reakcji najlepszymi katalizatorami okazały się zasady organiczne (DBU, TMG, TBD) oraz cieczy jonowe oparte na zasadach DBU i TMG z anionem 2,2,3,3,4,4,5,5-oktafluoropentanolanowym ([DBUH]OFP i [HTMG]OFP). W celu doboru katalizatora, konieczne jest określenie sposobu jego nawrotu do kolejnych cykli reakcyjnych oraz wykazanie zalet ekologicznych i ekonomicznych jego zastosowania.

TMG jest uważany za tani i ekologiczny związek chemiczny [169]. Ponadto, ze względu na możliwość związania TMG w ciecz jonową, które są związkami nielotnymi [170], katalizator mógłby być zawracany wraz z nieprzereagowanym PC poprzez oddestylowanie z mieszaniny poreakcyjnej metanolu, DMC i PG. Proces otrzymywania cieczy jonowej [HTMG]OFP jest prosty i nie wymaga użycia drogiej i skomplikowanej aparatury. Z tych powodów do dalszych badań nad syntezą węglanu dimetylu wybrano katalizator [HTMG]OFP.

6.2.2. Wpływ parametrów na przebieg syntezy węglanu dimetylu i wyznaczenie równania kinetycznego reakcji

6.2.2.1. Wpływ stosunku molowego substratów

W celu wyznaczenia równania kinetycznego reakcji syntezy węglanu dimetylu metodą transestryfikacji węglanu propylenu metanolem, w pierwszej kolejności przeprowadzono badania nad wpływem stosunku molowego substratów na przebieg syntezy. Reakcje prowadzono przez 4 h w 65°C. Początkowy stosunek molowy metanol:PC wynosił 2-15:1. Katalizator [HTMG]OFP zastosowano w ilości 1,8% mas względem wsadu substratów. Wydajności reakcji oraz konwersje PC przedstawiono na wykresie 37.

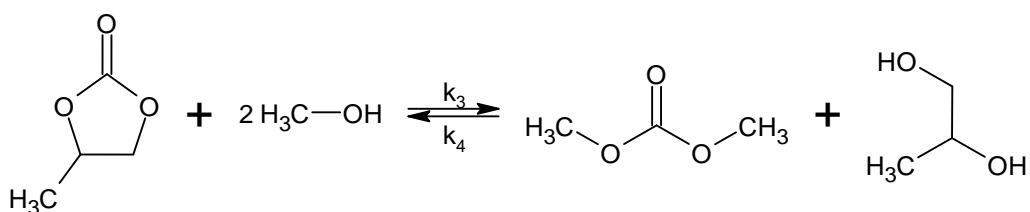


Wykres 37. Wpływ stosunku molowego substratów na przebieg syntezy DMC.

Temperatura = 65°C; ilość [HTMG]OFP = 1,8% mas. względem wsadu substratów; masa substratów = 80 g.

Wykazano, że w zastosowanych warunkach procesu równowaga reakcji została osiągnięta szybko. Wydajności i konwersje PC uzyskane po 1 h są nieznacznie niższe niż wskaźniki technologiczne osiągnięte po czasie 2 h. Najwyższą wydajność reakcji uzyskano dla stosunku molowego metanol:PC wynoszącego 15:1, gdzie po 2 h wyniosła ona 79%. Wydajność reakcji DMC dla początkowego stosunku molowego metanol:PC wynoszącego 5:1 i 2:1 osiągnęły wartości kolejno 52-58% i 27-32%. Konwersje PC były nieznacznie wyższe od wydajności reakcji, co świadczy o wysokiej selektywności syntezy DMC.

Badania wykazały, że zawartość produktów pośrednich (1-HPMC i 2-HPMC) w mieszaninie reakcyjnej jest mała i można pominąć ich obecność, co uprości obliczenia i model kinetyczny procesu. Założono zatem, że synteza DMC zachodzi zgodnie ze schematem reakcji przedstawionym na rysunku 34. Na przytoczonym schemacie reakcji k_3 oraz k_4 są stałymi szybkości reakcji przebiegających kolejno w prawą i lewą stronę.



Rysunek 34. Przemiany chemiczne zachodzące w założonym modelu kinetycznym syntezy DMC.

Ze względu na fakt, że już po czasie 1 h niemal osiągnięto stan równowagi reakcji, w badaniach nad wyznaczeniem równania kinetycznego konieczne było prowadzenie procesu z zastosowaniem mniejszej ilości katalizatora. Ponadto, ze względu na uzyskiwane wysokie wydajności reakcji i konwersje PC, w badaniach zastosowano stosunek molowy metanol:PC wynoszący 15:1.

6.2.2.2. Wpływ temperatury i czasu oraz wyznaczenie ogólnej postaci równania kinetycznego i parametrów równania Arrheniusa

Badania nad wyznaczeniem równania kinetycznego reakcji prowadzono w zakresie temperatur 55-65°C. W badaniach zastosowano katalizator [HTMG]OFP w ilości 1,0% mol. względem wsadu PC, a stosunek molowy metanol:PC wynosił 15:1. Stosując spory nadmiar metanolu względem PC, założono stałą gęstość mieszaniny reakcyjnej podczas procesu. Podczas badań pobierano próbki mieszaniny reakcyjnej w 10., 20., 40.,

80., 160., 240. i 300. minucie syntezy, które następnie szybko schłodzono do temperatury $<5^{\circ}\text{C}$.

Naukowcy opisali w literaturze naukowej różne modele kinetyczne syntezy DMC z PC i metanolu. Williams i wsp. [134] wykorzystali zasady organiczne jako katalizatory i zaproponowali następujące równanie kinetyczne reakcji:

$$(26) \quad r_{\text{DMC}} = \frac{dC_{\text{DMC}}}{dt} = k_3 C_{\text{metanol}}^2 C_{\text{PC}} - k_4 C_{\text{DMC}} C_{\text{PG}};$$

gdzie:

r_{DMC} – szybkości tworzenia DMC $[\frac{\text{mol}}{\text{L} \times \text{s}}]$;

C_{DMC} – stężenie molowe DMC $[\frac{\text{mol}}{\text{L}}]$;

C_{metanol} – stężenie molowe metanolu $[\frac{\text{mol}}{\text{L}}]$.

W przeprowadzonych badaniach badacze założyli, że stosunek stałych szybkości reakcji k_3 i k_4 jest równy stałej równowagi reakcji K_{eq} :

$$(27) \quad \frac{k_3}{k_4} = K_{\text{eq}} = \frac{C_{\text{DMC}} C_{\text{PG}}}{C_{\text{metanol}}^2 C_{\text{PC}}}.$$

Huang i wsp. [171] wyprowadzili równanie kinetyczne syntezy DMC o następującej postaci:

$$(28) \quad r_{\text{DMC}} = \frac{dC_{\text{DMC}}}{dt} = k_3 C_{\text{metanol}} C_{\text{PC}} - k_4 \frac{C_{\text{DMC}} C_{\text{PG}}}{C_{\text{metanol}}}.$$

Z kolei Holtbruegge i wsp. [172] zaproponowali równanie kinetyczne, w którym stężenia molowe reagentów zastąpiono ich aktywnościami, a ponadto uwzględniono wpływ zawartości katalizatora w mieszaninie reakcyjnej na szybkość reakcji:

$$(29) \quad r_{\text{DMC}} = \frac{dC_{\text{DMC}}}{dt} = k_3 \frac{1}{\bar{M}} (a_{\text{metanol}}^2 a_{\text{PC}} - \frac{1}{K_{\text{eq}}} a_{\text{DMC}} a_{\text{PG}}) w_{\text{kat}}^u;$$

gdzie:

\bar{M} – średnia masa cząsteczkowa reagentów $[\frac{\text{g}}{\text{mol}}]$;

a_i – aktywność reagenta i ;

w_{kat} – ułamek masowy katalizatora w mieszaninie reakcyjnej;

u – wykładnik potęgi.

Jak wykazano wyżej, w literaturze naukowej opisano zasadniczo różniące się modele kinetyczne. W ramach badań nad kinetyką syntezy DMC z metanolu i PC w obecności katalizatora [HTMG]OFP przyjęto następującą ogólną postać równania kinetycznego:

$$(30) \quad r_{\text{DMC}} = \frac{dC_{\text{DMC}}}{dt} = k_3 C_{\text{kat}}^f C_{\text{metanol}}^a C_{\text{PC}}^b - k_4 C_{\text{kat}}^f C_{\text{DMC}}^{c_1} C_{\text{PG}}^{c_2} C_{\text{metanol}}^d C_{\text{PC}}^e = \\ = k'_3 C_{\text{metanol}}^a C_{\text{PC}}^b - k'_4 C_{\text{DMC}}^{c_1} C_{\text{PG}}^{c_2} C_{\text{metanol}}^d C_{\text{PC}}^e;$$

gdzie:

C_{kat} – stężenie molowe katalizatora [HTMG]OFP [$\frac{\text{mol}}{\text{L}}$];

a, b, c_1 , c_2 , d, e, f – wykładniki potęgi.

W stanie równowagi dynamicznej ($r_{\text{DMC}} = 0$) stałe szybkości reakcji k'_3 oraz k'_4 są ze sobą powiązane zależnością:

$$(31) \quad \frac{k'_3}{k'_4} = \frac{C_{\text{DMC}}^{*c_1} C_{\text{PG}}^{*c_2} C_{\text{metanol}}^{*d} C_{\text{PC}}^{*e}}{C_{\text{metanol}}^{*a} C_{\text{PC}}^{*b}},$$

gdzie:

C_i^* – stężenie molowe katalizatora substancji i w stanie równowagi [$\frac{\text{mol}}{\text{L}}$];

a, b, c_1 , c_2 , d, e, f – wykładniki potęgi.

Ze względu na fakt, że podczas syntezy tworzy się ta sama ilość cząsteczek DMC i PG (więc $C_{\text{DMC}} = C_{\text{PG}}$), równanie (30) uproszczono, wprowadzając następującą zależność:

$$(32) \quad C_{\text{DMC}}^{c_1} C_{\text{PG}}^{c_2} = C_{\text{DMC}}^c;$$

gdzie:

c – wykładnik potęgi.

Jak wspomniano wyżej, w prowadzonych badaniach na kinetyką syntezy DMC założono, że gęstość mieszaniny reakcyjnej w trakcie procesu nie zmienia się. Ogólną postać równania kinetycznego (30) można zatem wyrazić poprzez konwersję kluczowego substratu będącego w niedomiarze (w opisywanych badaniach jest to PC). Zgodnie ze stechiometrią reakcji, stężenia molowe reagentów C_{PC} , C_{metanol} oraz C_{DMC} można opisać następującymi zależnościami:

$$(33) \quad C_{\text{PC}} = C_{0\text{PC}}(1 - K_{\text{PC}});$$

$$(34) \quad C_{\text{metanol}} = C_{0\text{PC}}(N - 2K_{\text{PC}});$$

$$(35) \quad C_{\text{DMC}} = C_{0\text{PC}}K_{\text{PC}};$$

gdzie:

C_{0PC} – stężenie początkowe PC [$\frac{\text{mol}}{\text{L}}$];

K_{PC} – konwersja PC;

N – stosunek molowy metanol:PC ($N = 15$).

Podstawiając zależności (33)-(35) do równania (30), uzyskuje się równanie kinetyczne reakcji wyrażone poprzez konwersję PC:

$$(36) \quad r_{DMC} = k_3' C_{0PC}^{a+b} (15 - 2K_{PC})^a (1 - K_{PC})^b - k_4' C_{0PC}^{c+d+e} K_{PC}^c (15 - 2K_{PC})^d (1 - K_{PC})^e.$$

W analogiczny sposób przekształcono równanie (31):

$$(37) \quad \frac{k_3'}{k_4'} = \frac{C_{0PC}^{c+d+e} K_{PC}^c (15 - 2K_{PC}^*)^d (1 - K_{PC}^*)^e}{C_{0PC}^{a+b} (15 - 2K_{PC}^*)^a (1 - K_{PC}^*)^b},$$

gdzie:

K_{PC}^* – konwersja PC w stanie równowagi.

Powyższe równanie opisuje zależność stałych szybkości reakcji k_3' i k_4' od równowagowej konwersji PC. Temperatura reakcji jest parametrem, który wpływa na stałą równowagi reakcji chemicznej – a tym samym na konwersję równowagową substratów. W celu wyznaczenia K_{PC}^* przeprowadzono reakcje w temperaturze 55 i 65°C z zastosowaniem większej ilości katalizatora (4% mol. względem wsadu PC). Wartości K_{PC}^* dla obu temperatur przedstawiono w tabeli 15. Badania wykazały, że temperatura nie wpływa znacząco na K_{PC}^* . Wyższa temperatura powodowała nieznaczne obniżenie K_{PC}^* , co dowiedli również Williams i wsp. [134].

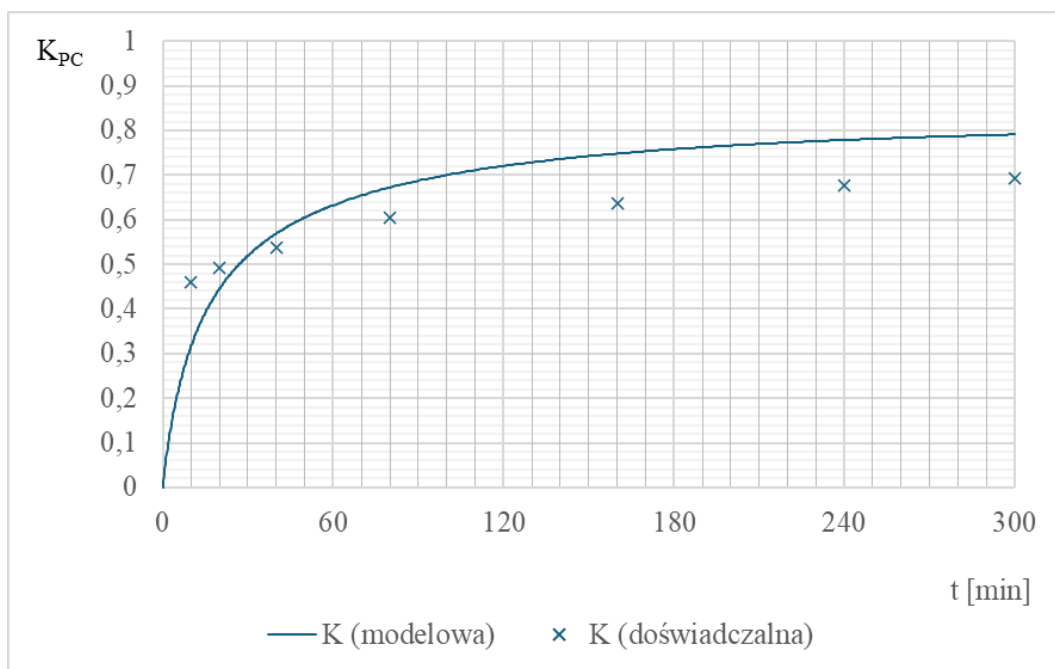
Tabela 15. Konwersja węgla propylenu w stanie dynamicznej równowagi reakcji syntezy DMC.

Czas = 7 h; stosunek molowy PG:mocznik = 15:1; ilość katalizatora = 4% mol. względem wsadu PC; masa substratów = 80 g.

Temperatura [°C]	K_{PC}^*
55	0,816
65	0,812

Celem pierwszego etapu badań nad kinetyką syntezy DMC było wyznaczenie wykładników a, b, c, d, e oraz parametrów równania Arrheniusa opisujących zależność k_3' i k_4' od temperatury. Wykorzystując wszystkie dane eksperymentalne i wbudowany w program *Microsoft Excel* dodatek *Solver* (algorytm ewolucyjny) znaleziono najlepiej

dopasowane wartości k'_3 i k'_4 oraz wykładniki a, b, c, d, e dla minimalnej wartości sumy kwadratów różnic między rzeczywistymi a obliczonymi wartościami K_{PC} . Wykresy 38 i 39 przedstawiają zależność doświadczalnych i modelowych konwersji PC od czasu. Tabela 16 przedstawia wartości wykładników a, b, c, d, e, natomiast tabela 17 prezentuje wyznaczone stałe szybkości reakcji k'_3 i k'_4 w temperaturach 55 i 65°C.



Wykres 38. Konwersja PC w funkcji czasu ($T = 55^{\circ}\text{C}$).

Stosunek molowy metanol:PC = 15:1; ilość [HTMG]OFP = 1,0% mol. względem wsadu PC; masa substratów = 80 g.

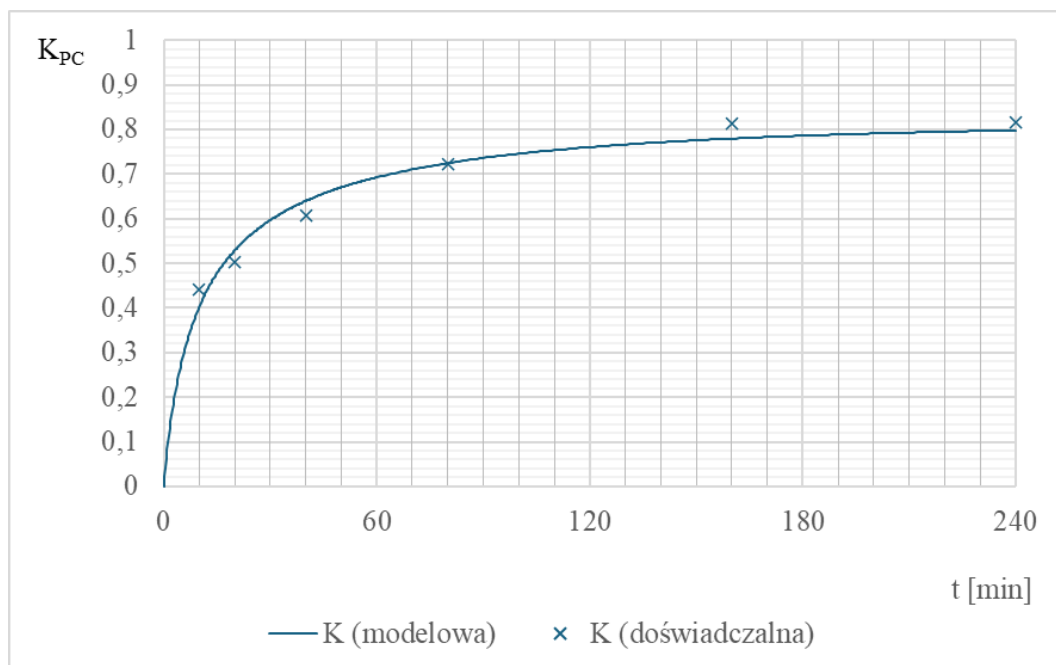
Wyznaczone wartości c oraz e są niewielkie. W celu uproszczenia równania kinetycznego przyjęto, że są one równe 0. Równania kinetyczne reakcji wyrażone za pomocą stężeń molowych reagentów oraz konwersją PC przedstawiają poniższe wyrażenia:

$$(38) \quad r_{\text{DMC}} = k'_3 C_{\text{metanol}}^{0,31} C_{\text{PC}}^{3,00} - k'_4;$$

$$(39) \quad r_{\text{DMC}} = k'_3 C_{\text{OPC}}^{3,31} (15 - 2K_{\text{PC}})^{0,31} (1 - K_{\text{PC}})^{3,00} - k'_4.$$

Na podstawie wykresu 39 można stwierdzić, że modelowe wartości konwersji PC dla syntezy prowadzonej w temperaturze 65°C zostały dopasowane do doświadczalnych wyników w stopniu zadowalającym, natomiast w przypadku procesu prowadzonego w 55°C (wykres 38) wartości modelowe i doświadczalne bardziej odbiegają od siebie. Mogło to być spowodowane faktem, że w pobranych podczas syntezy próbkach docho-

dziło do dalszego przebiegu reakcji zanim zostały one przeanalizowane metodą chromatograficzną. Błąd wynikający ze spontanicznej reakcji najbardziej dotyczył próbek pobranych we wczesnym stadium syntezy (po 10. i 20. minucie), kiedy to układ reakcyjny był najbardziej oddalony od stanu równowagi.



