Szczecin 6.06.2016 r

Prof.dr hab.inż.Eugeniusz Milchert
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny
Instytut Technologii Chemicznej Organicznej

RECENZJA

pracy doktorskiej mgr inż. Edyty Alicji Makuch pt. „Epoksydacja związków allilowych na katalizatorze Ti-SBA-15"

W części literaturowej Autorka szeroko omówiła znane sposoby syntez katalizatorów tytanowo-silikatowych, zaliczanych do grupy mezoporowatych, przede wszystkim Ti-SBA-15, Ti-MCM-41, Ti-MCM-48. Przedstawiła mechanizmy epoksydacji prowadzonych przy udziale nadtlenku wodoru i wymienionych katalizatorów oraz znaczenie i wpływ stosowanych rozpuszczalników. Osobne rozdziały poświęciła zastosowaniom produktów epoksydacji najprostszych alkoholi allilowych, takich jak: glicydol, 2-metyloglicydol, 2,3-epoksybutan-1-ol, 1,2-epoksybutan-3-ol. Szczególną uwagę czytelnika zwracają tu fragmenty omawiające zastosowania tych epoksyakoholi do otrzymywania drobnotonażowych lub wręcz wytwarzanych w gramowych ilościach w skali roku materiałów, poddawanych następnie formulacji w postaci produktów handlowych. Wśród nich zwraca uwagę synteza feromonów, witamin, leków i odpowiedników związków występujących w przyrodzie.

W literaturowej części pracy wiele miejsca poświęciła Autorka rozeznaniu przyczyn dezaktywacji wymienionych katalizatorów, sposobom obniżania tego zjawiska i metodom regeneracji. Tematyka tej części pracy koresponduje z zasadniczym przedmiotem badań, przedstawionym w części doświadczalnej.

Autorka potwierdziła strukturę krystaliczną katalizatora i włączenie tytanu do tej struktury, wykonując szereg badań metodami instrumentalnymi, znanymi z opisów literaturowych w odniesieniu do metod otrzymywania innych katalizatorów tytanowo-silikatowych. W jej badaniach były to dyfrakcyjna spektroskopia rentgenowska (XRD), spektroskopia w świetle UV -VIS, spektroskopia IR, skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM), mikroanaliza rentgenowska, porozymetria (ASAP). Ostatnią z wymienionych metod wykorzystała do określenia powierzchni właściwej BET, stosunku molowego Si/Ti, średnicy porów i całkowitej objętości porów metodą sorpcyjną. Badania te wykonano dla czterech różnych stosunków molowych Si/Ti. W kilku przypadkach badania przeprowadzono oddzielnie dla materiału SBA-15 w celu porównania z katalizatorem Ti-SBA-15. Autorka miała tu ułatwione postępowanie bowiem

większość tego typu oznaczeń jest przedstawiona w literaturze, jeśli nie dla katalizatora Ti-SBA-15 to dla innych katalizatorów tytanowo-silikatowych.

W badaniach zasadniczych, będących podstawą pracy doktorskiej, Autorka początkowo użyła wszystkich katalizatorów różniących się stosunkiem molowy Si/Ti a po wybraniu katalizatora o najkorzystniejszym stosunku molowym Si/Ti=40, pracującym w określonych w pracy parametrach zastosowała go w dalszych badaniach. W badaniach epoksydacji stosowała: alkohol allilowy, metallilowy, krotylowy, 1-buten-3-ol. Prowadziła je w obecności protonowych rozpuszczalników polarnych (metanol, etanol), polarnych aprotonowych (aceton, acetonitryl), pod ciśnieniem atmosferycznym a także bez rozpuszczalnika. W kolejnych doświadczeniach, w szerokich granicach obok rodzaju rozpuszczalnika zmieniała jego ilość, zachowując określoną stałą temperaturę epoksydacji, stosunek molowy alkoholu do 30-proc. nadtlenku wodoru, ilość katalizatora, czas prowadzenia epoksydacji, intensywność mieszania. Po wybraniu rodzaju i najkorzystniejszej ilości rozpuszczalnika zmieniała kolejny z wymienionych parametrów, zachowując stałe wartości pozostałych. Wielkościami opisującymi proces były: konwersja kolejnego badanego alkoholu, konwersja nadtlenku wodoru, selektywność przemiany do odpowiedniego epoksyalkoholu w odniesieniu do przereagowanego alkoholu allilowego, selektywność przemiany do sumy związków organicznych w odniesieniu do przereagowanego nadtlenku wodoru, przebiegającą z zużyciem tlenu zawartego w nadtlenku wodoru. W niektórych doświadczeniach oznaczała ponadto konwersję nadtlenku wodoru do związków organicznych. Wskaźniki te obliczała po uprzednim wykonaniu bilansu materiałowego każdej z syntez i potwierdzeniu zgodności bilansowej. Stężenia związków allilowych, większości produktów oznaczała metodami chromatografii gazowej, stężenia nadtlenku wodoru metodą jodometryczną a glicerolu nadjodanową z użyciem potencjometru. Zakresy zmienności parametrów Autorka ustaliła arbitralnie w oparciu w wyniki epoksydacji wyżej wymienionych lub innych związków allilowych na innych katalizatorach tytanowo-silikatowych.

