

Oxidation of long-chain α -olefins in aqueous dispersion using H_2O_2 and O_2

Utlenianie długotańcuchowych α -olefin w dyspersji wodnej z zastosowaniem H_2O_2 oraz O_2



DOI: 10.15199/62.2025.3.8

Olefins with a chain length of C30+ were subjected to two-stage oxidn. using a 50% aq. soln. of H_2O_2 in the presence of H_2WO_4 and hexadecyl(2-hydroxyethyl)dimethylammonium dihydrogen phosphate aq. soln. in the first step (80–90°C), and with air in the presence of water and salts of transition metal (Co, V) and N-hydroxyphthalimide in the second step (120°C, 1.0 MPa). A product with lower viscosity and less carbon chain degradn. was achieved compared to the products obtained in the melt. The presence of water reduced the risk of overheating, degradn. and self-ignition of the reaction mixt.

Przedstawiono proces utleniania długotańcuchowych olefin zawierających 30 lub więcej atomów węgla w łańcuchu. Surowiec wyjściowy jest komercyjnie dostępny i może być uzyskiwany w procesach oligomeryzacji etyleny oraz w wyniku przetwarzania (krakingu) termicznego polietylenu. Proces utleniania olefin o długości łańcucha C30+ prowadzono dwuetapowo, stosując 50-proc. wodny roztwór H_2O_2 oraz H_2WO_4 i diwodorofosforan cetylodimetylo-(2-hydroksyetylo)amonu w pierwszym etapie (80–90°C) oraz powietrze w obecności wody oraz soli metali przejściowych (Co, V) i N-hydroksyftalimidu w drugim etapie (120°C, 1,0 MPa). Proces ten umożliwia wprowadzenie polarnych grup funkcyjnych zawierających tlen do długotańcuchowych olefin, co pozwala na zmianę właściwości produktu. Kontrolowanie przebiegu utleniania umożliwia opracowanie zindywidualizowanych półproduktów, które odpowiadają na specyficzne wymagania przemysłowe. W rezultacie utlenianie długotańcuchowych olefin stwarza możliwości wytwarzania produktów o wysokiej wartości dodanej.

Słowa kluczowe: utleniające rozszczepienie, α -olefiny, N-hydroksyftalimid, H_2WO_4

Keywords: oxidative cleavage, α -olefins, N-hydroxyftalimide

Reakcje utleniającego rozszczepienia odgrywają istotną rolę w syntezie organicznej oraz w przemyśle chemicznym. Rozszczepienie wiązania podwójnego C=C prowadzi do powstania związków zawierających grupy karbonylowe, takich jak ketony i aldehydy. Aldehydy mogą następnie ulegać dalszemu utlenianiu, co prowadzi do powstawania kwasów karboksylowych, które znajdują zastosowanie w produkcji środków zapachowych, farmaceutyków i polimerów.

Reakcjom utleniającego rozszczepiania można poddawać szeroką gamę związków chemicznych, które zawierają wiązania nienasycone C=C, w tym nienasycone kwasy tłuszczo-

we i ich pochodne, terpeny, *n*- i izoalkeny oraz cykloalkeny^{1–5}). Wykorzystując potencjał procesów utleniania, można opracować nowe metody wytwarzania cennych związków chemicznych, a rozwój tych procesów może prowadzić do postępu w różnych gałęziach przemysłu i przyczynić się do zrównoważonego wykorzystania zasobów naturalnych.

Przemysłowo proces utleniającego rozszczepiania kwasu oleinowego do kwasu pelargonowego i azelainowego prowadzi się z wykorzystaniem ozonu, który jest silnym środkiem utleniającym, jednak jego stosowanie wiąże się z wieloma niedogodnościami⁶). Ozon jest toksycznym, niestabilnym, wybuchowym i tworzącym wybuchowe



Mgr inż. Kamil PECKH (ORCID: 0000-0001-6611-0294) w roku 2018 ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach. Jest asystentem w Katedrze Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii tej uczelni. Specjalność – technologia chemiczna organiczna, katalityczne procesy utleniania węglowodorów oraz utleniającego rozszczepienia olefin.



Dr inż. Dawid LISICKI (ORCID: 0000-0001-8620-1759) w roku 2014 ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach. Jest adiunktem w Katedrze Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii tej uczelni. Specjalność – ciśnieniowe procesy utleniania związków organicznych,

produkty pośrednie gazem i musi być generowany *in situ* za pomocą specjalistycznej aparatury, co podnosi koszty produkcji⁷⁾.

Obecnie, zgodnie z trendem projektowania procesów o małej ilości odpadów i zamkniętym obiegu, celowe jest stosowanie ekologicznych utleniaczy, takich jak H_2O_2 lub O_2 . Wykorzystanie tych czynników utleniających może prowadzić do obniżenia kosztów produkcji oraz zmniejszenia negatywnego wpływu procesu na środowisko. Wdrożenie takich alternatywnych rozwiązań może umożliwić zakładom przemysłowym wzmocnienie działań na rzecz zrównoważonego rozwoju oraz przyczynia się do kreowania bardziej ekologicznego wizerunku.

Jednoetapowe utlenianie olefin za pomocą H_2O_2 umożliwia uzyskanie odpowiednich kwasów karboksylowych poprzez utleniające rozszczepienie wiązania podwójnego. Reakcja przebiega przez kilka etapów pośrednich i wymaga znacznych ilości H_2O_2 (rys. 1). Zgodnie ze stechiometrią na 1 mol surowca konieczne jest użycie 4 moli H_2O_2 , jednak ze względu na rozkład czynnika utleniającego do O_2 i H_2O , czynnik utleniający stosowany jest w nadmiarze⁸⁾.

W literaturze opisano otrzymywanie kwasów karboksylowych w jednoetapowym procesie utleniania nienasyconych węglowodorów za pomocą H_2O_2 . Przykładowo wobec kompleksu polioksowolframowego o strukturze typu Keggina i czwartorzędowych soli amoniowych poddano utlenianiu cykloheksen, otrzymując kwas adypinowy (AA) z wydajnością 93%^{9,10)}. Reakcję prowadzono w 90°C przez 8 h, stosując 4 mole H_2O_2 na 1 mol surowca. Utleniając kwas oleinowy wobec katalizatora złożonego z $MoO_3 \cdot H_2O$ i bromku cetylotrimetyloamoniowego, otrzymano kwas azelainowy i pelargonowy z wydajnością odpowiednio 83 i 68%¹¹⁾. Reakcję prowadzono w 85°C przez 3,5 h, stosując *tert*-butanol jako rozpuszczalnik. W tym przypadku na 1 mol surowca zastosowano aż 11 moli H_2O_2 .