Wykres 39. Konwersja PC w funkcji czasu ($T = 65^{\circ}\text{C}$).

Stosunek molowy metanol:PC = 15:1; ilość [HTMG]OFP = 1,0% mol. względem wsadu PC; masa substratów = 80 g.

Tabela 16. Wyznaczone wartości stałych a, b, c, d, e.

Wykładnik potęgi	Wartość
a	0,31
b	3,00
c	$5,83 \times 10^{-4}$
d	0
e	$-7,41 \times 10^{-6}$

Tabela 17. Obliczone wartości k'_3 i k'_4 .

Stosunek molowy metanol:PC = 15:1; ilość [HTMG]OFP = 1,0% mol. względem wsadu PC; masa substratów = 80 g.

Temperatura [$^{\circ}\text{C}$]	k'_3	k'_4
	$\left[\frac{\text{L}^{2,31}}{\text{mol}^{2,31} \times \text{min}}\right]$	$\left[\frac{\text{mol}}{\text{L} \times \text{min}}\right]$
55	0,01196	0,000468
65	0,01888	0,000795

Wartości k'_3 oraz k'_4 podane w tabeli 17 pozwoliły na wyznaczenie energii aktywacji reakcji syntezy DMC (E_{a3}) oraz reakcji odwrotnej (E_{a4}), jak również na obliczenie czynników przedwykładniczych dla obu stałych charakterystycznych dla użytej ilości katalizatora (k_{03} , k_{04}). W celu wyznaczenia szukanych wielkości, należało rozwiązać układ równań uzyskanych na podstawie zależności (24) (p. 6.1.3.6.):

$$(40) \quad k'_3(328 \text{ K}) = k_{03} e^{\frac{-E_{a3}}{R \times 328 [\text{K}]}};$$

$$(41) \quad k'_3(338 \text{ K}) = k_{03} e^{\frac{-E_{a3}}{R \times 338 [\text{K}]}};$$

$$(42) \quad k'_4(328 \text{ K}) = k_{04} e^{\frac{-E_{a4}}{R \times 328 [\text{K}]}};$$

$$(43) \quad k'_4(338 \text{ K}) = k_{04} e^{\frac{-E_{a4}}{R \times 338 [\text{K}]}}.$$

Tabela 18 zawiera obliczone wartości szukanych energii aktywacji oraz czynników przedwykładniczych. Wyznaczone wartości energii aktywacji są stosunkowo niskie ($<50 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$), co wskazuje na to, że reakcja może zachodzić już w temperaturze normalnej [173]. To powoduje, że badanie kinetyki off-line tego procesu jest obarczone pewnym błędem, wynikającym, jak wcześniej zaznaczono, zachodzeniem reakcji już w pobranych próbkach. Należy jednak podkreślić, że uzyskane wartości energii aktywacji są zbliżone do danych literaturowych (tabela 19).

Tabela 18. Wyznaczone parametry równań Arrheniusa opisujących zależności stałych szybkości reakcji zachodzących podczas procesu otrzymywania DMC.

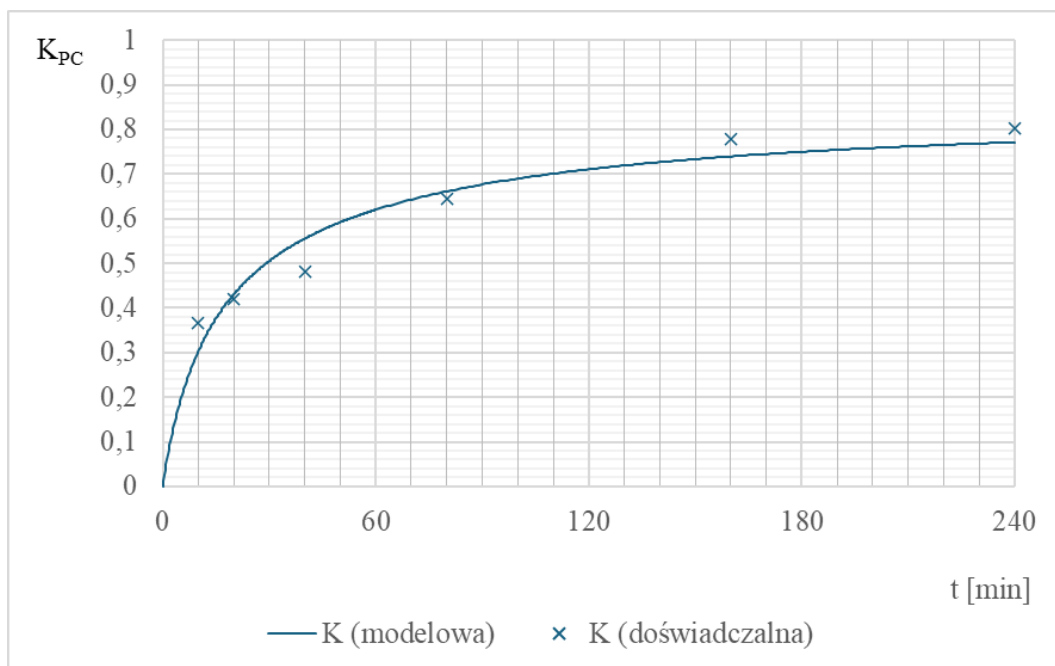
$k_{03} \left[\frac{\text{L}^{2,31}}{\text{mol}^{2,31} \times \text{min}} \right]$	$6,079 \times 10^4$
$E_{a3} \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right]$	42,1
$k_{04} \left[\frac{\text{mol}}{\text{L} \times \text{min}} \right]$	$2,714 \times 10^4$
$E_{a4} \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right]$	48,7

Tabela 19. Literaturowe wartości energii aktywacji reakcji otrzymywania DMC.

$E_{a3} \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right]$	Lit.
63,6	[147]
43,033	[134]
37,7	[141]
35,56	[152]
29,054	[172]

6.2.2.3. Wpływ ilości katalizatora

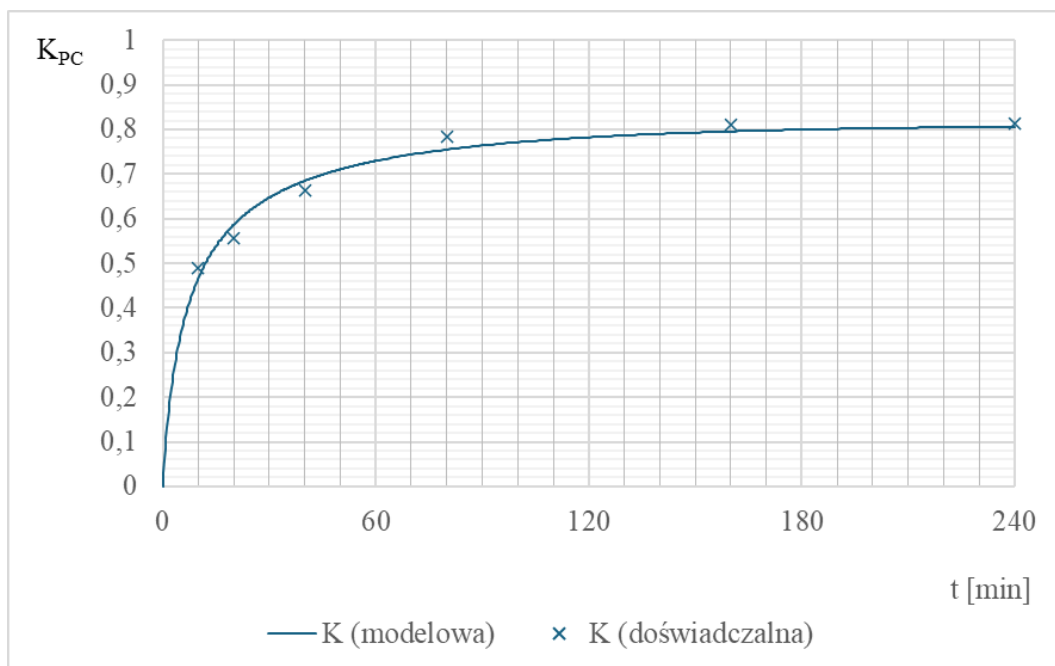
Badania nad wpływem ilości katalizatora na przebieg syntezy węglanu dimetylu przeprowadzono z zastosowaniem 0,5; 1,0 i 1,5% mol. katalizatora względem wsadu PC. Syntezy prowadzono w temperaturze 65°C, a stosunek molowy metanol:PC wynosił 15:1. Zależność konwersji węglanu propylenu w czasie przy zastosowaniu 0,5 i 1,5% mol. [HTMG]OFP zilustrowano na wykresach 40 i 41. Analogiczną zależność zarejestrowaną w obecności 1,0% mol. katalizatora przedstawiono na wykresie 39.



Wykres 40. Konwersja PC w funkcji czasu (0,5% mol. [HTMG]OFP).

Temperatura = 65°C; stosunek molowy metanol:PC = 15:1; masa substratów = 80 g.

Za parametr ilościowy charakteryzujący wpływ stężenia katalizatora na szybkość reakcji chemicznej przyjęto wykładnik potęgi f określony w równaniu (30). W celu wyznaczenia parametru f , wyznaczono stałe szybkości reakcji k'_3 i k'_4 dla każdej z przeprowadzonych syntez wykorzystując wbudowany w program *Microsoft Excel* dodatek *Solver* (algorytm ewolucyjny). Stałe k'_3 i k'_4 (tabela 20) wyznaczono dla minimalnej wartości sumy kwadratów różnic między rzeczywistymi a obliczonymi wartościami K_{PC} .



Wykres 41. Konwersja PC w funkcji czasu (1,5% mol. [HTMG]OFP).

Temperatura = 65°C; stosunek molowy metanol:PC = 15:1; masa substratów = 80 g.

Tabela 20. Obliczone wartości k'_3 i k'_4 .

Temperatura = 65°C; stosunek molowy metanol:PC = 15:1; masa substratów = 80 g.

Ilość [HTMG]OFP		k'_3	k'_4
[% mol.]	$[\frac{\text{mol}}{\text{L}}]$	$[\frac{\text{L}^{2,31}}{\text{mol}^{2,31} \times \text{min}}]$	$[\frac{\text{mol}}{\text{L} \times \text{min}}]$
0,5	0,007	0,01106	0,000466
1,0	0,014	0,01888	0,000795
1,5	0,021	0,02643	0,001113

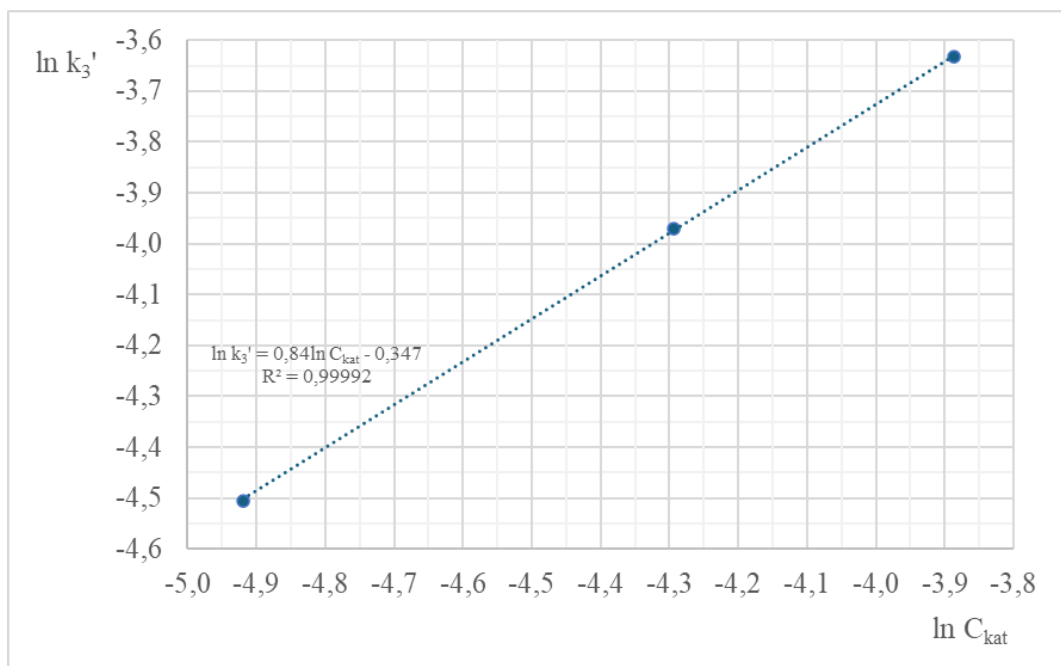
Jak przedstawiono w równaniu (30), stała k'_3 jest równa iloczynowi $k_3 C_{\text{kat}}^f$:

$$(44) \quad k'_3 = k_3 C_{\text{kat}}^f$$

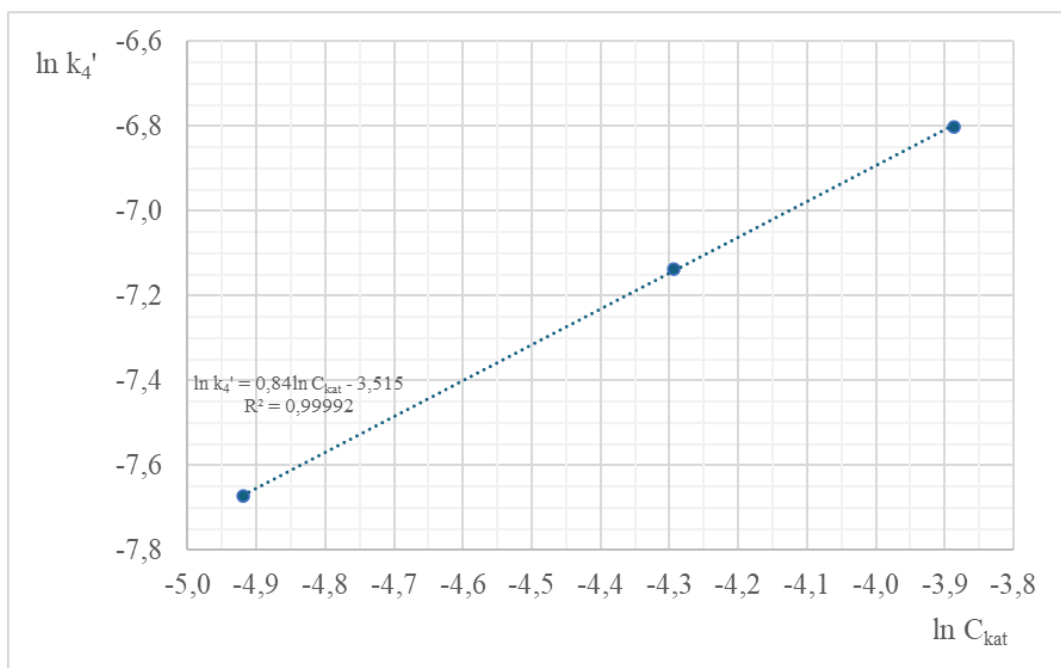
Po zlogarytmowaniu powyższego równania, otrzymuje się zależność:

$$(45) \quad \ln k'_3 = f \ln C_{\text{kat}} + \ln k_3$$

Analogicznymi zależnościami powiązane są również stałe k'_4 i k_4 . Na podstawie danych zawartych w tabeli 20, wykreślono równanie (45), którego graficzną postać przedstawiono na wykresie 42. Wykres 43 natomiast przedstawia równanie funkcji $\ln k'_4 = f \ln C_{\text{kat}} + \ln k_4$.



Wykres 42. Funkcja $\ln k_3' = f \ln C_{\text{kat}} + \ln k_3$.



Wykres 43. Funkcja $\ln k_4' = f \ln C_{\text{kat}} + \ln k_4$.

Zależności $\ln k_3'$ i $\ln k_4'$ od $\ln C_{\text{kat}}$ są liniowe. Metodą regresji liniowej wyznaczono współczynnik f oraz stałe szybkości reakcji k_3 i k_4 dla temperatury 65°C (tabela 21).

Tabela 21. Wartość współczynnika f oraz stałych szybkości reakcji k_3 i k_4 dla 65°C .

f	0,84
$k_3 \left[\frac{\text{L}^{3,15}}{\text{mol}^{3,15} \times \text{min}} \right]$	0,707
$k_4 \left[\frac{\text{mol}^{0,16}}{\text{L}^{0,16} \times \text{min}} \right]$	0,0298

Na podstawie obliczeń uzyskano wartość współczynnika f równą 0,84. Empiryczna postać równania kinetycznego otrzymywania węglanu dimetylu z PC i metanolu w obecności katalizatora [HTMH]OFP przyjęła następującą postać:

$$(46) \quad r_{\text{DMC}} = k_3 C_{\text{kat}}^{0,84} C_{\text{metanol}}^{0,31} C_{\text{PC}}^{3,00} - k_4 C_{\text{kat}}^{0,84}.$$

Równanie kinetyczne reakcji wyrażone poprzez K_{PC} (dla stosunku molowego metanol:PC wynoszącego 15:1) przedstawiono poniżej:

$$(47) \quad r_{\text{DMC}} = k_3 C_{\text{kat}}^{0,84} C_{\text{PC}}^{3,31} (15 - 2K_{\text{PC}})^{0,31} (1 - K_{\text{PC}})^{3,00} - k_4 C_{\text{kat}}^{0,84}.$$

6.2.3. Sprawdzenie powtarzalności stosowanej metody syntezy węglanu dimetylu

Wykonano badania mające na celu sprawdzenie powtarzalności stosowanej metody syntezy węglanu dimetylu. Wykonano trzy syntezy DMC w 65°C . Początkowy stosunek molowy metanol:PC wynosił 5:1. Zastosowano katalizator [HTMG]OFP w ilości 1,4% mol. względem wsadu PC. Czas reakcji wynosił 3 h. Wydajności syntezy DMC oraz konwersje PC przedstawiono w tabeli 22. Niepewności bezwzględne i względne konwersji PC i wydajności DMC obliczono analogicznie jak w przypadku wydajności PC i 4-MOD w p. 6.1.5. (tabela 9).