Przebieg procesu w obecności kolejnego rozpuszczalnika lub bez jego obecności omówiła w podsumowaniu na końcu podrozdziału odpowiadającego temu rozpuszczalnikowi. Każdorazowo dla kolejnego rozpuszczalnika przedstawiła to w tabeli, w układzie najkorzystniejsze parametry technologiczne i odpowiadające im wartości funkcji procesowych. Przechodząc do przedstawienia przebiegu procesu w obecności kolejnego rozpuszczalnika zauważa się co raz mniej omówień i interpretacji dotyczących wyboru parametrów technologicznych. W szeregu wypadków Autorka ogranicza się do stwierdzenia konwersja, selektywność wynosi tyle a tyle i pozostawia to bez komentarza.

Na gruncie mechanizmu Adama i Cormy Autorka prawidłowo wyjaśniła jednak brak reakcji podczas epoksydacji AK w środowisku wodnym (brak rozpuszczalnika) i w obecności acetonitrylu. Temu uzasadnieniu podlegają ponadto wysokie selektywności przemian do 1,2-epoksybutan-3-olu w środowisku wody i metanolu, ale zaprzeczeniem są wyniki selektywności przemian do tego związku w środowisku acetonitrylu i acetonu. Podobnych niezgodności, wynikających z przemyślenia zestawienia w tabeli 4 jest więcej. Tym niemniej Autorce udało się ustalić najkorzystniejsze rozpuszczalniki dla kolejnych epoksydowań alkoholi allilowych. Zastanawiające są przy tym niskie selektywności przemian i konwersje AMA, AK, 1B3O w środowisku alkoholu etylowego, zwłaszcza w porównaniu z występującymi w przypadku stosowania alkoholu metylowego.

Badania ustalające parametry optymalne Autorka wykonała w układzie bez rozpuszczalnika organicznego i w obecności metanolu, z wykorzystaniem matematycznej metody planowania doświadczeń w oparciu o plan rotalno-uniformalny. Optymalizacja dotyczyła epoksydacji alkoholu allilowego i obejmowała cztery parametry technologiczne (temperatura, stosunek molowy alkohol allilowy-H_2O_2, ilość katalizatora, czas reakcji) w węższym zakresie ich zmienności w porównaniu z poprzednio wykonanymi badaniami wpływu parametrów. Autorka ustaliła najwyższe wartości funkcji: selektywności przemiany do glicydolu w odniesieniu do przereagowanego alkoholu allilowego, selektywności przemiany do sumy związków organicznych w odniesieniu do przereagowanego H_2O_2, konwersji alkoholu allilowego, selektywności przemian do eteru diglicydolowego w odniesieniu do przereagowanego alkoholu allilowego. Prowadząc optymalizację epoksydacji w obecności alkoholu metylowego nie rozpatrywała ostatniej z wymienionych funkcji. Autorka nie wyjaśniła jednak powodów takiego postępowania.

Przeprowadzone doświadczenia wykonała zgodnie z matrycą programu Cadex, po uwzględnieniu poziomów zmienności, co po obliczeniu współczynników równań doprowadziło do wielomianu algebraicznego drugiego stopnia. Maksymalne wartości każdej z badanych funkcji wystąpiły dla zbliżonych lecz nieco innych wartości parametrów, ponadto rożne okazały się same wartości funkcji. Wykreślając przebiegi każdej z funkcji w układzie dwóch zmiennych parametrów oraz nadrzędność jednych funkcji nad pozostałymi Autorka ustaliła wspólne zakresy parametrów, pozwalające prowadzić proces w warunkach optymalnych w kierunku glicydolu. Jednocześnie dla rozpatrywanego zakresu zmienności parametrów określiła wartości pozwalające uzyskać najwyższe selektywności przemiany do eteru diglicydolowego. Według identycznego sposobu postępowania wykonała optymalizację epoksydacji alkoholu alli-

lowego w środowisku metanolu. W tym wypadku w innym zakresie zmienności optymalizowała 5 parametrów, ponieważ dodatkowo uwzględniła wpływ stężenia metanolu.