W reakcjach utleniającego rozszczepienia nienasyconych kwasów tłuszczowych za pomocą H_2O_2 często stosuje się układy katalityczne składające się ze związków wolframu oraz czwartorzędowych soli amoniowych, pełniących funkcję katalizatorów przeniesienia międzyfazowego (PTC)^{12–16)}. Katalizator wolframowy (polioksowolframian typu Keggina) w układzie z *p*-toluenosulfonianem cetylotrimetyloamoniowym oraz H_3PO_4 zastosowano w reakcji

utleniającego rozszczepienia długołańcuchowych olefin¹⁷⁾. Gdy reakcję prowadzono w 80°C przez 6–10 h, stosując 6 ekwiwalentów H_2O_2 i metylocykloheksan jako rozpuszczalnik, uzyskano produkt o liczbie zmydlania (LZ) wynoszącej 81 mg KOH/g oraz wysokiej liczbie kwasowej (LK) równej 65 mg KOH/g, co wskazuje na wysoką wydajność kwasów karboksylowych.

Utlenianie olefin tlenem przebiega zgodnie z mechanizmem wolnorodnikowym, łańcuchowym. Mogą wówczas zachodzić dwie konkurencyjne reakcje: addycja powstających rodników nadtlenowych do wiązań podwójnych oraz oderwanie przez nie atomów wodoru (głównie z pozycji alilowej)¹⁸⁾. Wysoką selektywność utleniającego rozszczepienia wiązań podwójnych za pomocą O_2 uzyskano jedynie dla alkenów aromatycznych (α -aryloalkeny). Przykładowo rozszczepienie wiązania C=C w α -metylostyrenie do acetofenonu przebiegało z selektywnością 80% i konwersją 78% w reakcji prowadzonej w 70°C w obecności *N*-hydroksyftalimidu (NHPI) oraz metanolu jako rozpuszczalnika¹⁹⁾. W przypadku utleniania długołańcuchowych olefin za pomocą O_2 mogą zachodzić również niepożądane reakcje polimeryzacji i sieciowania²⁰⁾.

W pracy Peckh i współprac.²¹⁾ zaproponowano alternatywny dwuetapowy proces utleniania długołańcuchowych olefin. W pierwszym etapie olefiny C30+ utleniano H_2O_2 (poniżej ilości stechiometrycznej) aż do uzyskania produktu pośredniego o małej zawartości wiązań podwójnych, następnie produkt pośredni był oddzielany, suszony i utleniany tlenem pod zwiększonym ciśnieniem (rys. 2). W pierwszym etapie utleniania na 1 mol surowca zastosowano 2 mole H_2O_2 , a reakcję prowadzono wobec układu składającego się z H_2WO_4 i katalizatora PT. Zastosowane warunki umożliwiły uzyskanie 80–90% konwersji surowca, co potwierdzono, oznaczając liczbę wiązań podwójnych w produkcie pośrednim za pomocą analizy ¹H NMR. W drugim etapie produkt pośredni, którego LK wynosiła 20 mg KOH/g, poddano utlenianiu tlenem pod ciśnieniem 1 MPa, wykorzystując NHPI lub kombinację NHPI i $Co(acac)_2$ jako katalizator, co pozwoliło na wzrost liczby kwasowej do 70 mg KOH/g. Charakterystyka produktów reakcji za pomocą chromatografii gazowej sprzężonej ze spektroskopią masową (GC-MS) potwierdziła, że O_2 może częściowo zastąpić H_2O_2 w procesie utleniającego rozszczepienia wiązań C=C w α -olefinach. Takie rozwiązanie niewątpliwie wpływa na poprawę ekonomiki procesu, ze względu na ograniczenie ilości stosowanego, relatywnie drogiego H_2O_2 . Jednakże w porównaniu z produktem uzyskanym jednoetapowo, gdzie na 1 mol surowca zastosowano 5 moli H_2O_2 , produkt uzyskany dwuetapowo zawierał większą liczbę krótkołańcuchowych kwasów karboksylowych, będących wynikiem degradacji łańcucha alkilowego. Drugi etap utleniania olefin C30+ opisany w pracy²⁰⁾ prowadzono bez udziału rozpuszczalnika, co stwarza znaczne trudności technologiczne. Wynika to z relatywnie wysokiej temperatury topnienia surowca (ok. 70°C) oraz jeszcze wyższej temperatury



Dr hab. inż. Beata ORLIŃSKA, prof. PŚ (ORCID: 000-0003-4955-6205), w roku 1993 ukończyła studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach. Jest profesorem uczelni w Katedrze Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii tej uczelni. Specjalność – technologia chemiczna organiczna, procesy utleniania związków organicznych.

* Adres do korespondencji:

Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii, Politechnika Śląska, ul. Krzywoustego 4, 44-100 Gliwice, e-mail: beata.orkinska@polsl.pl

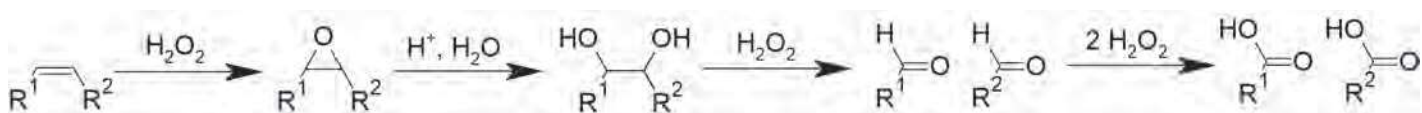


Fig. 1. Scheme of oxidative cleavage reactions of C=C bond using H_2O_2

Rys. 1. Schemat reakcji utleniającego rozszczepienia wiązania C=C za pomocą H_2O_2

topnienia powstających produktów. W warunkach bezrozpuszczalnikowych mieszanina reakcyjna osiąga stosunkowo dużą lepkość, co wymaga silnego mieszania, aby zapewnić efektywny kontakt składników. Duża lepkość utrudnia również odbiór ciepła wydzielanego podczas reakcji, a tym samym negatywnie wpływa na bezpieczeństwo procesu, jak i na jakość produktu, powodując jego degradację, w tym zmianę barwy na ciemniejszą.

Celem pracy było opracowanie zmodyfikowanej dwuetapowej metody utleniającego rozszczepienia długołańcuchowych olefin C30+. Pierwszy etap prowadzono z wykorzystaniem H_2O_2 jako czynnika utleniającego, a w drugim etapie wykorzystano O_2 z powietrza jako utleniacz, a innowacją dotyczyła realizacji procesu w dyspersji wodnej. Dodatek wody może pomóc w kontroli lepkości mieszaniny reakcyjnej, co poprawia ogólną wydajność procesu utleniania. Ponadto obecność wody zwiększa bezpieczeństwo procesu poprzez poprawę transferu ciepła i ułatwia mieszanie. Podejście to wpisuje się w zasady zielonej chemii, które postulują projektowanie produktów chemicznych i procesów, które zmniejszają lub eliminują użycie i generowanie substancji niebezpiecznych.