Niepewność względna obliczona dla wydajności syntezy węglanu dimetylu nie przekroczyła 5% (2,5%), co świadczy o tym, że wartości charakteryzują się niskim rozrzutem. Podobną wartość niepewności względnej uzyskano dla konwersji PC (2,4%). Uzyskane wyniki pokazują zatem, że stosowana metoda otrzymywania PC jest powtarzalna.

Tabela 22. Badania powtarzalności syntezy węglanu dimetylu.

Temperatura = 65°C; czas = 3 h; stosunek molowy metanol:PC = 5:1; ilość katalizatora = 1,4% mol. względem wsadu PC; masa substratów = 80 g; ilość powtórzeń (n) = 3.

Lp.	Konwersja PC [%]	Wydajność DMC [%]
1	58	57
2	54	53
3	54	53
Średnia	55	54
Niepewność bezwzględna [%]	1	1
Niepewność względna [%]	2,4	2,5

6.2.4. Badania nad syntezą węglanu dimetylu z zastosowaniem węglanu propylenu otrzymanego metodą alkoholizy mocznika

Przeprowadzono syntezę węglanu dimetylu z zastosowaniem węglanu propylenu otrzymanego metodą laboratoryjną (p. 6.1.7.). Reakcję prowadzono przez 3 h w 65°C w obecności katalizatora [HTMG]OFP, którego użyto w ilości 1,4% mol. względem wsadu PC. Stosunek molowy metanol:PC wynosił 5:1.

Tabela 23. Porównanie syntez DMC przeprowadzonych z zastosowaniem PC odczynnikowego i otrzymanego na drodze alkoholizy mocznika.

Temperatura = 65°C; czas = 3 h.

^aPC – 305 mmol; metanol – 1525 mmol; [HTMG]OFP – 4 mmol.

^bFracja 2A – 31,2 g; metanol – 1525 mmol; [HTMG]OFP – 4 mmol.

Lp.	Wydajność [%]
1 ^a	54
2 ^b	51

Zastosowanie węglanu propylenu uzyskanego na drodze alkoholizy mocznika i oczyszczonego na drodze destylacji pozwoliło na uzyskanie 51-procentowej wydajności reakcji (tabela 23, próba 2). To nieznacznie mniej niż w przypadku zastosowania odczynnikowego PC (54%). Mogło być to spowodowane tym, że użyty do syntezy węglan propylenu zawierał glikol propylenowy, którego obecność sprawiła, że stan równowagi został osiągnięty szybciej niż w przypadku zastosowania odczynnikowego PC. W celu poprawy wydajności reakcji węglanu dimetylu, należy obniżyć zawartości PG w zsyntezowanym PC. Aby to osiągnąć, potrzebne jest zastosowanie kolumn destylacyjnych o lepszych parametrach rozdzielania. Innym rozwiązaniem jest przeprowadzenie otrzymywania DMC z zastosowaniem techniki destylacji reaktywnej, która pozwoli wyeliminować problem z ustalaniem się równowagi reakcji limitującej wydajność syntezy.

6.2.5. Badania nad oczyszczaniem węgla dimetylu i nawrotem katalizatora wraz z nieprzereagowanym węglanem propylenu

Przeprowadzono proces oczyszczania węgla dimetylu metodą destylacji pod ciśnieniem atmosferycznym. Badania te miały na celu uzyskanie węgla dimetylu o czystości >98% zgodnie z Indywidualnym Planem Badawczym. Jako wsad do destylacji wykorzystano mieszaninę poreakcyjną, którą uzyskano, prowadząc syntezę DMC w tych samych warunkach, w których realizowano badania nad doбором katalizatora (temperatura 65°C; czas 3 h; stosunek molowy metanol:PC 5:1; ilość [HTMG]OFP 1,4% mol. względem wsadu PC). Jako wsad do destylacji wykorzystano 100,0 g mieszaniny poreakcyjnej. Aparatura do destylacji posiadała kolumnę wypełnioną pierścieniami Białeckiego (długość wypełnienia – 30 cm). W tabeli 24 przedstawiono skład wsadu do destylacji oraz uzyskanego destylatu (frakcja 1C) i pozostałości. Frakcję 1C odbierano w temperaturze 63°C. Wyniki pokazują, że destylat stanowił mieszaninę DMC:metanol o stosunku masowym 22,8:77,2. Pozostałość po destylacji stanowiła natomiast mieszanina składająca się głównie z PG i PC oraz niewielkich ilości metanolu, DMC, 2-PG oraz katalizatora. Skład destylatu wynika z faktu, że DMC i metanol tworzą mieszaninę azeotropową [174].

Tabela 24. Destylacja atmosferyczna mieszaniny poreakcyjnej pochodzącej z procesu otrzymywania węgla dimetylu.

	Masa [g]	Zawartość [% mas.]				
		Metanol	DMC	PG	PC	Inne
Wsad	100,0	46,5	19,2	16,5	16,0	1,8
Frakcja 1C	63,0	77,2	22,8	-	-	-
Pozostałość C	35,9	3,2	0,1	37,0	54,1	5,6
Straty	1,1					

Na podstawie danych przedstawionych w tabeli 24 można zauważyć, że podczas destylacji doszło do zmniejszenia ilości DMC i PG, natomiast wzrosła masa metanolu i PC w układzie. Można wytłumaczyć to faktem, że podczas destylowania azeotropu DMC:metanol, metanol stanowi większość destylatu, w związku z czym równowaga reakcji podczas destylacji przesuwana jest w stronę substratów. Zachodząca podczas destylacji reakcja chemiczna jest możliwa, bowiem w destylowanej mieszaninie zawarty jest katalizator. Zjawisko to jest niekorzystne, co mocno ogranicza zastosowanie stosowanej metody otrzymywania DMC.

Drugim etapem oczyszczania DMC była destylacja azeotropowa, której poddana była frakcja 1C. Założonym celem było zastosowanie takiego czynnika, który tworzy z metanolem heteroazeotrop, wrzący w niższej temperaturze niż azeotrop DMC:metanol. Jako czynnik tworzący wspomniany heteroazeotrop wybrano cykloheksan. Azeotrop cykloheksan:metanol wrze w temperaturze 54°C [175], więc w niższej niż mieszanina DMC:metanol. Ponadto wspomniany azeotrop cykloheksan:metanol tworzy dwie fazy, co potencjalnie ułatwia rozdział cykloheksanu od metanolu.

W tabeli 25 przedstawiony składy i masy poszczególnych frakcji uzyskanych podczas destylacji azeotropowej z zastosowaniem cykloheksanu i frakcji 1C. Do destylacji wykorzystano 30,0 g frakcji 1C i 57,3 g cykloheksanu. W badaniach wykorzystano tę samą aparaturę, którą użyto do destylacji mieszaniny poreakcyjnej. Zgodnie z założeniami, w pierwszej kolejności uzyskano frakcję o temperaturze wrzenia 54°C. Uzyskany destylat rozdzielał się na dwie fazy (górną frakcją 1D_g, która była bogata w cykloheksan, oraz dolną frakcją 1D_d, która zawierała po ok. 45% metanolu i cykloheksanu oraz 10,0% DMC). W obu fazach występował również DMC, co nie było pożądane. W celu minimalizacji strat węgla dimetylu, konieczne byłoby bowiem przeprowadzenie dodatkowych operacji, które pozwoliłyby wydzielić DMC z frakcji 1D_g i 1D_d. Wyniki badań pokazały, że wykorzystując stosowaną aparaturę badawczą, nie było możliwe uzyskanie frakcji 1D_g i 1D_d zawierających wyłącznie cykloheksan i metanol. Być może wpływ na to miał fakt, że podczas destylacji tworzył się potrójny azeotrop DMC:cykloheksan:metanol lub zdolność rozdzielcza stosowanej kolumny destylacyjnej była zbyt niska, aby zapobiec zanieczyszczeniu azeotropu cykloheksan:metanol przez węgiel dimetylu. Ze względu na fakt, że w literaturze nie znaleziono informacji na temat powstawania azeotropu DMC:cykloheksan:metanol, trudno jednoznacznie określić przyczynę obecności DMC we frakcjach 1D_g i 1D_d.

Tabela 25. Destylacja azeotropowa frakcji 1C z zastosowaniem cykloheksanu.

	Masa [g]	Zawartość [% mas.]			
		Metanol	DMC	Cykloheksan	Inne
Frakcja 1C + cykloheksan (wsad)	30,0 + 57,3	26,6	7,8	65,6	-
Frakcja 1D _g	28,4	5,2	5,1	89,7	-
Frakcja 1D _d	39,3	45,4	10,0	44,6	-
Frakcja 2D	9,4	1,8	16,6	81,6	-
Pozostałość D	5,5	1,2	0,3	97,1	1,4
Straty	4,7				

Po uzyskaniu frakcji 1D_g i 1D_d podczas destylacji azeotropowej, otrzymano homogeniczną frakcję 2D. Zawierała ona 81,6% cykloheksanu, 16,6% DMC oraz 1,8% metanolu. Frakcja ta była najbogatsza w DMC, choć jej masa była niewielka (9,4 g). Pozostałość po destylacji stanowił natomiast przede wszystkim cykloheksan (97,1%).

Ze względu na fakt, że we frakcji 2D udział DMC był najwyższy, wykorzystano ją do procesu ekstrakcji z zastosowaniem węgla propylenu, pełniącego rolę ekstrahenta. Celem ekstrakcji było wyekstrahowanie DMC do fazy polarnej. Tabela 26 przedstawia składy fazy górnej (E_g) i dolnej (E_d). Faza E_g zawierała przede wszystkim cykloheksan (94,8%) oraz niewielkie ilości metanolu, DMC i węgla propylenu. Zgodnie z założeniami, w polarnej fazie E_d znalazła się większość węgla dimetylu, która znajdowała się we frakcji 2D. Faza E_d zawierała ponadto 81,7% PC, 3,4% cykloheksanu i 1,1% metanolu.

Tabela 26. Ekstrakcja węgla dimetylu do fazy polarnej.

	Masa [g]	Zawartość [% mas.]			
		Metanol	DMC	Cykloheksan	PC
Frakcja 2D + PC (wsad)	7,0+7,0	0,9	8,3	40,8	50,0
Faza E _g	5,4	1,8	3,0	94,7	0,5
Faza E _d	8,3	1,1	13,8	3,4	81,7
Straty	0,3				

Taki skład fazy E_d pozwalał na oddestylowanie w pierwszej kolejności przedgonu, zawierającego przede wszystkim cykloheksan i metanol, a następnie frakcję bogatą w DMC. Ze względu na fakt, że fazy E_d było zbyt mało na przeprowadzenie destylacji, sporządzono 170-gramową mieszaninę o składzie fazy E_d. Składy uzyskanych frakcji i pozostałości po destylacji przedstawiono w tabeli 27. Przedgon (frakcja 1F) zawierał ponad 50% DMC oraz większość cykloheksanu i metanolu znajdującego się we wsadzie do destylacji. Frakcja 2F zawierała ponad 98% DMC. Pozostałość F po destylacji składała się natomiast przede wszystkim z PC oraz niewielkiej ilości DMC. Udowodniono zatem, że możliwe jest uzyskanie DMC o czystości powyżej 95%, dzięki czemu osiągnięto założony w indywidualnym planie badawczym kamień milowy.

Tabela 27. Otrzymywanie frakcji bogatej w węglan dimetylu.

	Masa [g]	Zawartość [% mas.]			
		Metanol	DMC	Cykloheksan	PC
Wsad	170	1,1	13,8	3,4	81,7
Fracja 1F	18,4	18,5	54,0	27,5	-
Fracja 2F	13,6	1,6	98,4	< 0,2	< 0,2
Pozostałość F	134,6	-	1,4	-	98,6
Straty	3,4				

W celu ponownego wykorzystania katalizatora oraz nawrotu nieprzereagowanego węglanu propylenu, przeprowadzono destylację pozostałości C (tabela 24) pod obniżonym ciśnieniem (20 mbar). Założono, że na drodze destylacji próżniowej w pozostałości podestylacyjnej pozostanie mieszanina PC oraz katalizatora, która będzie mogła być zawrócona do kolejnej syntezy węglanu dimetylu. W tabeli 28 przedstawiono skład destylatu oraz pozostałości. W badaniach zastosowano 30 g pozostałości C. Okazało się, że w destylacie (frakcja 1G) niespodziewanie zidentyfikowano OFP. Pogłębiona analiza literatury naukowej wykazała, że pewne ciecze jonowe na bazie TMG są destylowalne pod obniżonym ciśnieniem (ang. *distillable ionic liquids*) [176,177]. Przeprowadzone badania wykazały zatem, że zawrócenie mieszaniny PC i katalizatora bez strat cieczy jonowej podczas destylacji jest niemożliwe.

Tabela 28. Uzyskanie mieszaniny PC i [HTMG]OFP na drodze destylacji próżniowej (20 mbar).

	Masa [g]	Zawartość [% mas.]					
		Metanol	DMC	PG	PC	OFP	Inne
Pozostałość C (wsad)	30,0	3,2	< 0,2	37,0	54,1	-	5,6
Fracja 1G	14,5	6,2	< 0,2	70,3	16,6	6,8	-
Pozostałość G	12,2	-	-	1,8	96,5	-	1,7
Straty	3,3						

Podsumowując badania nad oczyszczaniem węglanu dimetylu oraz możliwością nawrotu katalizatora wraz z nieprzereagowanym PC, należy stwierdzić, że zastosowana metoda syntezy DMC nie pozwala na pełne przereagowanie substratu będącego w niedomiarze, natomiast sposób rafinacji węglanu dimetylu jest skomplikowany i wymaga dodatkowych badań, aby zmaksymalizować końcowy uzysk produktu głównego a także oczyścić strumienie mogące być nawrócone do kolejnych cykli reakcyjnych. Nawrót [HTMG]OFP wraz z nieprzereagowanym węglanem propylenu nie został zrealizowany, ponieważ podczas destylacji próżniowej, która miała na celu usunięcie PG i pozostałości

niskowrzących związków od PC i cieczy jonowej, katalizator również ulegał oddestylowaniu. Możliwą ścieżką otrzymywania DMC o wysokiej czystości przy wysokiej konwersji substratów jest transestryfikacja węglanu propylenu metanolem na drodze destylacji reaktywnej [72], której przeprowadzenie wymaga jednak odpowiedniego zaprojektowania aparatury i doboru właściwych przepływów reagentów.

7. TECHNOLOGIA PRODUKCJI WĘGLANU PROPYLENU

7.1. Założenia procesowe

Na podstawie przeprowadzonych badań w skali laboratoryjnej wykonano projekt procesowy otrzymywania węglanu propylenu metodą alkoholizy mocznika. Ze względu na trudności napotkane podczas badań nad nawrotem katalizatora syntezy DMC oraz oczyszczaniem węglanu dimetylu, przygotowany projekt nie obejmował drugiego z badanych procesów.

Założono, że projektowana instalacja węglanu propylenu będzie pracowała periodycznie, w systemie 3-zmianowym 4 brygadowym. Założona wydajność instalacji wynosi 300 t/rok (nominalnie $41,67 \frac{\text{kg}}{\text{h}}$), a czas pracy instalacji – $7200 \frac{\text{h}}{\text{rok}}$.

Synteza węglanu propylenu będzie przebiegać w reaktorze ze stali emaliowanej w temperaturze 170°C przez 2 h w obecności katalizatora MgO:SiO₂ zol-żel 4:1. Mocznik, podobnie jak to miało miejsce podczas syntezy prowadzonej w skali 1 L (p. 6.1.6.), będzie dodawany po ogrzaniu reaktora do temperatury, w której będzie z łatwością rozpuszczał się w glikolu propylenowym. Podczas jednej doby będą wykonane 3 syntezy.

W trakcie syntezy azot będzie umożliwiał usuwanie amoniaku. W celu oczyszczenia odgazów z amoniaku w projekcie przewidziano zastosowanie absorbera zasilanego wodą. Założono, że podczas absorpcji nieprzereagowany HNCO usuwany wraz z amoniakiem z reaktora będzie reagował z wodą tworząc CO₂ i NH₃. Uzyskany podczas procesu odpad (stanowiący mieszaninę wody i rozpuszczonej w niej amoniaku i CO₂) będzie kierowany poza instalację. Konieczne są dodatkowe badania nad możliwością zagospodarowania uzyskanego odpadu.

Zawiesina poreakcyjna będzie kierowana na wirówkę, która będzie pracowała w sposób ciągły. Odzyskany mokry katalizator będzie mógł być zawrócony bezpośrednio do kolejnego cyklu reakcyjnego lub też wcześniej zregenerowany na drodze przemywania. W przeprowadzonych badaniach nad możliwością zawrotu MgO:SiO₂ zol-żel 4:1 (p. 6.1.4.), do przemywania stosowano aceton, który można było w łatwy sposób odparować z powierzchni katalizatora. Z tego powodu aceton był bardzo wygodnym odczynikiem użytym w badaniach eksperymentalnych. Ze względu na fakt, że jest to substancja łatwopalna, operowanie nią w skali technicznej wymaga zwiększenia rygoru bezpieczeństwa oraz wykorzystania urządzeń dostosowanych do pracy w strefach zagrożenia wybuchem. Ponadto katalizator zawracany do reaktora nie musi być dobrze wysuszony. Z tego powodu aceton może być potencjalnie zastąpiony glikolem propylenowym. Proces przemywania za pomocą PG nie został w ramach pracy zbadany, przypuszczalnie jednak

mógłby on równie efektywnie jak aceton zregenerować katalizator. Ponadto na korzyść PG przemawia fakt, że glikol propylenowy po procesie przemywania mógłby trafić do węzła oczyszczania głównego produktu, co umożliwi ponowne jego wykorzystanie a także odzysk wymytego z katalizatora PC. Wymienione wyżej hipotezy wymagają jednak potwierdzenia na drodze dodatkowych badań eksperymentalnych.

Węzeł oczyszczania będzie się składać z dwóch kolumn destylacyjnych: próżniowej i pracującej pod ciśnieniem atmosferycznym. Cykl destylacyjny będzie przebiegał raz na dobę, co oznacza, że podczas jednego cyklu będą przerabiane 3 szarże surowego produktu. Podobnie jak w podczas badań nad oczyszczaniem węglanu propylenu w skali laboratoryjnej (p. 6.1.7.), główny produkt reakcji będzie odbierany podczas destylacji próżniowej jako druga frakcja. Pozostałość podestylacyjna, zawierająca oprócz PC i PG również 4-MOD, 5-MOD, 2-HPC i 2-PG będzie usuwana poza instalację. Korzystnym rozwiązaniem jest przeprowadzenie dodatkowych badań nad możliwością oczyszczenia poszczególnych składników do czystości handlowej. Tych badań w ramach prac nad syntezą PC nie przeprowadzono.