Część doświadczalna

Materiały

Stosowano olefiny Alpha Plus C30+ (Chevron-Phillips), zawierające 71,4% mas. liniowych α -olefin oraz 24,7% mas. rozgałęzionych α -olefin (głównie C_{28} – C_{42}). Lepkość C30+ wynosiła 3,7 mPa·s (w 120°C), a temperatura topnienia mieściła się w zakresie 59,6–69,6°C. Nadtlenek wodoru (50% w wodzie, AcrosOrganics), kwas wolframowy (Fluka), diwodorofosforan cetylodimetylo-(2-hydroksyetylo)amoniowy (Luviquat, 30% w wodzie, Sigma-Aldrich), (NHPI, Sigma-Aldrich), $Co(acac)_2$ (Sigma-Aldrich), $VO(acac)_2$ (Sigma-Aldrich), V_2O_5

(Sigma-Aldrich) były dostępne komercyjnie i stosowane bez dodatkowego oczyszczania.

Metodyka badań

Utlenianie olefin C30+ za pomocą H_2O_2 (pierwszy etap utleniania) prowadzono zgodnie z procedurą opisaną w pracy²⁰. Do reaktora o pojemności 5000 cm³, wyposażonego w chłodnicę zwrotną, termoparę oraz mieszadło mechaniczne, wprowadzono 2500 g długołańcuchowych α -olefin, 22,5 g kwasu wolframowego oraz 45 g 30-proc. roztworu diwodorofosforanu cetylodimetylo-(2-hydroksyetylo)amoniowego w wodzie. Zawartość reaktora stopiono w 80°C. Następnie przez 20 min dodawano 50-proc. H_2O_2 z przepływem 30 g/min (580 g), utrzymując temperaturę mieszaniny reakcyjnej w zakresie 80–85°C. Po zakończeniu dozowania H_2O_2 mieszaninę ogrzano do 90°C. Zawartość reaktora mieszano mieszadłem mechanicznym przy 1000 rpm przez 2 h. Gorący produkt (90°C) zmieszano z 2500 cm³ wody destylowanej i ochłodzono do temperatury pokojowej. Powstałą zawiesinę wodną przefiltrowano, a produkt osuszono pod zmniejszonym ciśnieniem, uzyskując produkt pośredni.

Utlenianie produktu pośredniego za pomocą powietrza (drugi etap utleniania) polegało na wprowadzeniu 50 g produktu pośredniego (C30+HP) otrzymanego w pierwszym etapie do reaktora o pojemności 600 cm³, wykonanego z Hastelloy. Zawartość reaktora stopiono w 80°C i dodano 150 cm³ wody oraz 0,05 g soli metalu przejściowego ($Co(acac)_2$, $VO(acac)_2$ lub V_2O_5) i 0,5 g NHPI. Następnie reaktor przepłukano powietrzem (100 L/h) przez 2 min. Zawartość reaktora ogrzano do 120°C, a ciśnienie powietrza zwiększono do 1,0 MPa. Reakcję prowadzono przez 5 h od momentu osiągnięcia docelowej temperatury, przy 1200 rpm i przepływie powietrza wynoszącym 30 L/h. Po zakończeniu reakcji reaktor rozprężono na gorąco, wodę oddzielono poprzez filtrację, a otrzymany produkt suszono w suszarce próżniowej (rys. 3).

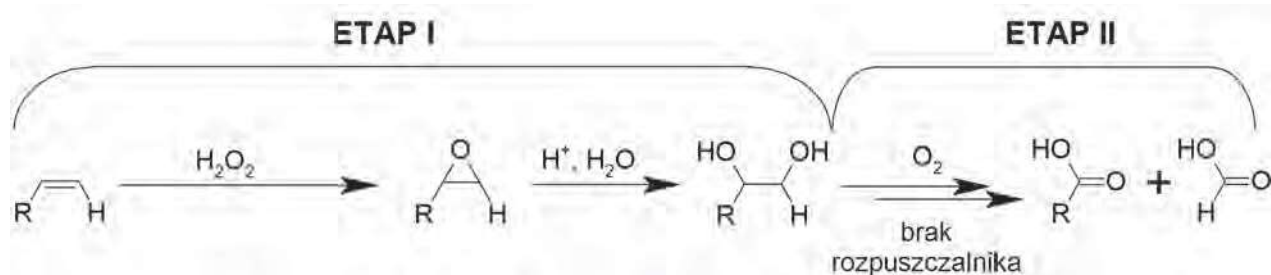


Fig. 2. Scheme of two-stage oxidative cleavage reactions of compounds containing C=C bond using H_2O_2 and O_2

Rys. 2. Schemat dwuetapowej reakcji utleniającego rozszczepienia związków zawierających wiązanie C=C za pomocą H_2O_2 i O_2

Liczba kwasowa (LK) to masa KOH (w mg) potrzebna do zobojętnienia grup karboksylowych w 1 g próbki. Próbkę (ok. 0,5 g) produktu oraz mieszaninę 25 cm³ ksylen/2-metylo-2,4-pentandiol (2:1 v/v) umieszczono w kolbie stożkowej z chłodnicą. Mieszaninę ogrzewano do momentu uzyskania klarownego roztworu. Następnie gorącą mieszaninę miareczkowano roztworem 0,05 M KOH w etanolu, stosując fenoloftaleinę jako wskaźnik.

Liczba zmydlania (LZ) to masa KOH (w mg) potrzebna do zobojętnienia wolnych grup karboksylowych i estrów w 1 g próbki. Próbkę (ok. 0,5 g) produktu, mieszaninę 25 cm³ ksylen/1-propanol (4:1 v/v) oraz 25 cm³ 0,1 M KOH w etanolu umieszczono w kolbie stożkowej. Mieszaninę ogrzewano pod chłodnicą zwrotną przez 0,5 h. Następnie gorącą mieszaninę miareczkowano roztworem 0,1 M HCl, stosując fenoloftaleinę jako wskaźnik. W próbie kontrolnej stosowano taką samą mieszaninę bez próbki.

Lepkość dynamiczną oznaczono za pomocą reometru Brookfield. Próbkę (ok. 2,5 g) badanego produktu umieszczono na płycie pomiarowej podgrzewanej cyrkulującym olejem utrzymującym zadaną temp. 120°C. Następnie przeprowadzono pomiary za pomocą pięciu uprzednio ustawionych szybkości ścinania (200–4000 1/s).

Wyniki badań i ich omówienie

W ramach pracy przeprowadzono badania procesu dwustopniowego utleniania α -olefin C30+ w dyspersji wodnej. W pierwszym etapie surowiec poddano utlenianiu za pomocą H₂O₂, podczas którego zachodziła reakcja w miejscu wiązania podwójnego C=C i otrzymywano produkt pośredni.

W kolejnym etapie, po oczyszczeniu mieszaninę poddano utlenianiu O₂ w celu wytworzenia mieszaniny głównie kwasów karboksylowych i ich estrów z powstającymi w procesie diolami. Stopień utlenienia określano poprzez analizę zawartości grup karboksylowych i estrowych w powstałych produktach, oznaczając liczbę kwasową (LK) oraz liczbę zmydlania (LZ). Dodatkowo dla wybranych produktów przeprowadzono oznaczenie lepkości i temperatury topnienia. Ogólny schemat postępowania przedstawiono na rys. 3.

Utlenianie α -olefin C30+ z wykorzystaniem H₂O₂

Proces utleniania długołańcuchowych olefin nadtlaniem wodoru prowadzono w reaktorze o pojemności 5000 cm³, do którego wprowadzono granulaty α -olefin C30+, katalizator wolframowy H₂WO₄ i PT, 30-proc. roztwór diwodorofosforanu cetylo-(2-hydroksyetylo)dimetyloamoniowego. Zawartość reaktora ogrzewano do stopienia surowca, a następnie dozowano 50-proc. roztwór wodny nadtlenu wodoru.

Proces utleniania olefin C30+ był silnie egzotermiczny. Ciepło reakcji odbierano głównie przeponowo przez chłodnicę wewnętrzną oraz płaszcz grzewczo-chłodzący. Szybkość procesu, a tym samym ilość ciepła wydzielanego przez mieszaninę reakcyjną w czasie kontrolowano poprzez szybkość dozowania roztworu H₂O₂. Takie rozwiązanie umożliwiło utrzymanie temperatury mieszaniny reakcyjnej w zakresie 80–85°C, która była wymagana ze względu na temperaturę topnienia surowców i produktów.

Obecność wody w roztworze H₂O₂ zwiększała pojemność cieplną układu i ułatwiała utrzymanie stałej temperatury,

Table. The effect of the type of catalyst and water addition on the AN and SN of the C30+HP oxidation products

Tabela. Wpływ rodzaju katalizatora i dodatku wody na LK i LZ produktów utleniania C30+HP

Lp.	VO(acac) ₂ mol %	NHPI, mol %	C30+HP:woda	LK, mg KOH/g	LZ, mg KOH/g	LE, mg KOH/g	Lepkość 120°C, mPa·s	Temperatura topnienia, °C
1	-	-	-	18,6	50,1	31,5	10,4	N/A*
2	-	-	1:3	29,3	51,7	22,4	10,7	81,1–84,2
3	-	-	1:6	27,9	48,1	20,2	10,9	N/A*
4	-	1	-	20,9	51,3	30,3	10,9	N/A*
5	-	1	1:3	30,2	77,0	46,8	10,5	74,5–82,8
6	-	1	1:6	26,5	36,8	10,3	9,7	78,9–87,5
7	0,1	-	-	16,8	36,1	19,3	11,9	N/A*
8	0,1	-	1:3	40,8	74,0	33,2	16,1	71,1–82,5
9	0,1	-	1:6	67,7	114,4	46,7	14,9	N/A*
10	0,1	1	-	40,2	66,2	25,9	16	N/A*
11	0,1	1	1:3	40,2	66,2	25,9	16	N/A*
12	0,1	1	1:6	56,2	81,4	25,2	14,6	N/A*
11	0,1	-	1:3	16,0	48,0	32,0	8,6	N/A*
14 ¹	0,1	1	1:3	17,0	29,0	12,0	8,1	N/A*
15 ²	0,1	-	1:6	91,0	118,0	27,0	15,6	N/A*

*C30 + HP (LK = 9,0; LZ = 21,0) 50 g, 1,0 MPa, 5 h, 120°C, 1200 rpm, powietrze (przepływ 30 L/h); ¹ – Co(acac)₂, ² – V₂O₅

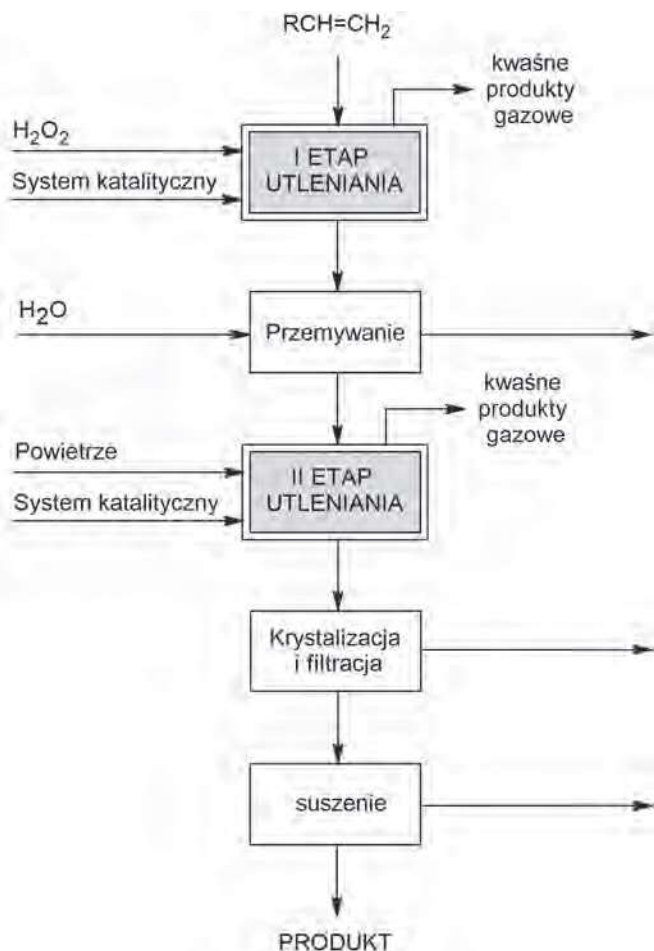


Fig. 3. Scheme of two-stage oxidative cleavage process in water dispersion of compounds containing C=C bond using H_2O_2 and O_2

Rys. 3. Schemat dwuetapowego procesu utleniającego rozszczepienia w dyspersji wodnej związków zawierających wiązanie C=C za pomocą H_2O_2 i O_2

jednak przy niekontrolowanym wzroście szybkości reakcji i związanym z tym wydzieleniem znacznej ilości ciepła, chłodzenie przeponowe mogło okazać się nieefektywne. Gwałtowne chłodzenie zawartości reaktora powodowało bowiem krzepnięcie mieszaniny reakcyjnej na ściankach węzownic chłodzących oraz naczyńia reakcyjnego, co pogorszało wymianę ciepła oraz przyspieszało wzrost temperatury w środkowych strefach naczyńia reakcyjnego. Część ciepła w takim przypadku mogła być odebrana poprzez odparowanie wody. W związku z tym reaktor był zaopatrzone również w chłodnicę zwrotną w postaci płaszczowo-rurowego wymiennika o rozwiniętej powierzchni wewnętrznej.