Podczas destylacji atmosferycznej będzie przerabiana pierwsza frakcja uzyskana podczas destylacji próżniowej. W wyniku przeprowadzenia destylacji atmosferycznej uzyskany destylat (bogaty w PG) będzie nawracany do syntezy, natomiast pozostałość podestylacyjna, stanowiąca mieszaninę PG-PC zawierającą niemniej niż 70% PC, będzie dodatkowym odpadem do zagospodarowania lub produktem handlowym. Korzystnym rozwiązaniem jest wykonanie dodatkowych badań nad możliwością lepszego rozdziału PG od PC, co pozwoliłoby na uzyskanie obu składników o wysokiej czystości i zaimplementowanie otrzymanych wyników doświadczalnych w przygotowanym projekcie technologicznym. Niestety wykonane badania laboratoryjne nie przyniosły zadowalających rezultatów (p. 6.1.7., tabela 12).

Zaprojektowana instalacja będzie zasilana parą wodną o ciśnieniu 2, 6 i 20 bar(g), wodą chłodzącą i energią elektryczną. Założone parametry technologiczne odpowiadają uzyskanym w ramach badań laboratoryjnych wartościom.

7.2. Charakterystyka surowców i materiałów pomocniczych

7.2.1. Mocznik

Kod medium	MC
Wygląd	Białe ciało stałe

Zawartość mocznika	Nie mniej niż 99,5%
Zawartość wody	Nie więcej niż 0,2%
Temperatura topnienia	132-135°C
Gęstość nasypowa	700-800 $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$

7.2.2. Glikol propylenowy

Kod medium	PG
Wygląd	Bezbarwna ciecz
Zawartość glikolu propylenowego	Nie mniej niż 99,5%
Zawartość wody	Nie więcej niż 0,5%
Temperatura wrzenia	188°C
Gęstość (25°C)	1,03 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
Lepkość kinematyczna (25°C)	41,6 $\frac{\text{mm}^2}{\text{s}}$

7.2.3. Katalizator MgO:SiO₂ zol-żel 4:1

Kod medium	KT
Wygląd	Białe ciało stałe
Zawartość wilgoci	Nie więcej niż 0,1%
Gęstość nasypowa	600 $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
Uziarnienie:	0,125-0,3 mm – 65% mas. <0,125 mm - 35% mas.

7.2.4. Woda zdeminalizowana

Kod medium	DEM
pH	6,5
Wygląd	Bezbarwna ciecz

Przewodność właściwa	$3 \frac{\mu\text{S}}{\text{cm}}$
----------------------	-----------------------------------

7.2.5. Azot

Kod medium	AZOT
Zawartość N ₂	Nie mniej niż 99,8% obj.
Zawartość O ₂	Nie więcej niż 100 ppm

7.3. Charakterystyka produktów

7.3.1. Węglan propylenu

Kod medium	PC
Czystość	>99,0%
Wygląd	Bezbarwna ciecz
Temperatura wrzenia	240-243°C
Temperatura krzepnięcia	-49°C
Zapach	Owocowy
Gęstość (25°C)	$1,19 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
Lepkość kinematyczna (25°C)	$2,1 \frac{\text{mm}^2}{\text{s}}$
Zawartość PG	Nie więcej niż 1%

7.3.2. Węglan propylenu techniczny

Kod medium	TPC
Czystość	>70,0%
Wygląd	Bezbarwna ciecz
Gęstość (25°C)	$1,14 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
Lepkość kinematyczna (25°C)	$3,6 \frac{\text{mm}^2}{\text{s}}$

Zawartość PG

Nie więcej niż 30%

7.4. Charakterystyka odpadów

7.4.1. Odpad z adsorbera gazów wylotowych z reaktora R 101

Miejsce powstawania odpadów	Kolumna absorpcyjna K 104
Specyfikacja	Mieszanina wody z amoniakiem o następującym składzie:
Woda	67,0% mas.
Amoniak	30,2% mas.
Dwutlenek węgla	2,8% mas.
Ilość i sposób utylizacji	Ok. 860 L na szarżę. Odpad kierowany jest do oczyszczania w celu uzyskania amoniaku do syntezy mocznika. Potencjalnie odpad może również służyć jako medium chłodnicze. W celu określenia zastosowań odpadu konieczne jest przeprowadzenie dodatkowych badań w tym kierunku.

7.4.2. Pozostałość podestylacyjna z kuba kolumny K 110

Miejsce powstawania odpadów	Kolumna próżniowa K 110
Specyfikacja	Pozostałość organiczna o następującym składzie:
Węglan propylenu	74,0% m/m
4-Metylo-1,3-oksazolidyn-2-on	19,2% m/m
Glikol propylenowy	2,4% m/m
Karbaminian 2-hydroksypropylu	2,2% m/m
5-Metylo-1,3-oksazolidyn-2-on	1,5% m/m
Glikol dipropylenowy	0,7% m/m

Ilość i sposób utylizacji:

Ok. 350 L raz na dobę. Pozostałość może być kierowana do dalszego oczyszczania w celu uzyskania frakcji o wysokiej zawartości poszczególnych składników. Konieczne jest przeprowadzenie dodatkowych badań w tym zakresie.

7.4.3. Gazy odlotowe z adsorbera K 104

Specyfikacja

Azot zawierający śladowe ilości wilgoci, amoniaku i dwutlenku węgla

Ilość i sposób utylizacji

Po usunięciu wilgoci, gazy odlotowe mogłyby być zawrócone do procesu. Potrzebne są dodatkowe badania w celu weryfikacji hipotezy.

7.5. Charakterystyka wymaganych mediów energetycznych

Tabela 29. Charakterystyka pary wodnej 20 bar(g).

Kod medium:		SH		
	Jednostki	Min	Max	Dopuszcz.
Ciśnienie	bar(g)	20	22	23
Temperatura	°C	220	230	250
Opór cieplny osadu	$\frac{m^2K}{W}$	0,0002		

Tabela 30. Charakterystyka pary wodnej 6 bar(g).

Kod medium:		SM		
	Jednostki	Min	Max	Dopuszcz.
Ciśnienie	bar(g)	6	8	10
Temperatura	°C	165	180	200
Opór cieplny osadu	$\frac{m^2K}{W}$	0,0002		

Tabela 31. Charakterystyka pary wodnej 2 bar(g).

Kod medium:		SL		
	Jednostki	Min	Max	Dopuszcz.
Ciśnienie	bar(g)	2	3	6
Temperatura	°C	140	150	200
Opór cieplny osadu	$\frac{m^2K}{W}$	0,0002		

Tabela 32. Charakterystyka wody chłodzącej.

Kod medium:	WCH		
	Jednostki	Min	Max
Ciśnienie	bar(g)	5	6
Temperatura	°C	15	28
opór cieplny osadu	$\frac{m^2K}{W}$	0,00035	
Max temperatura wody powrotnej	°C	38	

Energia elektryczna:

Napięcie 400 V, 230 V

Częstotliwość 50 Hz

7.6. Wskaźniki zużycia surowców i substancji pomocniczych

Wskaźniki zużycia podano w przeliczeniu na 1 tonę wyprodukowanego węglanu propylenu w oparciu o wstępny bilans masowy przedstawiony w p. 7.8.

Surowce:

Mocznik 1405 kg

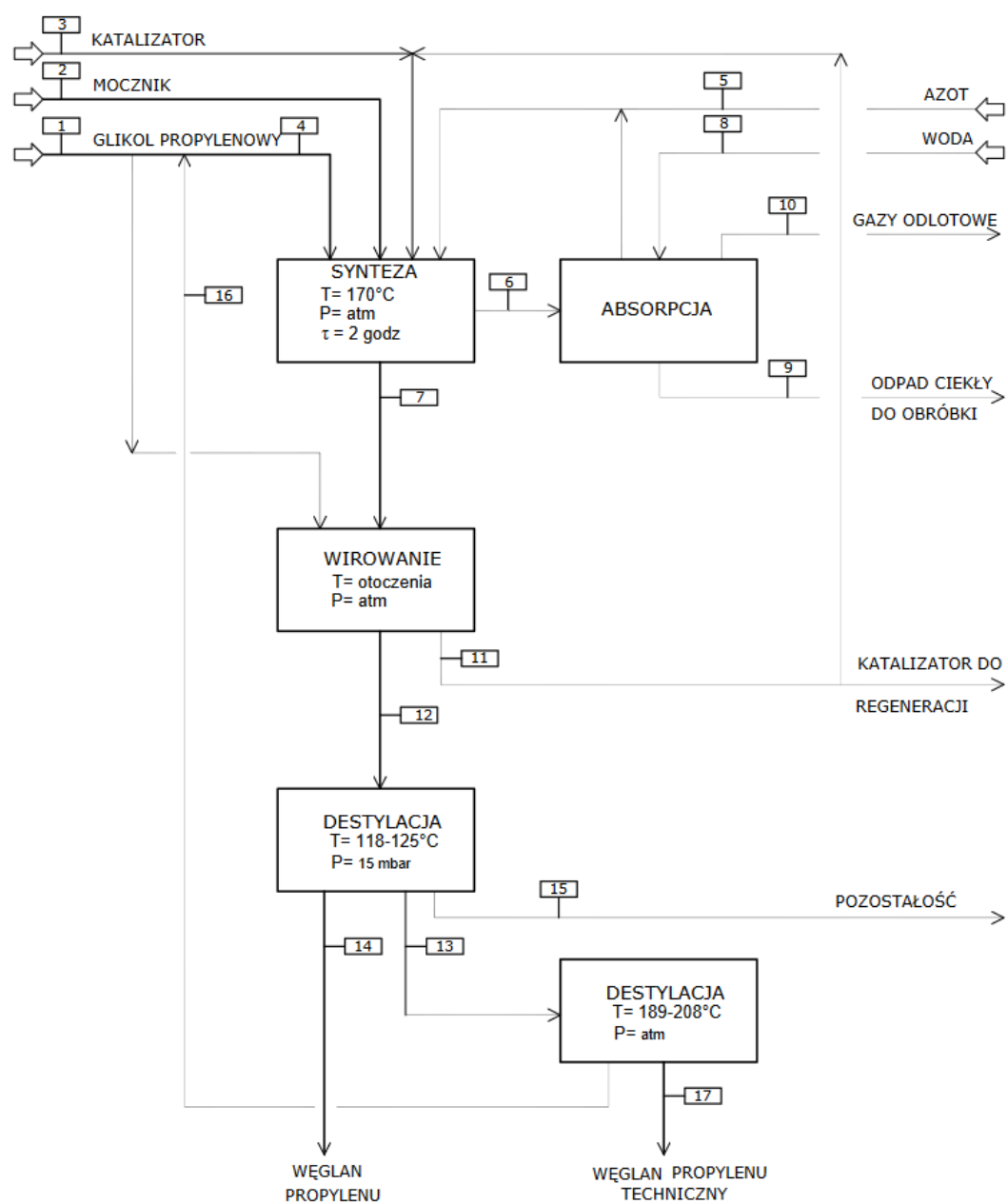
Glikol propylenowy 2024 kg

Katalizatory i chemikalia:

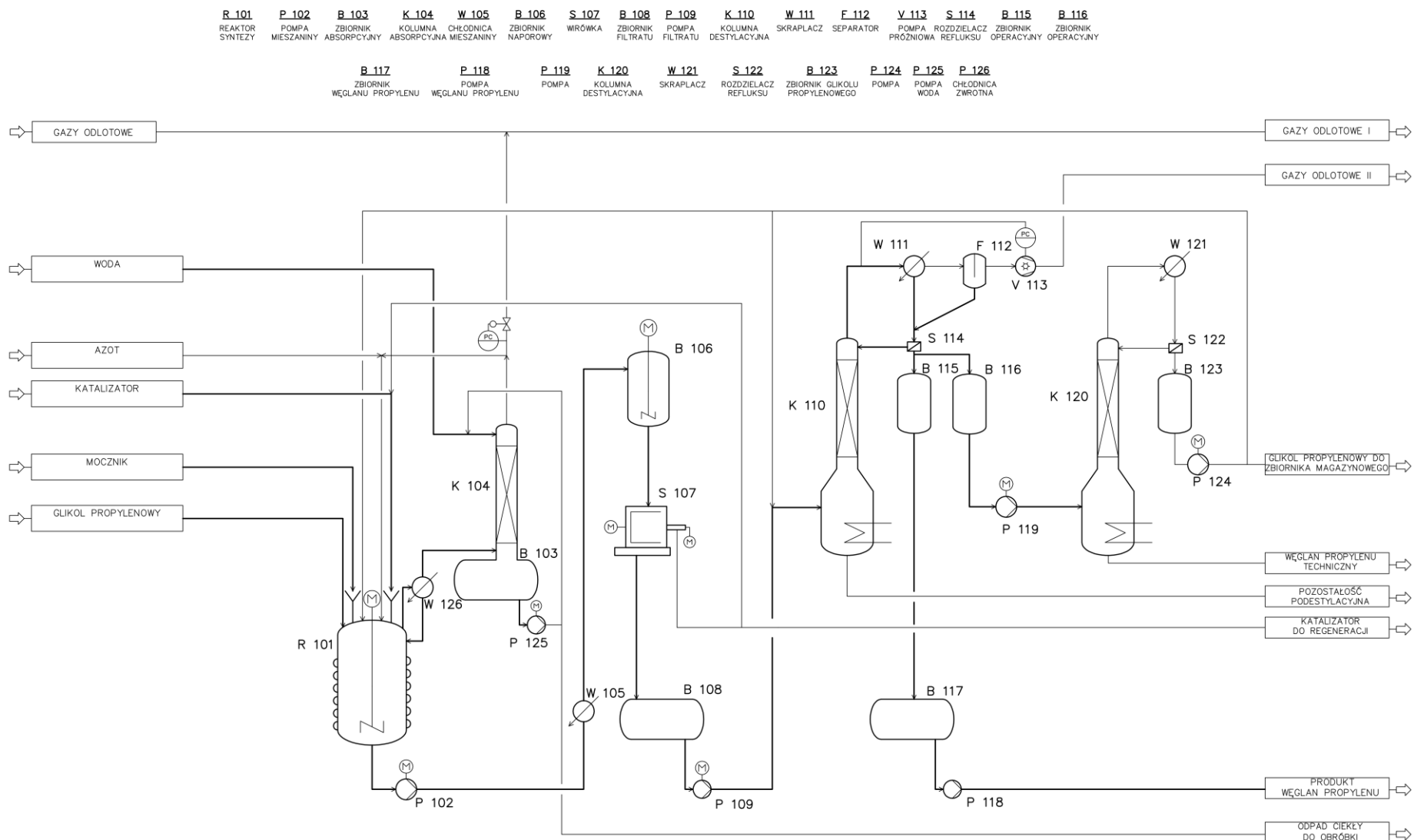
Katalizator 16,9 kg

Woda 1,75 m³

7.7. Schematy blokowy i technologiczny



Rysunek 35. Schemat blokowy procesu otrzymywania węglanu propyleny.



Rysunek 36. Koncepcja technologii otrzymywania węgla propylenu.

7.8. Bilans masowy

Tabela 33. Bilans masowy procesu otrzymywania węglanu propylenu.

Numer strumienia	1		2		3	
Medium	Glikol propylenowy świeży		Mocznik		Katalizator	
Składnik	$\frac{\text{kg}}{\text{szarża}}$	% mas.	$\frac{\text{kg}}{\text{szarża}}$	% mas.	$\frac{\text{kg}}{\text{szarża}}$	% mas.
Glikol propylenowy	674,5	99,5				
Mocznik			468	99,9		
Woda	3,3	0,5	0,5	0,1		
Glikol dipropylenowy						
Węglan propylenu						
Karbaminian 2-hydroksypropylu						
5-Metylo-1,3-oksazolidyn-2-on						
4-Metylo-1,3-oksazolidyn-2-on						
Kwas izocyjanianowy						
Amoniak						
Katalizator					5,6	100
Dwutlenek węgla						
Azot						
Razem	677,8	100,0	468,5	100,0	5,6	100,0

Tabela 34. Bilans masowy procesu otrzymywania węglanu propylenu cd.

Numer strumienia	4		5		6	
Medium	Glikol propylenowy		Azot		Gazy reakcyjne	
Składnik	$\frac{\text{kg}}{\text{szarża}}$	% mas.	$\frac{\text{kg}}{\text{szarża}}$	% mas.	$\frac{\text{kg}}{\text{szarża}}$	% mas.
Glikol propylenowy	1177,7	95,4				
Mocznik						
Woda	8,6	0,7			7,0	1,8
Glikol dipropylenowy						
Węglan propylenu	48,2	3,9				
Karbaminian 2-hydroksypropylu						
5-Metylo-1,3-oksazolidyn-2-on						
4-Metylo-1,3-oksazolidyn-2-on						
Kwas izocyjanianowy					23,2	6,1
Amoniak					251,8	66,5
Katalizator						
Dwutlenek węgla					2,3	0,6
Azot			94,2	100,0	94,2	24,9
Razem	1234,5	100,0	94,2	100,0	378,5	100,0

Tabela 35. Bilans masowy procesu otrzymywania węglanu propylenu cd.

Numer strumienia	7		8		9	
Medium	Zawiesina mieszaniny poreakcyjnej		Woda		Odpad ciekły	
Składnik	$\frac{\text{kg}}{\text{szarża}}$	% mas.	$\frac{\text{kg}}{\text{szarża}}$	% mas.	$\frac{\text{kg}}{\text{szarża}}$	% mas.
Glikol propylenowy	629,0	44,2				
Mocznik						
Woda	5,6	0,4	585,5	100,0	577,6	67,0
Glikol dipropylenowy	0,8	0,1				
Węglan propylenu	756,6	53,1				
Karbaminian 2-hydroksypropylu	2,5	0,2				
5-Metylo-1,3-oksazolidyn-2-on	1,7	0,1				
4-Metylo-1,3-oksazolidyn-2-on	22,5	1,6				
Kwas izocyjanianowy						
Amoniak					260,0	30,2
Katalizator	5,6	0,4				
Dwutlenek węgla					24,1	2,8
Azot						
Razem	1424,3	100,0	585,5	100,0	861,7	100,0

Tabela 36. Bilans masowy procesu otrzymywania węglanu propylenu cd.

Numer strumienia	10		11		12	
Medium	Gazy odlotowe		Katalizator wilgotny		Mieszanina poreakcyjna	
Składnik	$\frac{\text{kg}}{\text{szarża}}$	% mas.	$\frac{\text{kg}}{\text{h}}$	% mas.	$\frac{\text{kg}}{\text{h}}$	% mas.
Glikol propylenowy			0,7	30,6	77,9	44,3
Mocznik						
Woda	5,1	5,0		0,3	0,7	0,4
Glikol dipropylenowy					0,1	0,1
Węglan propylenu			0,8	36,9	93,7	53,3
Karbaminian 2-hydroksypropylu			0,0	0,1	0,3	0,2
5-Metylo-1,3-oksazolidyn-2-on			0,0	0,1	0,2	0,1
4-Metylo-1,3-oksazolidyn-2-on			0,0	1,1	2,8	1,6
Kwas izocyjanianowy						
Amoniak	1,0	1,0				
Katalizator			0,7	30,9		
Dwutlenek węgla	2,0	2,0				
Azot	94,2	92,1				
Razem	102,3	100,0	2,3	100,0	175,8	100,0

Tabela 37. Bilans masowy procesu otrzymywania węglanu propylenu cd.