W wyniku tego procesu otrzymano C30+HP (produkt pośredni) o LK = 9,0 i LZ = 21,0 mg KOH/g (dla porównania LK i LZ surowca wynosiła odpowiednio 1,5 i 4,0 mg KOH/g). Powstały produkt był mieszaniną kwasów karboksylowych i estrów, a jak wynika z mechanizmu reakcji również prawdopodobnie dioli. Charakteryzował się lepkością równą 9,5 mPa·s, która była większa niż lepkość α -olefin C30+, czyli 3,7 mPa·s.

Przeprowadzenie procesu na skalę wielkolaboratoryjną (2500 g) umożliwiło ocenę efektów cieplnych reakcji, co

jest ważne dla bezpieczeństwa procesowego, oraz umożliwiło określenie bilansu masowego procesu (rys. 4). Utlenianie w dyspersji wodnej z wykorzystaniem O_2

Produkt pośredni (C30+HP) uzyskany w procesie utleniania H_2O_2 (2-ekwiwalenty) wykorzystano jako surowiec wyjściowy w badaniach nad drugim etapem proponowanego rozwiązania, czyli utlenianiem za pomocą powietrza w dyspersji wodnej. Głównym celem była ocena możliwości zastosowania wody jako rozcieńczalnika. W badaniach określono wpływ ilości dodatku wody (stosunek masy surowiec:woda jak 1:3, 1:6), temperatury (100°C, 120°C) oraz rodzaju katalizatora na właściwości i zawartość kwasów i estrów w otrzymanywanym produkcie finalnym.

Wstępne próby wykazały, że zarówno pod ciśnieniem 0,5, jak i 1,0 MPa uzyskano porównywalne wyniki (odpowiednio LZ 46,2 oraz 48,1), świadczące o wystarczającej ilości tlenu w układzie, która nie limitowała szybkości reakcji. Ze względu na konieczność ograniczenia parowania wody procesy utleniania prowadzono przy podwyższonym ciśnieniu 1 MPa, czym odwzorowano warunki procesu w przypadku realizacji w przemyśle. Jako czynnik utleniający zastosowano powietrze z przepływem 30 L/h. Jako katalizatory zastosowano układy jednoskładnikowe:

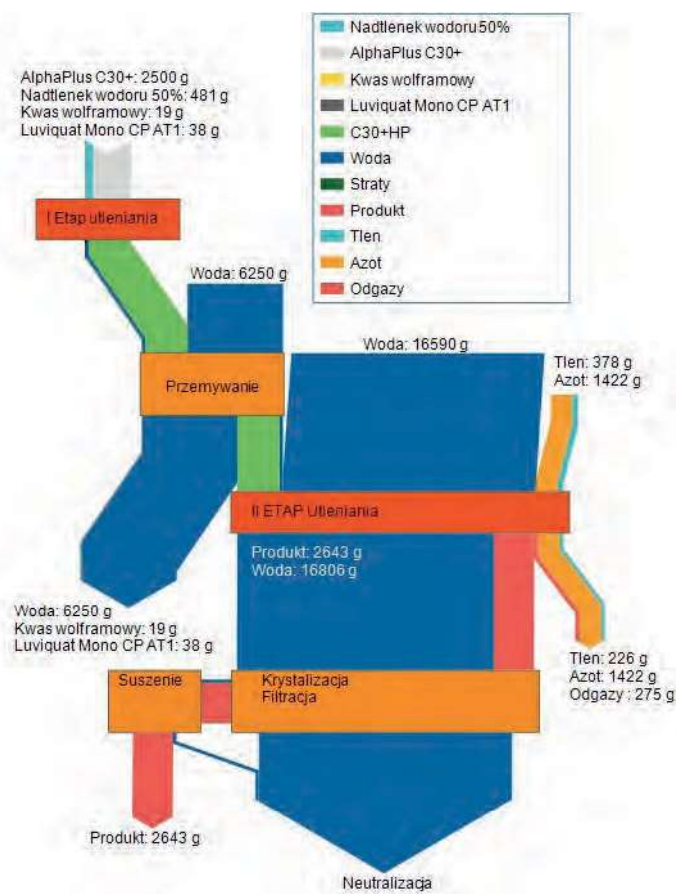


Fig. 4. Mass balance of the oxidative cleavage process in water dispersion, of compounds containing C=C bond using H_2O_2 and O_2

Rys. 4. Bilans masowy procesu utleniającego rozszczepienia w dyspersji wodnej związków zawierających wiązanie C=C za pomocą H_2O_2 i O_2

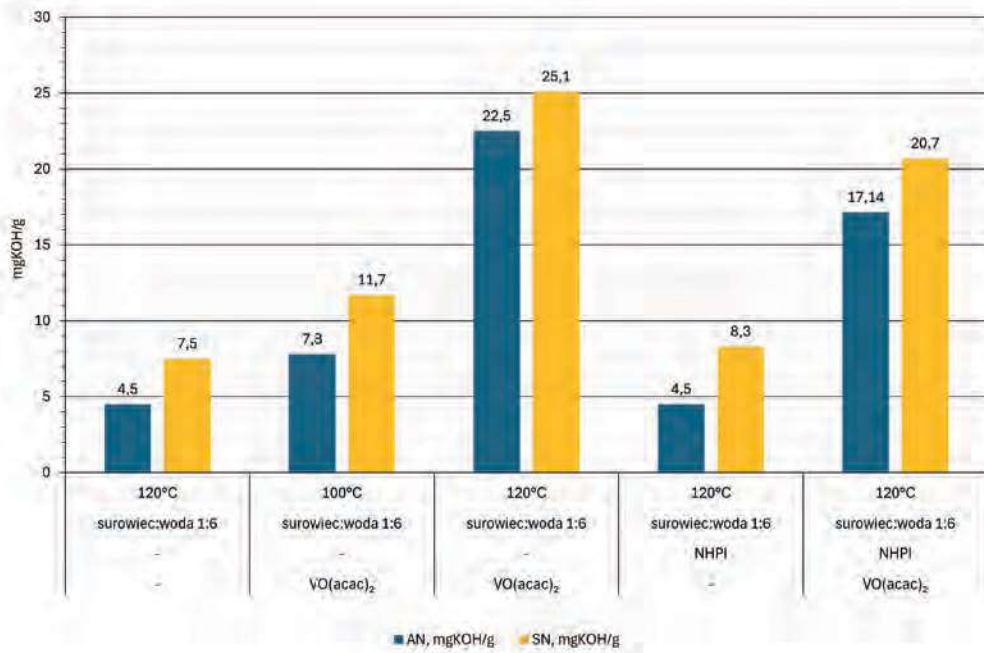


Fig. 5. The AN and SN of process water after product separation

Rys. 5. LK i LZ wody procesowej po separacji produktu

Co(acac)₂, VO(acac)₂, V₂O₅ lub NHPI, jak i dwuskładnikowe kombinacje katalizatorów metalicznych z NHPI. Dobór katalizatorów wynikał z ich znanej aktywności w rodnikowych procesach utleniania tlenem, w tym również związków zawierających grupy hydroksylowe^{22, 23}. Ponadto NHPI jest tanim i łatwo dostępnym organokatalizatorem, którego aktywność wykazano w reakcji utleniającego rozszczepienia α -metylostyrenu¹⁸. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli.