Numer strumienia	13		14		15	
	Fracja PG-PC		Węglan propylenu		Pozostałość po destylacyjna	
Medium	kg	% mas.	kg	% mas.	kg	% mas.
Składnik	szarża		szarża		szarża	
Glikol propylenowy	618,3	64,6	2,4	0,7	2,7	2,4
Mocznik						
Woda	5,4	0,6	0,1	0,0		
Glikol dipropylenowy					0,8	0,7
Węglan propylenu	333,4	34,8	330,8	99,3	85,6	74,0
Karbaminian 2-hydroksypropylu					2,5	2,2
5-Metylo-1,3-oksazolidyn-2-on					1,7	1,5
4-Metylo-1,3-oksazolidyn-2-on					22,3	19,3
Kwas izocyjanianowy						
Amoniak						
Katalizator						
Dwutlenek węgla						
Azot						
Razem	957,1	100,0	333,3	100,0	115,7	100,0

Tabela 38. Bilans masowy procesu otrzymywania węglanu propylenu cd.

Numer strumienia	16		17	
	Glikol propylenowy zawrotowy		Węglan propylenu techniczny	
Medium	kg	% mas.	kg	% mas.
Składnik	szarża		szarża	
Glikol propylenowy	503,2	90,4	115,1	28,7
Mocznik				
Woda	5,3	1,0	0,1	0,0
Glikol dipropylenowy				
Węglan propylenu	48,2	8,7	285,2	71,2
Karbaminian 2-hydroksypropylu				
5-Metylo-1,3-oksazolidyn-2-on				
4-Metylo-1,3-oksazolidyn-2-on				
Kwas izocyjanianowy				
Amoniak				
Katalizator				
Dwutlenek węgla				
Azot				
Razem	556,7	100,0	400,4	100,0

7.9. Harmonogram pracy

Węzeł syntezy pracuje okresowo zgodnie z harmonogramem przedstawionym w tabeli 39. Węzeł składa się z reaktora R 101 wyposażonego w mieszadło i naspawane u-rurki oraz z chłodnicy zwrotnej W 126. Synteza jest etapem limitującym procesu otrzymywania PC. Węzeł odwirowania katalizatora pracuje w sposób ciągły, natomiast węzeł oczyszczania węglanu propylenu i regeneracji glikolu propylenowego pracują raz na dobę, przerabiając w ciągu jednego cyklu destylacyjnego 3 szarże surowego produktu.

Tabela 39. Harmonogram pracy węzła syntezy.

Lp.	Operacja	Ilości	Czas operacji [h]	Parametr kontrolowany	Uwagi
1	Przygotowanie reaktora		1,0		
2	Przygotowanie kolumny absorpcyjnej		0,5		
3	Załadunek glikolu propylenowego	1234,5 kg	0,7		
4	Załadunek katalizatora	5,6 kg	0,3		
5	Podgrzanie mieszaniny	1240,1 kg	1,0	od 25°C do 150°C	Mieszanie 700 $\frac{\text{obr.}}{\text{min}}$
6	Załadunek mocznika	468,5 kg	0,7		
7	Podgrzewanie mieszaniny		0,5	od 150°C do 170°C	Mieszanie 700 $\frac{\text{obr.}}{\text{min}}$
8	Prowadzenie syntezy		2,0		Mieszanie 700 $\frac{\text{obr.}}{\text{min}}$
9	Analizy		0,8		
10	Wyładunek	1424,3 kg	0,5		
	RAZEM		8,0		

7.10. Opis procesu

Reakcja wytworzenia węglanu propyleny jest prowadzona w reaktorze R 101 w sposób okresowy. Do reaktora dozowane są glikol propylenowy i wsypywany jest katalizator w odpowiedniej ilości. Zawartość reaktora jest podgrzewana do temperatury 150°C a następnie do reaktora R 101 dodawany jest mocznik. Temperatura w reaktorze zostaje podgrzana do 170°C i jest ona utrzymywana przez 2 godziny. W trakcie reakcji wydziela się gazowy amoniak. W celu usuwania amoniaku ze środowiska reakcji do reaktora R 101 wprowadza się azot. Azot wraz z amoniakiem oraz nieprzereagowanym kwasem izocyjanianowym jest kierowany przez chłodnicę zwrotną W 126, gdzie zostaje schłodzony w celu zmniejszenia ubytków surowców, na kolumnę absorpcyjną zasilaną wodą a następnie oczyszczony gaz kierowany jest poza instalację. Zanieczyszczona woda jako odpad ciekły usuwany jest do obróbki (utylicacji) poza instalację.

Po czasie 2 godzin zawartość reaktora jest kierowana do zbiornika naporowego B 106 przez chłodnicę W 105, gdzie mieszanina poreakcyjna schładzana zostaje do 30°C. Z tego zbiornika jest ona podawana grawitacyjnie na wirówkę S 107 gdzie następuje usunięcie katalizatora jako mokrego placka ze strumienia cieczy. Katalizator w tej formie jest kierowany do regeneracji i może być zawracany do reakcji. Regeneracja katalizatora

może być przeprowadzona na drodze jego przemywania glikolem propylenowym. Operacja ta nie została ujęta w niniejszej koncepcji procesu.

Ciecz oczyszczona z katalizatora z wirówki S 107 jest kierowana grawitacyjnie do zbiornika buforowego B 108 skąd pompą P 109 jest podawana do kolumny destylacyjnej K 110. Kolumna destylacyjna K 110 pracuje w sposób okresowy. Destylacja w tej kolumnie jest prowadzona pod obniżonym ciśnieniem do 15 mbar abs uzyskanym za pomocą pompy próżniowej V 113. Opary z części wyparnej kolumny kierowane są na złoże i ze złoża na skraplacz W 111 gdzie są skraplane. Skropliny ze skraplacza W 111 są kierowane na rozdzielacz refluksu S 114 z którego część skroplin jest kierowana do kolumny K 110 jako orosienie a pozostała część grawitacyjnie spływa do zbiorników B 115 i B 116. W pierwszej fazie destylacji, gdy odbierana jest frakcja bogata w glikol propylenowy, skropliny kierowane są do zbiornika B 116. W drugiej ostatniej fazie destylacji, gdy skropliny zawierają już węglan propylenu, skropliny te kierowane są do zbiornika B 115. Pozostałość z dołu kolumny K 110 jako odpad kierowana jest poza instalację.

Węglan propylenu ze zbiornika operacyjnego B 115 kierowany jest do zbiornika buforowego B 117 skąd pompą P 118 kierowany jest poza instalację jako gotowy produkt.

Skropliny ze zbiornika operacyjnego B 116 podawane są pompą P 119 do kolumny destylacyjnej K 120. Kolumna destylacyjna K 120 pracuje w sposób okresowy. Kolumna ta pracuje pod ciśnieniem atmosferycznym. Zadaniem tej kolumny jest maksymalne usunięcie glikolu propylenowego z węglanu propylenu. Opary ze szczytu kolumny K 120 kierowane są na skraplacz W 121 gdzie są skraplane. Skropliny ze skraplacza W 121 kierowane są grawitacyjnie na rozdzielacz refluksu S 122 skąd część skroplin kierowana jest na kolumnę K 120 jako orosienie a pozostała część spływa do zbiornika B 123. Glikol propylenowy ze zbiornika B 123 zawracany jest pompą P 124 do reaktora R 101. Pozostały w dole kolumny K 120 węglan propylenu zawierający ok. 30% glikolu propylenowego jest kierowany poza instalację.

7.11. Specyfikacja kluczowych aparatów i urządzeń

Tabela 40. Specyfikacja kluczowych aparatów i urządzeń.

Pozycja schematu	Nazwa aparatu	Dane techniczne	Materiał podstawowy ^a	Parametry robocze ^a		Uwagi
				Ciśnienie bar(g)	Temperatura °C	
R 101	Reaktor syntezy	$V_{\text{rob}} = 2,7 \text{ m}^3$ $V_{\text{cat}} = 3,9 \text{ m}^3$ $D = 1500 \text{ mm}$ $H = 2500 \text{ mm}$	stal emaliowana		170	Rurki naszpawane na zewnątrz. Wyposażony w mieszadło. Powierzchnia grzewcza ok. 10 m^2 . Moc grzewcza ok. 200 kW.
P 102	Pompa mieszaniny	$C = 3,18 \text{ m}^3/\text{h}$	stal 304		170	
B 103/ K 104	Zbiornik absorpcyjny/ Kolumna absorpcyjna	$V_{\text{rob}} = 3,8 \text{ m}^3$ $V_{\text{cat}} = 6,3 \text{ m}^3$	stal 316 stal 316		30	Pojemność przyjęta na trzy szarże.
W 105	Chłodnica mieszaniny	$Q = 377 \text{ kW}$	stal 304		170/30	
B 106	Zbiornik naporowy	$V_{\text{rob}} = 1,4 \text{ m}^3$	stal 304		30	Wyposażony w mieszadło.
S 107	Wirówka	$C = 0,2 \text{ m}^3/\text{h}$	stal 304		30	
B 108	Zbiornik filtratu	$V_{\text{rob}} = 4,1 \text{ m}^3$	stal 304		30	
P 109	Pompa filtratu	$C = 8,2 \text{ m}^3/\text{h}$	stal 304		30	
K 110	Kolumna destylacyjna	$V_{\text{rob}} = 2,7 \text{ m}^3 \text{ b}$ $V_{\text{cat}} = 3,6 \text{ m}^3 \text{ b}$ $Q = \text{ok. } 100 \text{ kW}$	stal 304	0,015	118/125	Ogrzewanie elektryczne lub para wodna.
W 111	Skraplacz	$Q = 365 \text{ kW}$	stal 304		110/25	
F 112	Separator	$V_{\text{rob}} = 0,5 \text{ m}^3$	stal 304		25	
V 113	Pompa próżniowa	wg. producenta	wg. producenta		25	
S 114	Rozdzielacz refluksu	$R/D = 0,2-5$	stal 304		25	Regulowany stosunek oroszenia.
B 115	Zbiornik operacyjny	$V_{\text{rob}} = 1,0 \text{ m}^3$	stal 304		25	
B 116	Zbiornik operacyjny	$V_{\text{rob}} = 2,8 \text{ m}^3$	stal 304		25	
B 117	Zbiornik węglańu propylenu	$V_{\text{rob}} = 1,0 \text{ m}^3$	stal 304		25	
P 118	Pompa węglańu propylenu	$C = 1,0 \text{ m}^3/\text{h}$	stal 304		25	
P 119	Pompa	$C = 2,8 \text{ m}^3/\text{h}$	stal 304		25	
K 120	Kolumna destylacyjna	$V_{\text{rob}} = 3,2 \text{ m}^3 \text{ b}$ $V_{\text{cat}} = 4,6 \text{ m}^3 \text{ b}$ $Q = \text{ok. } 40 \text{ KW}$	stal 304	1	189/208	Ogrzewanie elektryczne lub para wodna.
W 121	Skraplacz	$Q = 858,0 \text{ kW}$	stal 304		191/25	
S 122	Rozdzielacz refluksu	$R/D = 0,2-5$	stal 304		25	Regulowany stosunek oroszenia.
B 123	Zbiornik glikolu propylenowego	$V_{\text{rob}} = 1,2 \text{ m}^3$	stal 304		25	
P 124	Pompa	$C = 1,6 \text{ m}^3/\text{h}$	stal 304		25	
P 125	Pompa	$C = 0,6 \text{ m}^3/\text{h}$	stal 304		30	
W 126	Chłodnica zwrotna	$Q = 6 \text{ kW}$	stal 304		170/30	

Uwagi do tabeli 40:

^aParametry robocze i materiał podstawowy dotyczą części procesowej aparatu.

^bObjętość dotyczy części wyparnej.

Oznaczenia:

V – pojemność

D – średnica nominalna

H – wysokość

C – wydajność

Q – ilość wymienionego ciepła

8. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

1. Pogłębione studium literaturowe dotyczące syntezy PC metodą alkoholizy mocznika i DMC na drodze transestryfikacji węglanu propylenu metanolem wykazało, że w przypadku syntezy PC z PG i mocznika najlepszymi katalizatorami są tlenki i sole cynku oraz magnezu, z kolei reakcję transestryfikacji węglanu propylenu metanolem prowadzi się głównie w obecności homogenicznego metanolanu sodu, jednak możliwe jest również zastosowanie jako katalizatorów heterogenicznych anionitów czy glinokrzemianów posiadających centra kwasowe Lewisa. Aktywnymi katalizatorami syntezy węglanu dimetylu są również ciecze jonowe.
2. Opracowano metodę otrzymywania węglanu propylenu na drodze alkoholizy mocznika z wykorzystaniem katalizatora MgO-SiO₂ zol-żel 4:1. Katalizator ten charakteryzował się najlepszymi właściwościami. Prowadząc reakcję w 150°C przez 4 h (stosunek molowy PG:mocznik = 1:1; ilość katalizatora = 1,4% mas. względem wsadu surowców) pozwalał na uzyskanie 68-procentowej wydajności węglanu propylenu oraz stosunkowo niskich wydajności 4-MOD i 5-MOD (kolejno 5 i 1%). Ponadto MgO:SiO₂ zol-żel 4:1 był heterogeniczny, co umożliwiało jego łatwe nawrócenie do kolejnej syntezy. Spośród stosowanych katalizatorów cynkowych, magnezowych, wapniowych, cynowych, glinokrzemianowych i krzemionkowych, najwyższą wydajność węglanu propylenu uzyskano natomiast w obecności zasadowego węglanu cynku (79%) i tlenku cynku (77%). Katalizatory te były jednak homogeniczne, co utrudniało ich odzysk i nawrót do kolejnej syntezy. Katalizatorami heterogenicznymi, które również pozwalały na osiągnięcie ponad 70-procentowej wydajności reakcji, były tlenek magnezu i zasadowy węglan magnezu. Jednakże zarówno MgO jak i 4MgCO₃×Mg(OH)₂ nie były selektywne, ponieważ ich zastosowanie skutkowało uzyskaniem wysokiej (ponad 10-procentowej) wydajności produktu ubocznego (4-MOD). Z tego powodu do dalszych badań nad procesem otrzymywania PC wybrano MgO:SiO₂ zol-żel 4:1.
3. Wykazano, że syntezę PC w obecności MgO:SiO₂ zol-żel 4:1 korzystnie jest prowadzić z zastosowaniem 2-krotnego nadmiaru PG względem mocznika i z użyciem 0,3% mas. katalizatora. Dowiedziono również, że wzrost temperatury reakcji wpływał korzystnie na wydajność PC, jednakże bardzo istotny był odpowiednio długi czas prowadzenia procesu. Nadmierne wydłużenie reakcji po-

wodowało bowiem obniżenie wydajności reakcji, ponieważ dochodziło do rozkładu PC do CO₂ i PG. Najwyższą wydajność PC (93%) uzyskano, prowadząc proces przez 2 h w 170°C.

4. Na podstawie wykonanych eksperymentów zaproponowano model kinetyczny procesu i wyznaczono parametry równań Arrheniusa opisujące zależność stałych szybkości reakcji k_1 i k_2 od temperatury:

$$\frac{-dC_m}{dt} = k_1 C_m;$$

$$\frac{dC_{2\text{-HPC}}}{dt} = k_1 C_m - k_2 C_{2\text{-HPC}};$$

$$\frac{dC_{\text{PC}}}{dt} = k_2 C_{2\text{-HPC}};$$

$$k_{01} = 6,643 \times 10^{10} \frac{1}{\text{min}};$$

$$E_{a1} = 101,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}};$$

$$k_{02} = 3,290 \times 10^8 \frac{1}{\text{min}};$$

$$E_{a2} = 81,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}.$$

5. Dowiedziono, że stosowany w syntezie PC katalizator MgO:SiO₂ zol-żel 4:1 utrzymał aktywność katalityczną w 7. cyklu reakcyjnym. Ponadto przeniesiono z powodzeniem skalę procesu otrzymywania PC z reaktora 250 mL na reaktor 1-litrowy oraz uzyskano węglan propylenu o czystości powyżej 99% na drodze destylacji próżniowej.
6. Wykonano badania pod kątem doboru katalizatora do syntezy węglanu dimetylu metodą transestryfikacji węglanu propylenu metanolem. Reakcje prowadzono w reaktorze okresowym o objętości 250 mL w temperaturze 65°C przez 3 h (stosunek molowy metanol:PC = 5:1; ilość katalizatora = 1,4% mol. względem wsadu PC). W eksperymentach wykorzystano zasady organiczne (DBU, TBD i TMG) oraz ciecze jonowe zsyntezowane na ich bazie oraz DMAPA 6:1 i API 4:1. Wysokie wydajności reakcji (55-57%) uzyskano, stosując zasady organiczne (DBU, TMG i TBD). Podobne wyniki uzyskano dla [DBUH]OFP oraz [HTMG]OFP. Stosując jako katalizatory [DBUH]Lac, [TBDH]Lac, [HTMG]TFA, DMAPA 6:1 i API 4:1 uzyskano niskie wydajności DMC (0-7%), co sugeruje, że ciecze jonowe będące solami mocniejszych kwasów niż OFP nie były aktywne w zastosowanych warunkach syntezy DMC. Z kolei zastosowanie [DBU-C₆]OH i [DBU-C₈]OH pozwoliło na uzyskanie wydajności reakcji kolejno 35 i 24%. Do dalszych badań nad syntezą węglanu dimetylu wybrano katalizator [HTMG]OFP.

7. Wykazano, że stosunek molowy substratów ma duży wpływ na wydajność syntezy DMC. Najwyższą wydajność reakcji uzyskano dla stosunku molowego metanol:PC wynoszącego 15:1 (79%). Wydajność reakcji DMC dla początkowego stosunku molowego metanol:PC wynoszącego 5:1 i 2:1 osiągnęły wartości kolejno 52-58% i 27-32%.
8. Zaproponowano równanie kinetyczne syntezy węglanu dimetylu z metanolu i PC w obecności [HTMG]OFP jako katalizatora. Wyznaczono równanie kinetyczne reakcji oraz parametry równania Arrheniusa:

$$\frac{dC_{\text{DMC}}}{dt} = k_3 C_{\text{kat}}^{0,84} C_{\text{metanol}}^{0,31} C_{\text{PC}}^{3,00} - k_4 C_{\text{kat}}^{0,84};$$

$$k_{03} = 6,079 \times 10^4 \frac{\text{L}^{2,31}}{\text{mol}^{2,31} \times \text{min}};$$

$$E_{a3} = 42,1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}};$$

$$k_{04} = 2,714 \times 10^4 \frac{\text{mol}}{\text{L} \times \text{min}};$$

$$E_{a4} = 48,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}.$$

9. Do syntezy węglanu dimetylu zastosowano węglan propylenu otrzymany metodą alkoholizy mocznika i oczyszczony na drodze destylacji pod obniżonym ciśnieniem. Reakcję prowadzono przez 3 h w 65°C w obecności katalizatora [HTMG]OFP, którego użyto w ilości 1,4% mol. względem wsadu PC. Stosunek molowy metanol:PC wynosił 5:1. Wydajność reakcji wyniosła 51%. To nieznacznie mniej niż w przypadku zastosowania odczynnikowego PC (54%).
10. Metodami destylacyjnymi uzyskano węglan dimetylu o czystości 98,4%. Przeprowadzony sposób otrzymywania DMC okazał się jednak skomplikowany. Ponadto podczas procesu oczyszczania powstało dużo trudnych do zagospodarowania strumieni.
11. Nie powiodła się próba nawrotu katalizatora [HTMG]OFP. Katalizator ten posiadał cechy destylowanych cieczy jonowych i z tego powodu niemożliwe było nawrócenie nieprzereagowanego węglanu propylenu wraz z katalizatorem do kolejnej syntezy DMC.
12. Ze względu na trudności napotkane podczas badań nad syntezą węglanu dimetylu w trakcie realizacji projektu doktorskiego, konieczne są dalsze badania nad tym procesem.
13. Na podstawie wyników badań laboratoryjnych wykonano projekt technologiczny otrzymywania węglanu propylenu. Podano założenia procesowe instalacji produkującej 300 ton rocznie PC. Przedstawiono bilans masowy, schematy ideowy i

technologiczny oraz opis przebiegu procesu i harmonogram pracy. Dokonano specyfikacji aparatów.