Stwierdzono wzrost zawartości kwasów i estrów we wszystkich produktach otrzymanych w badanych procesach utleniania powietrzem surowca C30+HP. W procesach bez

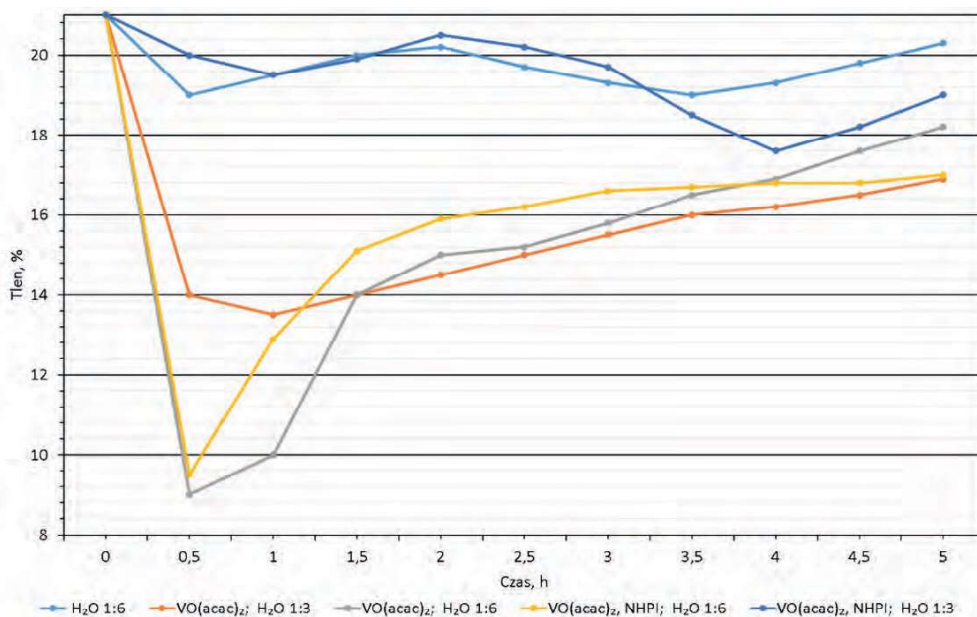
stosowania katalizatorów, zarówno prowadzonych w stopie (Lp. 1), jak i w dyspersji wodnej (Lp. 2, 3), stwierdzono zwiększenie LZ i LK produktu. Zaobserwowano, że dodatek wody wpłynął jedynie na wzrost LK produktu, co najprawdopodobniej wynikało z przesunięcia równowagi reakcji estryfikacji w stronę tworzenia kwasów.

Wzrost zawartości kwasów i estrów w produktach katalizacyjnego utleniania w dyspersji wodnej względem produktów otrzymywanych w stopie uzyskano wobec dodatku VO(acac)₂ lub NHPI. Wobec samego NHPI liczba zmydlania produktu wzrosła z 51,3 (Lp. 4) w procesach prowadzonych bez rozcieńczalnika do 77,0 (Lp. 5) po dodaniu wody w stosunku 1:3.

Jednak dalszy wzrost ilości wody (1:6) wpłynął niekorzystnie na proces utleniania wobec NHPI (Lp. 6), a wartość LZ produktu była mniejsza niż w procesach bezkatalizacyjnych. Kombinacja VO(acac)₂ z NHPI nie dała oczekiwanych efektów.

Najwyższe LZ produktu uzyskano wobec związków wanadu VO(acac)₂ lub V₂O₅, odpowiednio 114,4 i 118 (Lp. 9, 15). Układy zawierające Co(acac)₂ praktycznie nie wykazywały aktywności w tej reakcji w obecności wody (Lp. 14).

W trakcie badanego procesu może dochodzić do odebrwania atomu wodoru i przyłączenia tlenu nie tylko do

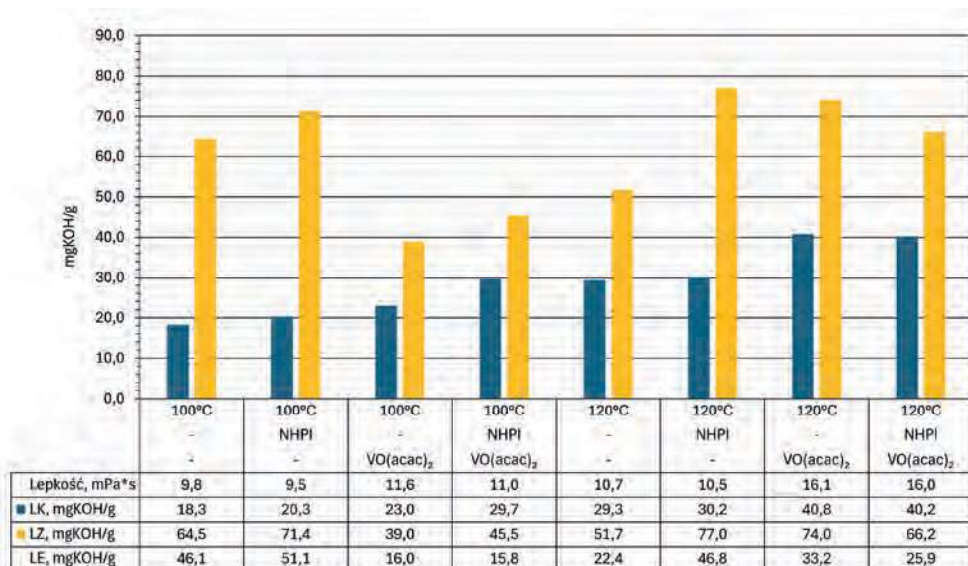


C30+HP (LK = 9,0; LZ = 21,0) 50 g, 1,0 MPa, 5 h, 120°C, 1200 rpm, powietrze (przepływ 30 L/h)

Fig. 6. Dependence of the amount of oxygen in the process off-gas on the reaction time