9. OCENA MOŻLIWOŚCI WDROŻENIA

Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej "Błachownia" jest jednostką badawczą sektora chemii organicznej istniejącym od ponad 70 lat. Łukasiewicz – ICSO "Błachownia" prowadzi badania stosowane w zakresie opracowania, wdrażania i doskonalenia technologii chemicznych oraz wytwarzania produktów branżowych.

Projekt doktorski miał na celu rozszerzenie oferty badawczej Łukasiewicz – ICSO "Błachownia". Proponowany sposób otrzymywania węglanów organicznych charakteryzuje się innowacyjnością i wpisuje się w zasady tzw. „zielonej chemii”. Firmy chemiczne zlokalizowane w Unii Europejskiej, w trosce o środowisko muszą podejmować działania, które mają na celu zminimalizowanie negatywnego wpływu ich działalności na ludzi i przyrodę przy jednoczesnym zachowaniu konkurencyjności z przedsiębiorstwami, których fabryki znajdują się na terenach, gdzie kwestie związane z ochroną środowiska nie są tak restrykcyjne jak w UE. Jednakże wprowadzanie nowych rozwiązań wiąże się z ponoszeniem dodatkowych kosztów. Metoda otrzymywania węglanów organicznych na drodze podwójnej pętli mocznikowo-glikolowej bazuje na stosowaniu tanich surowców (mocznik, alkohole). Otrzymywane produkty natomiast charakteryzują się wysoką wartością dodaną. Z tych powodów zainteresowanie tą metodą będzie rosło. Potwierdzeniem tego jest fakt, że firma BASF wystosowała list intencyjny wyrażający zainteresowanie dalszym rozwojem opracowanej technologii, którego treść jest załączona do niniejszej pracy.

Główna część prac badawczych dotyczy otrzymywania węglanu propylenu z PG i mocznika. Opracowaną metodę syntezy zweryfikowano w skali laboratoryjnej i na podstawie przeprowadzonych prac przedstawiono koncepcję technologiczną otrzymywania PC w skali 300 t/rok. Ze względu na fakt, że PC przemysłowo otrzymuje się obecnie z PO i CO₂, synteza węglanu propylenu metodą alkoholizy mocznika stanowi alternatywne rozwiązanie dla firm, które nie produkują tlenu propylenu. Z tego powodu, że podczas proponowanego w pracy doktorskiej procesu wydziela się amoniak, zasadna jest budowa instalacji chemicznych do syntezy PC w firmach posiadających już wytwórnię mocznika, co umożliwiłoby recykling NH₃, zamykając w ten sposób jego obieg. Głównymi beneficjentami tego rozwiązania mogą być zakłady chemiczne produkujące nawozy azotowe, które posiadają instalację produkującą mocznik.

Podsumowując, metoda alkoholizy mocznika nie zastąpi w najbliższej przyszłości otrzymywania węglanu propylenu poprzez karboksylację PO, ale może z nią konkuro-

wać. Dopóki przemysł petrochemiczny wykorzystujący surowce nieodnawialne będzie się rozwijać, obecna metoda produkcji PC będzie nadal dominować. Niemniej jednak metoda otrzymywania węgla propylenu poprzez alkoholizację mocznika może być alternatywą dla przedsiębiorstw posiadających inną bazę surowcową.



We create chemistry

BASF Polska Sp. z o.o., Al. Jerozolimskie 142B, 02-305 Warszawa

Warszawa, 12.09.2024

List intencyjny

W dniu 2 lutego 2023 w siedzibie firmy BASF w Warszawie odbyło się spotkanie z przedstawicielami Politechniki Śląskiej, podczas którego została m.in. zaprezentowana technologia otrzymywania węglanu propylenu (PC) metodą alkoholizy mocznika. Technologia ta potencjalnie wpisuje się w obszary rozwojowe firmy BASF dotyczące redukcji CO₂.

Przemysłowa metoda syntezy węglanu propylenu opiera się obecnie na reakcji CO₂ z tlenkiem propylenu, który jest półproduktem pochodzenia petrochemicznego, będącym zarazem związkiem skrajnie łatwopalnym, toksycznym, jak i rakotwórczym.

Oferowany sposób syntezy węglanu propylenu polega na reakcji glikolu propylenowego oraz mocznika z zastosowaniem magnezowo-krzemionkowego katalizatora heterogenicznego. Powstający obok węglanu propylenu amoniak może być zwracany do procesu otrzymywania mocznika, który powstaje w reakcji NH₃ z CO₂, co sprawia, że technologia staje się bezodpadowa. Po zakończeniu reakcji katalizator zostaje oddzielony metodą odwirowania i ponownie zawrócony do procesu. Następnie mieszaninę poreakcyjną poddaje się procesowi rektyfikacji próżniowej. Oczyszczony węgiel propylenowy stanowi gotowy produkt handlowy oraz substrat w syntezie innych związków chemicznych. Węgiel propylenowy znajduje zastosowanie głównie jako rozpuszczalnik m.in. w elektrolitach do bateriach litowo-jonowych, w produkcji włókien poliakrylowych i lakierów, w ekstrakcji metali z kwaśnych roztworów, w płynach hamulcowych, jest również stosowany do oczyszczania strumieni gazów przemysłowych z dwutlenku węgla (proces Fluor Solvent).

Zaproponowana technologia otrzymywania spełnia wymogi wprowadzania ekologicznych rozwiązań technicznych, w których minimalizuje się generowanie odpadów i stosowanie niebezpiecznych substancji.

W związku z powyższym firma BASF wyraża potencjalne zainteresowanie dalszym rozwojem tej technologii, uznając ją za innowacyjną.

Z poważaniem,

Katarzyna Jedynak
Head of Sales Industrial Chemicals, BASF Polska

BASF Polska Sp. z o.o.
Al. Jerozolimskie 142B
02-305 Warszawa
Telefon +48 22 570 99 99
Telefax +48 22 570 95 99
E-Mail repcja.basfpolska@basf.com
Internet <http://www.basf.pl>

Sąd Rejonowy dla m.st. Warszawy
XII Wydział Gospodarczy Krajowego Rejestru
Sądowego KRS 0000063691
NIP: 526-02-12-687
Wysokość kapitału zakładowego 21.313.240 zł
Konta:
PL82160011271840623960000001 PLN
PL751600148218406239600000018 EUR
Swift/ BIC PPABPLKXXX

Zarząd: Katarzyna Byczkowska - Prezes

10. STRESZCZENIE

Przedmiotem rozprawy doktorskiej było opracowanie metody otrzymywania węglanu propylenu i węglanu dimetylu na drodze podwójnej pętli mocznikowo-glikolowej. Metoda otrzymywania wyżej wymienionych związków chemicznych jest dwuetapowa. Pierwszy etap syntezy polega na alkoholizacji mocznika za pomocą glikolu propylenowego, w wyniku której otrzymywany jest węglan propylenu oraz amoniak. Powstający w syntezie amoniak może być zawrócony do procesu otrzymywania mocznika z dwutlenku węgla. Węglan propylenu natomiast może stanowić po procesie oczyszczenia gotowy produkt handlowy bądź też substrat w syntezie węglanu dimetylu. Otrzymywanie węglanu dimetylu polega na transestryfikacji węglanu propylenu i metanolu. Podczas procesu, obok węglanu dimetylu, powstaje również glikol propylenowy, który może być zawrócony do syntezy węglanu propylenu metodą alkoholizacji mocznika.

Wykonano przegląd literatury dotyczący metod syntezy węglanu propylenu i węglanu dimetylu. Na jego podstawie uzasadniono słuszność wyboru metody otrzymywania węglanu propylenu i węglanu dimetylu na drodze podwójnej pętli mocznikowo-glikolowej. Przeprowadzono pogłębione studium literaturowe dotyczące syntezy PC metodą alkoholizacji mocznika i DMC na drodze transestryfikacji węglanu propylenu metanolem. Na podstawie przeprowadzonego rozpoznania literaturowego można stwierdzić, że w przypadku syntezy PC z PG i mocznika najlepszymi katalizatorami są tlenki i sole cynku oraz magnezu. W przypadku syntezy DMC metodą transestryfikacji węglanu propylenu metanolem, proces prowadzi się w obecności homogenicznego metanolanu sodu, jednak możliwe jest również zastosowanie jako katalizatorów heterogenicznych anionitów czy glinokrzemianów posiadających centra kwasowe Lewisa. Aktywnymi katalizatorami syntezy węglanu dimetylu są również ciecze jonowe.

Pierwszym etapem badań był dobór katalizatora do syntezy węglanu propylenu. Spośród stosowanych katalizatorów cynkowych, magnezowych, wapniowych, cynowych, glinokrzemianowych i krzemionkowych, najwyższą wydajność węglanu propylenu uzyskano w obecności zasadowego węglanu cynku (79%) i tlenku cynku (77%). Katalizatory te były jednak homogeniczne, co utrudniało ich nawrót. Z tego względu do dalszych badań nad syntezą węglanu propylenu wybrano heterogeniczny katalizator $\text{MgO}:\text{SiO}_2$ zol-żel 4:1, który cechował się zadowalającą aktywnością i selektywnością w badanej reakcji. Stosując $\text{MgO}:\text{SiO}_2$ zol-żel 4:1, wydajność PC wyniosła 68% a produktów ubocznych 4-MOD i 5-MOD kolejno 5 i 1%.

Następnie przeprowadzono badania nad wpływem ilości katalizatora, stosunku molowego substratów, czasu i temperatury na przebieg syntezy węglanu propylenu. Wykazano, że syntezę PC w obecności MgO:SiO₂ zol-żel 4:1 korzystnie jest prowadzić przez 2 h w temperaturze 170°C z zastosowaniem 2-krotnego nadmiaru PG względem mocznika i z użyciem 0,3% mas. katalizatora. Wydajność reakcji PC w tych warunkach wyniosła 93%. W ramach badań nad kinetyką procesu otrzymywania PC z mocznika i PG wyznaczono model kinetyczny reakcji oraz zależności stałych szybkości reakcji od temperatury. W dalszej kolejności przeprowadzono z powodzeniem próby nawrotu katalizatora i dowiedziono, że MgO:SiO₂ zol-żel 4:1 utrzymywał aktywność w 7 cyklach reakcyjnych. Wykazano także, że opracowany sposób otrzymywania węglanu propylenu jest powtarzalny.

Kolejnymi etapami badań było przeniesienie skali procesu (z reaktora o objętości 250 mL na reaktor 1-litrowy) oraz oczyszczenie węglanu propylenu na drodze destylacji. Z powodzeniem przeprowadzono syntezę PC w większej skali a uzyskany surowy produkt posłużył do badań nad oczyszczeniem węglanu propylenu metodą destylacji pod obniżonym ciśnieniem. W wyniku destylacji próżniowej mieszaniny poreakcyjnej uzyskano dwie frakcje, z których pierwsza stanowiła mieszaninę glikolu propylenowego i węglanu propylenu, a druga zawierała PC o czystości >99%, która była końcowym produktem procesu. Pierwszą frakcję, zawierającą mieszaninę PG-PC, poddano destylacji pod ciśnieniem atmosferycznym w celu uzyskania oczyszczonego glikolu propylenowego, który można było zawrócić do kolejnej syntezy PC. Próba nawrotu oczyszczonego PG do syntezy pozwoliła na uzyskanie równie wysokiej wydajności reakcji jak w przypadku użycia wyłącznie świeżego glikolu propylenowego. Tym samym pozytywnie zwerifikowano koncepcję otrzymywania węglanu propylenu metodą alkoholizy mocznika w skali laboratoryjnej. Uzyskane rezultaty badań pozwoliły na określenie założeń do projektu procesowego technologii otrzymywania PC.

Następnie przystąpiono do badań nad syntezą węglanu dimetylu. W pierwszej kolejności przeprowadzono test katalizatorów. Wykorzystano w tym celu zasady organiczne 1,8-diazabicyklo[5.4.0]undek-7-enu, 1,1,3,3-tetrametyloguanidyny i 1,5,7-triazabicyklo[4.4.0]dek-5-enu a także ich sole oraz ciecze jonowe będące solami kwasu siarkowego oraz N,N-dimetyloaminopropyloaminy lub 1-(3-aminopropyl)imidazolu. Wysokie wydajności reakcji (55-57%) uzyskano, stosując zasady organiczne (DBU, TMG i TBD) a także [DBUH]OFP oraz [HTMG]OFP. Do dalszych badań nad syntezą węglanu dimetylu wybrano katalizator [HTMG]OFP.

Następnie przeprowadzono badania nad wpływem stosunku molowego substratów, temperatury, czasu i ilości katalizatora na przebieg syntezy węglanu dimetylu. Ze względu na fakt, że z jednej strony syntezę DMC prowadzono w reaktorze okresowym, a z drugiej strony badana reakcja jest równowagowa, stosunek molowy substratów miał duży wpływ na wydajność reakcji. Najwyższą wydajność reakcji uzyskano dla stosunku molowego metanol:PC wynoszącego 15:1 (79%). Wydajność reakcji DMC dla początkowego stosunku molowego metanol:PC wynoszącego 5:1 i 2:1 osiągnęły wartości kolejno 52-58% i 27-32%. Na podstawie wykonanych badań nad wpływem parametrów na przebieg syntezy DMC, zaproponowano równanie kinetyczne reakcji i wyznaczono zależności stałych szybkości reakcji od temperatury. W toku dalszych badań wykazano także, że opracowany sposób otrzymywania węglanu dimetylu jest powtarzalny.

Kolejnym etapem badań było oczyszczenie węglanu dimetylu. Metodami destylacyjnymi uzyskano węglan dimetylu o czystości >98%. Przeprowadzony sposób otrzymywania DMC okazał się jednak skomplikowany. Ponadto podczas procesu oczyszczania powstało dużo odpadowych strumieni. Nie udało się także próba nawrotu katalizatora [HTMG]OFP wraz z nieprzereagowanym PC.

Finalnym efektem pracy było przygotowanie koncepcji technologicznej procesu otrzymywania węglanu propylenu metodą alkoholizy mocznika. Założona wydajność instalacji wynosiła 300 ton rocznie węglanu propylenu. Przygotowano bilans masowy, schematy ideowy i technologiczny oraz opis przebiegu procesu i harmonogram pracy a także dokonano specyfikacji aparatów.

11. ABSTRACT

The subject of the doctoral dissertation was the development of a method for obtaining propylene carbonate and dimethyl carbonate via a double urea-glycol loop. The method of obtaining the above-mentioned chemical compounds is two-step. The first step of the synthesis involves the alcoholysis of urea with propylene glycol, which produces propylene carbonate and ammonia. The ammonia produced during the synthesis can be returned to the process of obtaining urea from carbon dioxide. Propylene carbonate can be a commercial product after purification or a substrate in the synthesis of dimethyl carbonate. Obtaining of dimethyl carbonate involves transesterification of propylene carbonate and methanol. During the process of dimethyl carbonate synthesis propylene glycol is also produced, which can be recycled to the synthesis of propylene carbonate by urea alcoholysis.

A review regarding the methods of propylene carbonate and dimethyl carbonate synthesis was carried out. On its basis, the choice of the method of obtaining propylene carbonate and dimethyl carbonate via urea-glycol double loop was justified. An in-depth literature study on the synthesis of PC by urea alcoholysis and DMC by transesterification of propylene carbonate with methanol was performed. On the basis of the literature review, it can be concluded that in the case of the synthesis of PC from PG and urea, the best catalysts are oxides and salts of zinc and magnesium. In the case of DMC synthesis by transesterification of propylene carbonate and methanol, the process is carried out in the presence of homogeneous sodium methanolate, but it is also possible to use heterogeneous anion resins or aluminosilicates with Lewis acid centers as catalysts. Ionic liquids are also active catalysts for the synthesis of dimethyl carbonate.

The first stage of the research was the selection of a catalyst for the synthesis of propylene carbonate. Among the zinc, magnesium, calcium, tin, aluminosilicate and silica catalysts used, the highest yield of propylene carbonate was obtained in the presence of basic zinc carbonate (79%) and zinc oxide (77%). However, these catalysts were homogeneous, which made their recovery difficult. Therefore, for further studies on the synthesis of propylene carbonate, a heterogeneous catalyst MgO:SiO₂ sol-gel 4:1 was selected, which was characterized by satisfactory activity and selectivity in the studied reaction. Using MgO:SiO₂ sol-gel 4:1, the yield of PC was 68% and the yield of by-products 4-MOD and 5-MOD were 5 and 1%, respectively.

Then, research on the influence of the amount of catalyst, molar ratio of substrates, time and temperature on the propylene carbonate synthesis was carried out. It was revealed that the synthesis of PC in the presence of MgO:SiO₂ sol-gel 4:1 is preferably carried

out for 2 h at 170°C using a 2-fold excess of PG relative to urea and using 0.3% wt. of catalyst. The yield of the PC reaction under these conditions was 93%. A kinetic model of the reaction was proposed and the dependences of the reaction rate constants on temperature were determined. Subsequently, catalyst recycle tests were successfully performed and it was proven that the MgO:SiO₂ sol-gel 4:1 maintained activity for 7 reaction cycles. It was also shown that the developed method of obtaining propylene carbonate is repeatable.

The next steps of the research were to scale-up of the process (from a 250 mL reactor to a 1-liter reactor) and purify propylene carbonate by distillation. The synthesis of PC was successfully carried out on a larger scale, and the obtained crude product was used for research on the purification of propylene carbonate by distillation under reduced pressure. As a result of vacuum distillation of the post-reaction mixture, two fractions were obtained, the first of which was a mixture of propylene glycol and propylene carbonate, and the second one contained PC with a purity of >99%, which was the final product of the process. The first fraction, containing the PG-PC mixture, was distilled at atmospheric pressure to obtain purified propylene glycol, which could be recycled for subsequent PC synthesis. Purified PG recycle to the synthesis allowed to achieve the same high reaction yield as in the case of using only fresh propylene glycol. Thus, the concept of obtaining propylene carbonate via urea alcoholysis method on a laboratory scale was positively verified. The obtained research results allowed to determine the assumptions for the design of the PC production technology.

Then, research on the synthesis of dimethyl carbonate was carried out. First, a test of catalysts was performed. For this purpose, the organic bases 1,8-diazabicyclo[5.4.0]unde-7-ene, 1,1,3,3-tetramethylguanidine and 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dek-5-ene, as well as their salts, and ionic liquids, which are salts of sulfuric acid and N,N-dimethylaminopropylamine or 1-(3-aminopropyl)imidazole, were used. High reaction yields (55-57%) were achieved using organic bases (DBU, TMG and TBD) as well as [DBUH]OFP and [HTMG]OFP. The catalyst [HTMG]OFP was selected for further studies on dimethyl carbonate synthesis.

Then, studies on the effect of the molar ratio of substrates, temperature, time and catalyst amount on the synthesis of dimethyl carbonate were carried out. Due to the fact that on the one hand the synthesis of DMC was carried out in a batch reactor and on the other hand the reaction studied is equilibrium, the molar ratio of the substrates had a great influence on the reaction yield. The highest reaction yield was achieved with a methanol:PC molar ratio of 15:1 (79%). The DMC yields for the initial methanol:PC molar ratio

of 5:1 and 2:1 reached 52-58% and 27-32%, respectively. The kinetic equation of the reaction was proposed and the dependence of reaction rate constants on temperature was determined. Further research also showed that the developed method of dimethyl carbonate synthesis is reproducible.

The next step of the research was the purification of dimethyl carbonate. Dimethyl carbonate with a purity of >98% was obtained using distillation methods. However, the method of obtaining DMC turned out to be complicated. Moreover, during the purification process, many waste streams were created and an attempt to recycle the [HTMG]OFP catalyst together with unreacted PC was unsuccessful.

The final result of the work was the preparation of a technological concept for the process of propylene carbonate synthesis by urea alcoholysis. The assumed capacity of the installation was 300 tons per year of propylene carbonate. The mass balance, block and technological schemes, description of the process, work schedule and specifications of the equipment were prepared.

12. WYKAZ DOROBKU NAUKOWEGO

Dorobek naukowy związany z pracą doktorską

Publikacje związane z pracą doktorską:

1. Synthesis of Propylene Carbonate by Urea Alcoholysis — Recent Advances
Ł. Kotyrba, A. Chrobok, A. Siewniak
Catalysts, 2022, **12**, 309.
IF = 3,9
MNiSW = 100
2. Alkoholiza mocznika jako alternatywna metoda otrzymywania węgla propylenu na skalę techniczną
Ł. Kotyrba, A. Siewniak, P. Woszczyński, E. Nowakowska-Bogdan, A. Chrobok
Przem. Chem., 2022, **101**, 1112-1117.
IF = 0,5
MNiSW = 70
3. Synteza węgla dimetylu metodą transestryfikacji węgla propylenu i metanolu z zastosowaniem czwartorzędowych soli oniowych i cieczy jonowych jako katalizatorów
Ł. Kotyrba, A. Siewniak, A. Chrobok
Przem. Chem., 2023, **102**, 1217-1222.
IF = 0,5
MNiSW = 100

Zgłoszenie patentowe związane z pracą doktorską:

1. Sposób otrzymywania węgla propylenu
Ł. Kotyrba, A. Siewniak, A. Chrobok, P. Woszczyński, E. Nowakowska-Bogdan, M. Główska, J. Wójcik
Zgłoszenie patentowe nr P.449839 z dnia 16.09.2024 r.

Konferencje związane z pracą doktorską – postery:

1. Otrzymywanie węgla propylenu i węgla dimetylu na drodze podwójnej pętli mocznikowo glikolowej
Ł. Kotyrba, A. Chrobok, A. Siewniak, M. Lukosek, J. Wójcik
XV Kopernikańskie Seminarium Doktoranckie, Toruń 20-22.06.2022 r.

2. Wpływ parametrów na przebieg syntezy węglanu propylenu metodą alkoholizy mocznika
Ł. Kotyrba, A. Chrobok, A. Siewniak, M. Lukosek
Konferencja jubileuszowa z okazji 70-lecia Łukasiewicz – ICSO "Błachownia" pt. *Tradycyjnie Innowacyjni*, Kędzierzyn-Koźle 1.12.2022 r.

Pozostały dorobek

Publikacje:

1. Efficient Catalytic System Involving Molybdenyl Acetylacetonate and Immobilized Tributylammonium Chloride for the Direct Synthesis of Cyclic Carbonates from Carbon Dioxide and Olefins
A. Siewniak, K. Jasiak-Jaroń, Ł. Kotyrba, S. Baj
Catal. Lett., 2017, **147**, 1567-1573.
IF = 2,911
MNiSW = 25
2. Dobór nośnika dla katalizatora do procesu otrzymywania glikolu propylenowego z glicerolu
M. Główka, Ł. Kotyrba, J. Wójcik, J. Lach
Przem. Chem., 2019, **98**, 1057-1060.
IF = 0,485
MNiSW = 40
3. Oznaczenie stabilności fazy aktywnej heterogenicznego katalizatora miedziowego stosowanego w procesie hydrogenolizy gliceryny do glikolu propylenowego
M. Główka, Ł. Kotyrba, J. Wójcik, P. Boberski
Przem. Chem., 2019, **98**, 1734-1737.
IF = 0,485
MNiSW = 40
4. Synteza hydrożeli na bazie soli poli(kwasu asparaginowego) i poli(kwasu akrylowego) wykazujących strukturę przenikających się sieci polimerowych
R. Grzesik, M. Lukosek, K. Torchała, Ł. Kotyrba, J. Wójcik
Przem. Chem., 2020, **99**, 1712-1716.
IF = 0,464
MNiSW = 40

5. Synteza i charakterystyka poliasparaginyanu miedzi oraz określenie jego potencjału aplikacyjnego jako dodatku do nawozów saletrzanych o spowolnionym uwalnianiu mikroelementów

M. Lukosek, R. Grzesik, K. Torchała, Ł. Kotyrba, J. Wójcik

Przem. Chem., 2021, **100**, 149-157.

IF = 0,49

MNiSW = 70

Patenty i zgłoszenia patentowe:

1. Sposób otrzymania cyklicznych węglanów alkilenowych
K. Jasiak, A. Siewniak, S. Baj, Ł. Kotyrba
Patent PL 238484 zgłoszony 18.07.2016 r.
2. Sposób wytwarzania pochodnych poli(kwasu asparaginyowego)
M. Lukosek, K. Torchała, J. Wójcik, K. Zwierz, Ł. Kotyrba, Z. Tomik, P. Boberski, G. Matus, J. Bąk, R. Grzesik, K. Kozioł, E. Pankalla, S. Golonka, P. Rusek, S. Schab, K. Borowik
Patent PL 243485 zgłoszony 25.11.2019 r.
3. Sposób wytwarzania pochodnych poli(kwasu asparaginyowego)
M. Lukosek, K. Torchała, J. Wójcik, K. Zwierz, Ł. Kotyrba, Z. Tomik, P. Boberski, G. Matus, J. Bąk, R. Grzesik, K. Kozioł, E. Pankalla, K. Żak, P. Rusek, S. Schab, K. Borowik
Patent PL 239356 zgłoszony 25.11.2019 r.
4. Sposób wytwarzania pochodnych poli(kwasu asparaginyowego)
M. Lukosek, K. Torchała, J. Wójcik, K. Zwierz, Ł. Kotyrba, Z. Tomik, P. Boberski, G. Matus, J. Bąk, R. Grzesik, K. Kozioł, E. Pankalla, B. Moszewski, P. Rusek, S. Schab, K. Borowik
Patent PL 239355 zgłoszony 25.11.2019 r.
5. Sposób wytwarzania pochodnych poli(kwasu asparaginyowego)
M. Lukosek, K. Torchała, J. Wójcik, K. Zwierz, Ł. Kotyrba, Z. Tomik, P. Boberski, G. Matus, J. Bąk, R. Grzesik, K. Kozioł, E. Pankalla, T. Krawczyński, P. Rusek, S. Schab, K. Borowik
Patent PL 243484 zgłoszony 25.11.2019 r.
6. Sposób modyfikacji zeolitu

- J. Wójcik, M. Lukosek, K. Torchała, K. Zwierz, Ł. Kotyrba, M. Muszyński, M. Głównka, G. Matus, J. Bąk, R. Grzesik, K. Kozioł, T. Krawczyński, K. Żak, P. Rusek, S. Schab, K. Borowik
Patent PL 242701 zgłoszony 25.11.2019 r.
7. Sposób modyfikacji zeolitu
J. Wójcik, M. Lukosek, K. Torchała, K. Zwierz, Ł. Kotyrba, M. Muszyński, M. Głównka, G. Matus, J. Bąk, R. Grzesik, K. Kozioł, E. Pankalla, S. Golonka, P. Rusek, S. Schab, K. Borowik
Patent PL 242702 zgłoszony 25.11.2019 r.
8. Sposób modyfikacji zeolitu
J. Wójcik, M. Lukosek, K. Torchała, K. Zwierz, Ł. Kotyrba, M. Muszyński, M. Głównka, G. Matus, J. Bąk, R. Grzesik, K. Kozioł, E. Pankalla, S. Golonka, P. Rusek, S. Schab, K. Borowik
Patent PL 243702 zgłoszony 25.11.2019 r.
9. Otoczkowany nawóz stały
J. Wójcik, P. Boberski, K. Torchała, M. Lukosek, K. Zwierz, Ł. Kotyrba, H. Studnik
Patent PL 241944 zgłoszony 17.06.2020 r.
10. Sposób otrzymywania otoczkowanego nawozu stałego
J. Wójcik, P. Boberski, K. Torchała, M. Lukosek, K. Zwierz, Ł. Kotyrba, H. Studnik
Patent PL 241944 zgłoszony 17.06.2020 r.
11. Sposób otrzymywania glikolu propylenowego z gliceryny
J. Wójcik, M. Głównka, J. Garbaciak, M. Lukosek, P. Boberski, M. Muszyński, Ł. Kotyrba, K. Torchała, Z. Tomik, J. Waćkowski, K. Zwierz, J. Bąk, G. Matus, S. Brekier, M. Warzała, R. Fiszer, J. Lach, M. Bartoszewicz
Patent PL 243076 zgłoszony 17.02.2021 r.
12. Sposób otrzymywania katalizatora procesu wytwarzania glikolu propylenowego z gliceryny
J. Wójcik, M. Głównka, J. Garbaciak, M. Lukosek, P. Boberski, M. Muszyński, Ł. Kotyrba, K. Torchała, Z. Tomik, J. Waćkowski, K. Zwierz, J. Lach, R. Fiszer
Patent PL 243075 zgłoszony 17.02.2021 r.
13. Sposób otrzymywania stacjonarnego katalizatora do hydroizomeryzacji węglowodorów liniowych pochodzenia naturalnego

J. Wójcik, M. Głowska, K. Jaroszewska, J. Garbaciak, P. Boberski, Ł. Kotyrba, M. Lukosek, K. Torchała, M. Muszyński, Z. Tomik, J. Waćkowski, K. Zwierz
Zgłoszenie patentowe P.441705 z dnia 11.07.2022 r.

14. Sposób wytwarzania biokomponentu paliw płynnych

J. Wójcik, M. Głowska, K. Jaroszewska, J. Garbaciak, P. Boberski, Ł. Kotyrba, M. Lukosek, K. Torchała, M. Muszyński, Z. Tomik, J. Waćkowski, K. Zwierz, J. Bąk, R. Łużny
Zgłoszenie patentowe P.441706 z dnia 11.07.2022 r.

Konferencje – postery:

1. Determination of copper active phase stability of heterogenous catalyst for hydrogenolysis of glycerine to propylene glycol
P. Boberski, J. Wójcik, Ł. Kotyrba, J. Lach, M. Głowska
Międzynarodowy Kongres Młodych Chemików Youngchem 18, Bydgoszcz 10-14.10.2018 r.
2. The effect of selecting support from the process of obtaining propylene glycol from glycerine
M. Głowska, J. Wójcik, Ł. Kotyrba, J. Lach, P. Boberski, M. Bartoszewicz
Międzynarodowy Kongres Młodych Chemików Youngchem 18, Bydgoszcz 10-14.10.2018 r.

Udział w projektach badawczych finansowanych w ramach subwencji przez MNiSW:

1. Nowoczesne procesy wodorowe w przemyśle chemicznym (projekt nr BC-3/2020)
M. Głowska, J. Wójcik, K. Zwierz, J. Waćkowski, Z. Tomik, J. Garbaciak
Czas realizacji: 1.01.2020-31.12.2020 r.
2. Otrzymywanie oraz zastosowanie węglanów organicznych w przemysłowej syntezie chemicznej (projekt nr BC-2/2021)
Ł. Kotyrba, E. Nowakowska-Bogdan, P. Woszczyński, J. Wójcik, Z. Tomik, K. Zwierz, J. Garbaciak, J. Waćkowski
Czas realizacji: 1.01.2021-31.12.2021 r.
3. Otrzymywanie oraz zastosowanie węglanów organicznych w przemysłowej syntezie chemicznej (projekt nr BC/22/15)

Ł. Kotyrba, M. Głowska, E. Nowakowska-Bogdan, P. Woszczyński, J. Wójcik,
Z. Tomik, K. Zwierz, J. Garbaciak, J. Waćkowski

Czas realizacji: 1.01.2022-31.12.2022 r.

4. Otrzymywanie oraz zastosowanie węglanów organicznych w przemysłowej syntezie chemicznej (projekt nr BC/23/15)

Ł. Kotyrba, M. Muszyński, E. Nowakowska-Bogdan, P. Woszczyński, Z. Tomik, K. Zwierz, J. Garbaciak, J. Waćkowski

Czas realizacji: 1.01.2023-30.06.2023 r.

Udział w projektach:

1. Technologia otrzymywania bioglikolu propylenowego o jakości farmaceutycznej (numer umowy o finansowanie: POIR.01.02.00-00-0041/17)

Czas realizacji: 1.01.2018-31.12.2020 r.

2. Technologia wytwarzania nowej generacji biokomponentów paliw lotniczych na drodze procesów wodorowych (numer umowy o finansowanie: LIDER/33/0171/L-12/20/NCBR/2021)

Czas realizacji: 1.11.2021-1.11.2024 r.

Inne osiągnięcia:

1. Stypendium rektora dla najlepszych studentów otrzymywane w okresach:
1.10.2012-28.02.2013
1.03.2015-30.09.2015
1.10.2015-29.02.2016
2. Grant za publikację pt. „Synthesis of Propylene Carbonate by Urea Alcoholysis — Recent Advances” wydaną w czasopiśmie “Catalyst” w ramach programu Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza, czerwiec 2022 r.

13. BIBLIOGRAFIA

- [1] CO₂ Emissions in 2023. Dostępne on-line: <https://www.iea.org/reports/co2-emissions-in-2023> (dostęp: 19.09.2024).
- [2] H. Babad, A.G. Zeiler, *Chem. Rev.*, 1973, **73**, 75-91.
- [3] A.G. Davies, P. Hua-De, J.A.-A. Hawari, *J. Organomet. Chem.*, 1983, **256**, 251-260.
- [4] C.H. van Vegten, A.J.B. ten Kate, M.T. de Groot, pat. WO 2013189861, 2013.
- [5] J.H. Saunders, R.J. Slocombe, *Chem. Rev.*, 1948, **43**, 203-218.
- [6] R.G. Arnold, J.A. Nelson, J.J. Verbanc, *Chem. Rev.*, 1957, **57**, 47-76.
- [7] J.N. Tilley, A.A.R. Sayigh, *J. Org. Chem.*, 1963, **28**, 2076-2079.
- [8] M. Matzner, R.P. Kurkijy, R.J. Cotter, *Chem. Rev.*, 1964, **64**, 6, 645-687.
- [9] J.I. Jones, *J. Chem. Soc.*, 1957, 2735-2743.
- [10] E. Drent, *Chemical Synthesis from C₁ Compounds*, [w:] *Microbial Growth on C₁ Compounds*, Springer, Dordrecht 1987.
- [11] F. Polo-Garzon, V. Fung, L. Nguyen, Y. Tang, F. Tao, Y. Cheng, L.L. Daemen, A.J. Ramirez-Cuesta, G.S. Foo, M. Zhu, I.E. Wachs, D.-e. Jiang, Z. Wu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, 147990-147999.
- [12] D.B. Pala, R. Chandb, S.N. Upadhyaya, P.K. Mishra, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2018, **93**, 549-565.
- [13] P. Li, M. Zhu, Z. Tian, Y. Han, Y. Zhang, T. Zhou, L. Kang, J. Dan, X. Guo, F. Yu, Q. Wang, B. Dai, *Catalysts*, 2017, **7**, 79.
- [14] L. Wang, L. Tao, M. Xie, G. Xu, *Catal. Lett.*, 1993, **21**, 35-41.
- [15] G. Li, I. Vollmer, C. Liu, J. Gascon, E.A. Pidko, *ACS Catal.*, 2019, **9**, 8731-8737.
- [16] G.E. Keller, M.M. Bhasin, *J. Catal.*, 1892, **73**, 9-19.
- [17] U. Zavyalova, M. Holena, R. Schłçgl, M. Baerns, *ChemCatChem*, 2011, **3**, 1935-1947.
- [18] R.N.M. Missengue, P. Losch, N.M. Musyoka, B. Louis, P. Pale, L.F. Petrik, *Catalysts*, 2018, **8**, 124.
- [19] G. Mitran, D.G. Mieritz, D.-K. Seo, *Catalysts*, 2017, **7**, 95.
- [20] C.D. Chang, A.J. Silvestri, *J. Catal.*, 1977, **47**, 249-259.
- [21] I. Yarulina, A.D. Chowdhury, F. Meirer, B.M. Weckhuysen, J. Gascon, *Nat. Catal.*, 2018, **1**, 398-411.