Rys. 6. Zależność zawartości tlenu w odgazach procesowych od czasu reakcji

atomów węgla z grupą hydroksylową, ale również do innych atomów węgla, co prowadzi do degradacji łańcucha alkilowego i powstawania krótkołańcuchowych kwasów oraz estrów, w tym rozpuszczalnych w wodzie. Wyznaczone wartości LK i LZ fazy wodnej po separacji produktu dla reakcji prowadzonych przy stosunku wody do surowca wynoszącym 1:6 (tabela, Lp. 3, 6, 9, 12) wraz z procesem prowadzonym w niższej temperaturze (100°C, LK = 23, LZ = 39) zestawiono na rys. 5. Zaobserwowano, że LK i LZ wody były małe dla procesów bezkatalizacyjnych i katalizowanych przez NHPI. Przy zastosowaniu VO(acac)₂ uzyskano nie tylko produkty o dużej zawartości kwasów i estrów, ale także zwiększyły się LK i LZ wody wydzielonej z mieszaniny poreakcyj-



C30+HP (LK = 9,0; LZ = 21,0) 50 g, 1,0 MPa, 5 h, 1200 rpm, powietrze (przepływ 30 L/h), woda 300 g (1:6)

Fig. 7. Effect of temperature on the AN and SN of products obtained by C30+HP oxidative cleavage

Rys. 7. Wpływ temperatury na LK i LZ produktów utleniającego rozszczepienia C30+HP

nej, co wskazuje na większy udział reakcji prowadzących do produktów krótkołańcuchowych.

Różnice w aktywności układów katalitycznych obserwowano również, analizując zawartość tlenu w odgazach (rys. 6) odbieranych z reaktora, w reakcjach z katalizatorem metalicznym i bez katalizatora. Z pomiaru stężenia tlenu w odgazach wynika, że proces utleniania przebiegał najszybciej przez pierwsze 30 min, a dla wszystkich układów katalitycznych po 1,5 h procesu szybkość reakcji znacznie spadała. Ponadto we wszystkich procesach po 5 h reakcji tlen, choć w niewielkiej ilości, był nadal zużywany, co przy wydłużeniu czasu reakcji spowodowałoby dalszy wzrost stopnia utlenienia surowca. Zaobserwowano znaczny wzrost szybkości w 1. h reakcji w układzie z VO(acac)₂/NHPI, po zwiększeniu ilości wody ze stosunku 1:3 do 1:6. Może to wynikać z faktu, że wraz ze wzrostem ilości wody faza organiczna ulegała emulgowaniu, tworząc krople o mniejszej średnicy, co poprawiało wymianę masy i kontakt z fazą wodną, w której rozpuszczony był głównie NHPI.

W badaniach określono wpływ temperatury na proces utleniania powietrzem produktu pośredniego C30+HP w dyspersji wodnej w zakresie 100–120°C (rys. 7). Dalszy wzrost temperatury zwiększyłby ryzyko wystąpienia problemów z odbiorem ciepła procesu i przegrzaniem mieszaniny i jej degradacji termicznej. Stwierdzono, że wzrost temperatury reakcji prowadził do uzyskania produktów o wyższych wartościach liczby kwasowej i liczby zmydlenia tylko w przypadku stosowania katalizatorów.

Zaobserwowano pozytywny wpływ obecności środowiska wodnego na barwę otrzymanych produktów, które charakteryzowały się jaśniejszym zabarwieniem. Mimo że proces przebiegał z dużą szybkością, to obecność wody ograniczała ryzyko przegrzania, degradacji oraz samozapło-

nu mieszaniny reakcyjnej, a także rozcieńczała strumień gazów odlotowych, zapewniając jednocześnie wysoki poziom bezpieczeństwa technicznego. Woda, ze względu na swoje właściwości, nie mieszała się z niepolarnym surowcem, lecz tworzyła emulsję. W przypadku użycia jej w stosunku 1:3 do surowca była jednak zatrzymywana wewnątrz produktu, co utrudniało proces separacji i suszenia. Zwiększenie ilości rozpuszczalnika (do stosunku 1:6 wobec surowca) znacząco ułatwiało oddzielanie produktu, który uzyskiwał jaśniejszą barwę, a w niektórych przypadkach stawał się całkowicie biały.

Podsumowanie

Przeprowadzone badania przedstawiają modyfikację dwustopniowej metody utleniania długołańcuchowych olefin C30+ w dyspersji wodnej, stanowiącą alternatywne rozwiązanie do wcześniej proponowanych rozwiązań. W pierwszym etapie zastosowano H₂O₂ w ilości poniżej stechiometrycznej, otrzymując produkt pośredni o mniejszej liczbie wiązań podwójnych C=C. Badania prezentowane w pracy²¹⁾ wykazały, że w zastosowanych warunkach liczba wiązań podwójnych zmniejsza się o 90%. Następnie produkt pośredni poddano dalszemu utlenianiu za pomocą powietrza w dyspersji wodnej, co zapewniło dalszy wzrost LK i LZ.

Zastosowanie wody jako medium reakcyjnego niesie ze sobą liczne korzyści technologiczne i środowiskowe. Woda znacząco poprawia dyspersję reagentów, usprawnia transfer ciepła, co minimalizuje ryzyko związane z przegrzaniem lub degradacją mieszaniny reakcyjnej. Dodatkowo wodne środowisko reakcyjne sprzyja powstawaniu produktów o mniejszej lepkości, charakteryzujących się jaśniejszą barwą, co świadczy o mniejszym stopniu degradacji łańcucha węglowego i ma kluczowe znaczenie w wielu zastosowaniach przemysłowych.

Badania dowiodły również, że proces utleniania prowadzony z wykorzystaniem powietrza pozwala osiągnąć wysokie wartości liczby kwasowej oraz liczby zmydlenia.

W badaniach wykazano wysoką aktywność katalityczną kompleksu VO(acac)₂, jednak jego zastosowanie może prowadzić do pogorszenia barwy produktów i zanieczyszczenia związkami wanadu. Z tego względu dla procesów wymagających wysokiej jakości i czystości produktu bardziej korzystne może okazać się bezkatalityczne prowadzenie reakcji. Pozwala to na zmniejszenie zawartości metalu w produkcie końcowym, co stanowi istotny atut z perspektywy ekologicznej i regulacyjnej. Tego typu podejście wpisuje się w zasady zielonej chemii, wspierając zrówno-

ważony rozwój przemysłu chemicznego oraz zmniejszając jego negatywny wpływ na środowisko naturalne.

Korzyści wynikające z wykorzystania środowiska wodnego są szczególnie widoczne w poprawie przewodnictwa cieplnego oraz bezpieczeństwa procesowego, jednakże proces ten niesie ze sobą pewne ograniczenia, takie jak konieczność stosowania urządzeń ciśnieniowych, obniżony uzysk produktów z jednostki reakcyjnej, dodatkowe etapy podgrzewania wody oraz suszenia, a także konieczność oczyszczania znacznych ilości ścieków. Pomimo tych wyzwań, korzyści płynące z zastosowania wody jako środowiska są istotne, a dalsze prace badawcze w tej dziedzinie mogą przyczynić się do optymalizacji procesu.

Projekt finansowany przez Politechnikę Śląską (04/050/BKM24/0199).