- [22] B. Burczyk, *Wiad. Chem.*, 2013, **67**, 1-53.
- [23] M. North, *What is CO₂? Thermodynamics, Basic Reactions and Physical Chemistry*, [w:] *Carbon Dioxide Utilisation*, Elsevier, Amsterdam 2015.
- [24] M. Aresta, A. Dibenedetto, A. Angelini, *J. CO₂ Util.*, 2013, **3-4**, 65-73.
- [25] M. Aresta, A. Dibenedetto, *Carbon Dioxide Fixation into Organic Compounds*, [w:] *Carbon Dioxide Recovery and Utilization*, Springer, Dordrecht 2003.
- [26] A.-A.G. Shaikh, S. Sivaram, *Chem. Rev.*, 1996, 96, 3, 951–976.
- [27] Y. Sun, J.-C. Liu, E.S. Kimbleton, J.C.T. Wang, pat. US 5993787, 1999.
- [28] O. Velázquez-Martínez, J. Valio, A. Santasalo-Aarnio, M. Reuter, R. Serna-Guerrero, *Batteries*, 2019, **5**, 68.
- [29] Z. Ogumi, S.-K. Jeong, *Electrochemistry*, 2003, **71**, 1011-1017.
- [30] K.-H. Albert, H. von Voithenberg, pat. EP 0381897, 1989.
- [31] N.H. Nodelman, pat. US 5149458, 1992.
- [32] J. Stevenson, J. Machin, D.L. Dyke, pat. US 4416694, 1983.
- [33] B.G. Stephens, pat. US 3912801, 1975.
- [34] H. Keil, pat. DE 2407123, 1974.
- [35] J. Jousset, pat. FR 1508261, 1966.
- [36] K.A. Mumford, Y. Wu, K.H. Smith, G.W. Stevens, *Front. Chem. Sci. Eng.*, 2015, **9**, 125-141.
- [37] W. Deng, L. Shi, J. Yao, Z. Zhang, *Carbon Resour. Convers.*, 2019, **2**, 198-212.
- [38] Z.A. Baki, H. Dib, T. Sahin, *Polymers*, 2022, **14**, 2031.
- [39] I. Kühnel, J. Podschun, B. Saake, R. Lehnen, *Holzforschung*, 2015, **69**, 531–538.
- [40] H. You, S. Liu, X. Wang, pat. CN 113666801, 2021.
- [41] P. Wood, S. Banerjee, P. Kalakodimi, C. Turner, W. Henderson, pat. WO 2024054321, 2024.
- [42] N. Kolba, M.A.R. Meier, *Green Chem.*, 2012, **14**, 2429-2435.
- [43] T. Chen, H. Han, J. Yao, G. Wang, *Catal. Commun.*, 2007, **8**, 1361–1365.
- [44] M. Aresta, A. Dibenedetto, *Chem. Eur. J.*, 2002, **8**, 685-690.
- [45] M. Aresta, A. Dibenedetto, E. Quaranta, *Tetrahedron*, 1998, **54**, 14145-14156.
- [46] E. Quaranta, M. Aresta, A. Bosetti, Pat. ITMI 962202, 1996.
- [47] D. Breuch, H. Löwe, *Green Process. Synth.*, 2012, **1**, 261-267.
- [48] G. Kuriakose, J.B. Nagy, N. Nagaraju, *Catal. Commun.*, 2005, **6**, 29-35.
- [49] M.A. Pacheco, C.L. Marshall, *Energy Fuels*, 1997, **11**, 2-29.

- [50] L. Bretherick, pat. EP 0082688, 1982.
- [51] H.A. Smith, pat. US 4380455, 1983.
- [52] D.M. Dillon, R.Y. Iwamoto, pat. US 4891049, 1990.
- [53] D.D. Kanne, R.Y. Iwamoto, pat. US4904279, 1990.
- [54] P.P. Pescarmona, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, 2021, **29**, 100457.
- [55] K. Vierling, pat. DE 740366, 1943.
- [56] D. Kijowska, *Przem. Chem.*, 2005, **84**, 678-683.
- [57] P. Wagner, C. Mendoza-Frohn, H.-J. Buysch, pat. US 5449791, 1995.
- [58] J.A. Verdol, pat. US 3025305, 1962.
- [59] Ł. Kotyrba, *Badania nad zastosowaniem ditlenku węgla do syntezy cyklicznych węglanów alkilenowych z olefin*, praca magisterska, Gliwice 2016.
- [60] L. Wang, S. Que, Z. Ding, E. Vessally, *RCS Adv.*, 2020, **10**, 9103-9115.
- [61] S.G. Khokarale, J.-P. Mikkola, *RSC Adv.*, 2019, **9**, 34023-34031.
- [62] Y. Gu, M. Tamura, Y. Nakagawa, K. Nakao, K. Suzuki, K. Tomishige, *Green Chem.*, 2021, **23**, 5786–5796.
- [63] W.-Y. Su, G.P. Speranza, pat. US 5003084, 1991.
- [64] Ł. Kotyrba, A. Chrobok, A. Siewniak, *Catalysts*, 2022, **12**, 309.
- [65] Q. Li, N. Zhao, W. Wei, Y. Sun, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2007, **270**, 44-49.
- [66] V. Kontou, D. Grimekis, K. Braimakis, S. Karellas, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2022, **157**, 112006.
- [67] H.-J. Buysch, *Carbonic Esters*, [w:] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim 2012.
- [68] D. Ballivet-Tkatchenko, S. Sorokina, *Linear Organic Carbonates*, [w:] *Carbon Dioxide Recovery and Utilization*, Springer, Dordrecht 2003.
- [69] S.-i. Uchiumi, K. Ataka, T. Matsuzaki, *J. Organomet. Chem.*, 1999, **576**, 279-289.
- [70] K. Tomishige, T. Sakaihorii, Y. Ikeda, K. Fujimoto, *Catal. Lett.*, 1999, **58**, 225-229.
- [71] K. Shukla, V.C. Srivastava, *Catal. Rev.*, 2017, **59**, 1.
- [72] H. Wang, M. Wang, N. Zhao, W. Wei, Y. Sun, *Catal. Lett.*, 2005, **105**, 253-257.
- [73] S.-I. Fujita, B.M. Bhanage, D. Aoki, Y. Ochiai, N. Iwasa, M. Arai, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2006, **313**, 151-159.
- [74] J.C. Védrine, *Catalysts*, 2017, **7**, 341.
- [75] F. Xiao, L. Liu, J. Li, S. Li, pat. CN 111153833, 2020.

- [76] Y. Pu, L. Li, C. Qiao, F. Wang, H. Yang, Y. Xiao, S. Zhou, Y. Tian, pat. CN 110256397, 2019.
- [77] X. Liu, Y. Chen, W. Jia, K. Pei, M. Xu, Y. Zhang, pat. CN 107353207, 2017.
- [78] Y. Sun, pat. CN 106083585, 2016.
- [79] Y. Li, G. Luo, D. Jiang, G. Wang, pat. CN 105251496, 2016.
- [80] F. Xiao, J. Yang, N. Zhao, S. Li, Y.G. Du, J. Yang, W. Gao, J. Zhang, pat. CN 105017206, 2015.
- [81] X. He, pat. CN 104961720, 2015.
- [82] F. Xiao, T. Zhang, N. Zhao, F. Wang, J. Yang, H. Shan, J. Wan, C. Wu, pat. CN 103933961, 2014.
- [83] F. Xiao, N. Zhao, J. Yang, X. Wang, Z. Liu, pat. CN 104059047, 2014.
- [84] F. Xiao, T. Zhang, N. Zhao, F. Wang, J. Yang, H. Shan, J. Wan, C. Wu, pat. CN 103721697, 2014.
- [85] M. Dobrichovsky, I. Majer, pat. WO 2009143785, 2009.
- [86] X. Zhao, Y. Zhang, Y. Chen, pat. CN 1569810, 2005.
- [87] Y. Sun, W. Wei, Q. Li, pat. CN 1421431, 2003.
- [88] M. Doya, Y. Kanbara, K.-I. Kimizuka, T. Okawa, pat. EP 0625519, 1994.
- [89] M. Doya, T. Ohkawa, Y. Kanbara, A. Okamoto, K. Kimizuka, pat. EP 0581131, 1994.
- [90] L. Hao, J. Wang, W. Shen, Z. Zhu, Y. Fang, *Mol. Catal.*, 2018, **452**, 54-59.
- [91] H. An, G. Zhang, X. Zhao, Y. Wang, *Catal. Today*, 2018, **316**, 185-192.
- [92] S. Liu, S. Sun, X. Tian, P. Sun, S. Zhang, Z. Yao, *Chin. J. Chem. Eng.*, 2017, **25**, 609-616.
- [93] H. An, Y. Ma, X. Zhao, Y. Wang, *Catal. Today*, 2016, **264**, 136-143.
- [94] T. Zhang, B. Zhang, L. Li, N. Zhao, F. Xiao, *Catal. Commun.*, 2015, **66**, 38-41.
- [95] G. Zhang, H. An, X. Zhao, Y. Wang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2015, **54**, 3515-3523.
- [96] D. Wu, Y. Guo, S. Geng, Y. Xia, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013, **52**, 1216-1223.
- [97] G.-L. Yu, X.-R. Chen, C.-L. Chen, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 2009, **97**, 69-75.
- [98] Q. Li, W. Zhang, N. Zhao, W. Wei, Y. Sun, *Catal. Today*, 2006, **115**, 111-116.
- [99] X. Zhao, Z. Jia, Y. Wang, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2006, **81**, 794-798.
- [100] X. Zhao, Y. Zhang, Y. Wang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2004, **43**, 4038-4042.
- [101] B.M. Bhanage, S.-i. Fujita, Y. Ikushima, M. Arai, *Green Chem.*, 2003, **5**, 429-432.
- [102] H. Qin, X. Tan, W. Huang, J. Jiang, H. Jiang, *Ceram. Int.*, 2015, **41**, 11598-11604.

- [103] H. An, X. Zhao, Z. Jia, C. Wu, Y. Wang, *Front. Chem. Eng. China*, 2009, **3**, 215-218.
- [104] Z. Du, Y. Wu, H. Yuan, C. Wang, J. Xiong, B. Zhou, L. Huang, C. Huang, pat. CN 102229597, 2011.
- [105] Z. Du, F. Chen, Z. Lin, X. Li, H. Yuan, Y. Wu, *Chem. Eng. J.*, 2015, **278**, 79-84.
- [106] L. Katz, R. Ward, *Inorg. Chem.*, 1964, **3**, 205-211.
- [107] L. Shi, S.-J. Wang, D. Shan-Hill Wong, K. Huang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2017, **56**, 11531-11544.
- [108] Y. Wang, *Green Process Development of Dimethyl Carbonate*, praca magisterska, Qingdao 2012.
- [109] I. Patraşcu, C.S. Bîldea, A.A. Kiss, *Chem. Eng. Res. Des.*, 2020, **160**, 486-498.
- [110] Y. Fang, W. Shen, pat. CN 111943927, 2020.
- [111] Y. Fang, G. Cao, W. Du, Y. Wang, R. Xu, Z. Song, Q. Meng, Q. Liu, F. Wu, C.A. Shao, pat. CN 103420972, 2013.
- [112] J. Zhou, D. Wu, B. Zhang, Y. Guo, *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.*, 2011, **17**, 323-331.
- [113] Z.W. Gao, S.F. Wang, C.G. Xia, *Chin. Chem. Lett.*, 2009, **20**, 131-135.
- [114] W. Sun, S. Wang, C. Xia, pat. CN 101440035, 2009.
- [115] V.P. Indran, A.S.H. Saud, G.P. Maniam, M.Mohd. Yusoff, Y.H. Taufiq-Yap, M.H.A. Rahim, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 34877-34884.
- [116] H. Büttner, J. Müller, R. Jonker, S. Doedt, T. Bosse, S. Makran, pat. WO 2014059961, 2014.
- [117] S. Liu, S. Wu, G. Wang, Y. Lei, J. Li, X. Yang, pat. CN 101450317, 2009.
- [118] W. Chen, Z. Huang, Y. Liu, Q. He, *Catal. Commun.*, 2008, **9**, 516-521.
- [119] M. Zahouily, Y. Abrouki, B. Bahlaouan, A. Rayadh, S. Sebti, *Catal. Commun.*, 2003, **4**, 521-524.
- [120] Z. Du, Y. Wu, Q. Chen, L. Liu, pat. CN 101544627, 2009.
- [121] Z. Du, L. Liu, H. Yuan, J. Xiong, B. Zhou, Y. Wu, *Chin. J. Catal.*, 2010, **31**, 371-373.
- [122] Z. Lei, B. Chen, Y.-M. Koo, D.R. MacFarlane, *Chem. Rev.*, 2017, **117**, 6633-6635.
- [123] S. Gabriel, J. Weiner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1888, **21**, 2669-2679.
- [124] P. Walden, *Bull. Russian Acad. Sci.*, 1914, **8**, 405-422.
- [125] S.K. Singh, A.W. Savoy, *J. Mol. Liq.*, 2020, **297**, 112038.
- [126] Q. Qu, J. Zhao, G. Yang, pat. CN 105601609, 2016.

- [127] W. Cheng, L. Deng, Z. Li, L. Dong, Z. Shi, Q. Su, S. Zhang, pat. CN 110156742, 2019.
- [128] L. Deng, W. Sun, Z. Shi, W. Qian, Q. Su, L. Dong, H. He, Z. Li, W. Cheng, *J. Mol. Liq.*, 2020, **316**, 113883.
- [129] V.A. Kuznetsov, M.G. Pervova, A.V. Pestov, *Russ. J. Org. Chem.*, 2013, **49**, 1859-1860.
- [130] E.L. Smith, A.P. Abbott, K.S. Ryder, *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 11060-11082.
- [131] A.P. Abbott, J.C. Barron, K.S. Ryder, D. Wilson, *Chem. Eur. J.*, 2007, **13**, 6495-6501.
- [132] S. Kulasegaram, U. Shaheen, T.W. Turney, W.P. Gates, A.F. Patti, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 47809-47812.
- [133] Y. Xiao, C. Xiang, H. Lei, S. Jin, X. Yin, Y. Ding, Z. Du, *Catal. Commun.*, 2019, **128**, 105712.
- [134] D.B.G. Williams, M.S. Sibiyi, P.S. van Heerden, M. Kirk, R. Harris, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2009, **304**, 147-152.
- [135] B.M. Bhanage, S.-I. Fujita, Y. Ikushima, M. Arai, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2001, **219**, 259-266.
- [136] C. Murugan, H. Bajaj, *Indian J. Chem. A*, 2010, **49**, 1182-1188.
- [137] A. Pyrlík, W.F. Hoelderich, K. Müller, W. Arlt, J. Strautmann, D. Kruse, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2012, **125**, 486-491.
- [138] D. Srinivas, R. Srivastava, P. Ratnasamy, *Catal. Today*, 2004, **96**, 127-133.
- [139] H. Maciejewski, *Catalysts*, 2021, **11**, 367.
- [140] Ł. Kotyrba, A. Siewniak, A. Chrobok, *Przem. Chem.*, 2023, **102**, 1217-1222.
- [141] E.-S. Jeong, K.-H. Kim, D.-W. Park, S.-W. Park, J.-W. Lee, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 2005, **86**, 241-248.
- [142] S. Ferrer Nadal, pat. WO 2016151488, 2016.
- [143] J.S. Chen, pat. CN 1978414, 2007.
- [144] K.H. Kim, Y.S. Choe, H.Y. Ju, D.W. Park, S.W. Park, *Solid State Phenom.*, 2007, **124-126**, 1753-1756.
- [145] Y. Zhao, L.N. He, Y.Y. Zhuang, J.Q. Wang, *Chin. Chem. Lett.*, 2008, **19**, 286-290.
- [146] Z. Yuan, Q. Xinhua, H. Liangnian, Z. Yuanyi, pat. CN 101121147, 2008.
- [147] H.-Y. Ju, M.D. Manju, K.-H. Kim, S.-W. Park, D.-W. Park, *Korean J. Chem. Eng.*, 2007, **24**, 917-919.

- [148] H. Zhang, J. Wang, J. Liu, H. Guo, Y. Lan, X. Zhou, pat. CN 103525874, 2014.
- [149] H. Zhang, H. Guo, X. Zhou, J. Wang, Y. Lan, pat. CN 103525798, 2014.
- [150] H. Zhang, J. Wang, J. Liu, H. Guo, Y. Lan, X. Zhou, pat. WO 2014005417, 2014.
- [151] Y.-F. Bao, Y.-J. Wang, Y.-C. Wang, D.-H. Liu, *RSC Adv.*, 2023, **13**, 9347-9352.
- [152] W. Deng, J. Yao, L. Shi, W. Wei, F. Chen, G. Xu, *Chem. Eng. J.*, 2022, **427**, 131955.
- [153] H. Luo, W. Deng, C. Li, F. Du, S. Li, pat. CN 113563191, 2021.
- [154] Y. Fang, W. Shen, pat. CN 113185407, 2021.
- [155] Y. Xiong, J. Liu, Y. Wang, H. Wang, R. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**, 9114-9118.
- [156] H. Luo, W. Deng, H. Zhang, C. Li, F. Du, S. Li, pat. CN 114890895, 2022.
- [157] W.-H. Zhang, Y.-C. Zhou, C.-H. Du, M. Gao, S.-S. Liu, P. Liu, Y.-X. Li, *React. Kinet. Mech. Catal.*, 2019, **127**, 715-726.
- [158] F. Ciesielczyk, M. Przybysz, J. Zdarta, A. Piasecki, D. Paukszta, T. Jesionowski, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2014, **71**, 501–513.
- [159] A. Wolny, A. Siewniak, J. Zdarta, F. Ciesielczyk, P. Latos, S. Jurczyk, L.D. Nghiem, T. Jesionowski, A. Chrobok, *Environ. Technol. Innov.*, 2022, **28**, 102936.
- [160] A. Brzęczek-Szafran, J. Więclawik, N. Barteczko, A. Szelwicka, E. Byrne, A. Kolanowska, M. Swadźba Kwaśny, A. Chrobok, *Green Chem.*, 2021, **23**, 4421–4429.
- [161] I. Gaide, V. Makareviciene, E. Sendzikiene, *Catalysts*, 2022, **12**, 246.
- [162] A. Laca, A. Laca, M. Díaz, *J. Environ. Manag.*, 2017, **197**, 351-359.
- [163] F. Yang, W. Shen, Y. Fang, *Can. J. Chem. Eng.*, 2023, **101**, 2790–2799.
- [164] Technical Data. Propylene Carbonate. Dostępne on-line: <https://www.lyondellbasell.com/globalassets/documents/chemicals-technical-literature/lyondellbasell-chemicals-technicalliterature-propylene-carbonate-2417.pdf> (dostęp: 19.03.2024).
- [165] J. Szarawara, J. Piotrowski, *Podstawy teoretyczne technologii chemicznej*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2010.
- [166] S.-J. Wang, D.S.-H. Wong, E.-K. Lee, *IFAC PapersOnLine*, 2018, **51**, 333-338.
- [167] J.F. Knifton, R.G. Duranleau, *J. Mol. Catal.*, 1991, **67**, 389-399.
- [168] J. Nowicki, M. Muszyński, S. Gryglewicz, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2014, **89**, 48-55.

- [169] Y. Shang, M. Zheng, H. Zhang, X. Zhou, *Aust. J. Chem.*, 2019, **72**, 933-938.
- [170] A.A. Shamsuri, D.K. Abdullah, *Makara J. Sci.*, 2010, **14**, 101-106.
- [171] Z. Huang, Y. Lin, X. Wang, C. Ye, L. Li, *Chin. J. Chem. Eng.*, 2017, **25**, 1079-1090.
- [172] J. Holtbruegge, M. Leimbrink, P. Lutze, A. Górak, *Chem. Eng. Sci.*, 2013, **104**, 347-360.
- [173] *Energia aktywacji*, [w:] *Encyklopedia PWN*. Dostępne on-line: <https://encyklopedia.pwn.pl/haslo/energia-aktywacji;3867090.html> (dostęp: 16.07.2024).
- [174] A. Nisoli, S.M. Bouwens, M.F. Doherty, M.F. Malone, pat. US 6315868, 2001.
- [175] J.F. McCants, pat. US 2476206, 1949.
- [176] X. Zhu, Y. Wang, H. Li, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 17445-17448.
- [177] A.W.T. King, J. Asikkala, I. Mutikainen, P. Järvi, I. Kilpeläinen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**, 6301-6305.