Otrzymano: 06-02-2025

Zrecenzowano: 15-02-2025

Zaakceptowano: 03-03-2025

Opublikowano: 20-03-2025

LITERATURA

- [1] M. Wang, J. Ma, H. Liu, N. Luo, Z. Zhao, F. Wang, *ACS Catal.* 2018, **8**, nr 3, 2129, doi: 10.1021/acscatal.7b03790.
- [2] V.A. Yazerski, P. Spannring, D. Gatineau i in., *Org. Biomol. Chem.* 2014, **12**, nr 13, 2062, doi: 10.1039/c3ob42249f.
- [3] A. Rajagopalan, M. Lara, W. Kroutil, *Adv. Synth. Catal.* 2013, **355**, nr 17, 3321, doi: 10.1002/adsc.201300882.
- [4] G. Urgoitia, R. Sanmartin, M. Herrero, E. Domínguez, *ACS Catal.* 2017, **7**, nr 4, 3050, doi: 10.1021/acscatal.6b03654.
- [5] K. Peckh, D. Lisicki, E. Pabich, B. Orlińska, *J. Ind. Eng. Chem.* 2022, **110**, 131, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2022.02.053>.
- [6] S. Warwel, M. Sojka, M.R. gen Klaas, *Synthesis of dicarboxylic acids by transition-metal catalyzed oxidative cleavage of terminal-unsaturated fatty acids*, Springer, Berlin, Heidelberg 1993.
- [7] B. Zaldman, A. Kisilev, Y. Sasson, N. Garti, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1988, **65**, nr 4, 611, doi: 10.1007/BF02540689.
- [8] P. Jin, Z. Zhao, Z. Dai, D. Wei, M. Tang, X. Wang, *Catal. Today* 2011, **175**, nr 1, 619, doi: 10.1016/j.cattod.2011.04.041.
- [9] C. Venturolo, M. Gambaro, *Synthesis* 1989, nr 4, 295, doi: 10.1055/s-1989-27229.
- [10] K. Sato, M. Aoki, R. Noyori, *Science* 1998, **281**, 1646.
- [11] A.S. Ello, A. Enferadi-Kerenkan, A. Trokourey, T.O. Do, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2017, **94**, nr 12, 1451, doi: 10.1007/s11746-017-3047-2.
- [12] A. Godard, P. De Caro, S. Thiebaud-Roux, E. Vedrenne, Z. Mouloungui, *JAOCs, J. Am. Oil Chem. Soc.* 2013, **90**, nr 1, 133, doi: 10.1007/s11746-012-2134-7.
- [13] R. Kadyrov, D. Hackenberger, *Top. Catal.* 2014, **57**, nr 17, 1366, doi: 10.1007/s11244-014-0304-6.
- [14] V. Benessere, M.E. Cucciolo, A. De Santis i in., *JAOCs, J. Am. Oil Chem. Soc.* 2015, **92**, nr 11-12, 1701, doi: 10.1007/s11746-015-2727-z.
- [15] A.E. Kerenkan, A.S. Ello, B. Echchahed, T.O. Do, *Int. J. Chem. React. Eng.* 2016, **14**, nr 4, 899, doi: 10.1515/ijcre-2015-0101.
- [16] A. Enferadi-Kerenkan, T.O. Do, S. Kaliaguine, *Catal. Sci. Technol.* 2018, **8**, nr 9, 2257, doi: 10.1039/C8CY00281A.
- [17] D. Pyszny, T. Piotrowski, B. Orlińska, *Org. Process Res. Dev.* 2019, **23**, nr 3, 309, doi: 10.1021/acs.oprd.8b00368.
- [18] F. Minisci, *Acc. Chem. Res.* 1975, **8**, nr 5, 165, doi: 10.1021/AR50089A004/ASSET/AR50089A004.FP.PNG_V03.
- [19] D. Pyszny, B. Orlińska, *React. Kinet. Mech. Catal.* 2018, **124**, nr 1, 123, doi: 10.1007/s11144-017-1307-7.
- [20] J. Zawadiak, B. Orlińska, A.A. Marek, *J. Appl. Polym. Sci.* 2013, **127**, nr 2, 976, doi: 10.1002/APP.37515.
- [21] K. Peckh, D. Lisicki, G. Talik, B. Orlińska, *Materials (Basel)*. 2020, **13**, nr 20, 4545, doi: 10.3390/ma13204545.
- [22] M. Sutradhar, L.M.D.R.S. Martins, M.F.C. Guedes da Silva, A.J.L. Pombeiro, *Coord. Chem. Rev.* 2015, **301-302**, 200, doi: 10.1016/J.CCR.2015.01.020.
- [23] S. Velusamy, T. Punniyamurthy, *Org. Lett.* 2004, **6**, nr 2, 217, doi: 10.1021/OL036166X.

WARIANTY PRENUMERATY CZASOPISMA PRZEMYSŁ CHEMICZNY W 2025 R. (cena jednostkowa 85,00 zł brutto)

- **PRENUMERATA papierowa** – 960,00 zł brutto (w tym wysyłka 42 zł brutto), czasopismo tylko w wersji papierowej
- **PRENUMERATA cyfrowa** – 762,00 zł brutto czasopismo wyłącznie w wersji cyfrowej na Portalu Informacji Technicznej www.sigma-not.pl, prenumerator otrzyma na e-mail link aktywacyjny do zaprenumerowanego numeru
- **PAKIET PLUS** – 1002,00 zł brutto, roczna prenumerata w wersji papierowej i cyfrowej w promocyjnej cenie oraz bezpłatny dostęp do archiwum zaprenumerowanego tytułu na Portalu Informacji Technicznej www.sigma-not.pl, prenumerator otrzyma na e-mail link aktywacyjny do zaprenumerowanego numeru



PRENUMERATĘ MOŻNA ZAMÓWIĆ:

- telefonicznie: 22 840 30 86, 840 35 89,
- e-mailem: prenumerata@sigma-not.pl,
- listownie: Zakład Poligrafii i Kolportażu
Wydawnictwa SIGMA-NOT Sp. z o.o.,
ul. Ks. J. Popieluski 19/21, 01-595 Warszawa,
- dokonując wpłaty na konto:
Wydawnictwo SIGMA-NOT Sp. z o.o.
ul. Ratuszowa 11, 03-450 Warszawa,
nr 24 1020 1026 0000 1002 0250 0577

Cena brutto zawiera 8% VAT na czasopisma w wersji papierowej oraz cyfrowej. W przypadku zmiany przez ustawodawcę stawki VAT na czasopisma i w konsekwencji zmiany cen brutto, prenumerator zobowiązany jest do dopłaty różnicy. Dla prenumeratorów zagranicznych obowiązuje cena według kursu waluty NBP (z dnia bezpośrednio poprzedzającego datę wystawienia faktury) plus koszty wysyłki.

W pakiecie taniej

WYDAWNICTWO SIGMA-NOT