Porównując najkorzystniejsze parametry uzyskane metodą jednej zmiennej w obecności metanolu Autorka odniosła je do parametrów określających optymalne wartości funkcji odpowiedzi odpowiadające syntezie glicydolu (Tablica 46). Dla czytelnika nie jest w tym miejscu jasne którą funkcję miała na myśli, może jedynie domyślać się, że chodzi o selektywność przemiany do glicydolu w odniesieniu do przereagowanego alkoholu allilowego. W tabeli występują pozostałe funkcje opisujące maksymalne wartości.

Przedstawiony w pracy sposób postępowania nad wyodrębnianiem glicydolu z mieszanin poreakcyjnych po epoksydacji w środowisku metanolu metodą destylacji cienkowarstwowej jest niewątpliwie obiecujący. Jego przydatność technologiczna w obecnym wykonaniu jest jednak bardzo ograniczona ze względu na zbyt dużą liczbę powtarzanych zatężeń frakcji glicydolowej i związane z tym straty głównego składnika.

Praca wyjaśnia ponadto problem obniżania się aktywności katalizatora, spowodowany blokowaniem dostępu do miejsc aktywnych katalizatora przez ciężkie produkty uboczne a także problem określany jako wymywanie katalizatora po określonym czasie użytkowania. Dzięki oznaczeniom zawartości tytanu po określonym czasie użytkowania Autorka określiła czas efektywnej pracy katalizatora. Ponadto wyjaśniła wpływ regeneracji katalizatora według przedstawionego sposobu postępowania na uzyskiwane wielkości procesowe, te same które stosowała podczas opracowywania parametrów optymalnych. Badania dezaktywacji katalizatora Ti-SBA-15 Autorka porównała z zachowaniem się katalizatora Ti-MCM-41 w tej samej epoksydacji alkoholu allilowego, prowadzonej przy zachowaniu tych samych parametrów technologicznych i po regeneracji. Przedstawione wyniki tego etapu badań niewątpliwie mają wartość technologiczną a odpowiadający im mechanizm obniżania się stężenia tytanu został wyjaśniony w części literaturowej.

Przedstawione przez Autorkę różnice w reaktywności podwójnego związane z obecnością grup –OH i $-CH_3$ w pozycji allilowej lub w sąsiedztwie podwójnego wiązania są zgodne z efektami elektronowymi. Nie pisząc bezpośrednio Autorka podziela pogląd, że wzrost nukleofilowości podwójnego wiązania sprzyja wprowadzaniu tlenu z utworzeniem ugrupowania oksiranowego.

Z niewielu uchybień Autorki można wymienić stosowanie określenia „w środowisku wodnym" w opisach doświadczeń prowadzonym bez wprowadzania rozpuszczalnika organicznego. Przeciwna sytuacja wszak nie występuje w żadnym z doświadczeń, ponieważ zawsze Au-

torka stosowała 30-proc. roztwór wodny. Właściwsze jest więc określenie bez rozpuszczalnika.

Autorka nie wyjaśniła przyczyn dla których w szeregu tabel różnymi kolorami oznaczyła badany parametr i odpowiadające im wielkości opisujące przebieg procesu. Dla czytelnika obeznanego z tematyką badań rozszyfrowanie tego rodzaju kodowania nie stanowi problemu, jednak dla mniej wtajemniczonego pozostaje zagadką.

W szeregu wypadków opisując przebieg zmienności funkcji opisujących wpływ parametrów mamy uzasadnienie takiego ich przebiegu w innych brakuje wyjaśnienia. Najważniejsze zmiany w przebiegach funkcji znajdują jednak właściwą interpretację.

Praca ma niewątpliwie aspekt technologiczny a odwołania o charakterze wyników badań podstawowych służą wyjaśnieniu stwierdzonych prawidłowości technologicznych.

Inną jej cechą jest szeroki zakres wykonanych badań technologicznych i wykorzystanie najnowszych technik instrumentalnych w charakterystyce katalizatorów.

Zawarte w końcowej części pracy podsumowanie przedstawia wnioski, omówione w innej formie we wcześniej zaprezentowanych podrozdziałach.

Niewątpliwym odkryciem tej pracy, niedocenionym przez Autorkę jest stwierdzenie wyjątkowej reaktywności 2,3-epoksybutan-1-olu w środowisku epoksydacji, prowadzącej do 1,2,3-butanotriolu. Obecność grupy metylowej w pozycji allilowej diametralnie zmienia zachowanie się alkoholu krotylowego. Przy zadowalającej konwersji wyjściowego alkoholu krotylowego prowadzi to do prostej, wydaje się opłacanej technologicznie metody wytwarzania poliolu, który może być stosowany między innym w produkcji poliuretanów. Okolicznością sprzyjającą, obok zerowej selektywności przemiany do epoksyzwiązku, jest tutaj wysoka konwersja nadtlenku wodoru.

Recenzowana praca odpowiada wymogom przedstawionym w „**Ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki**" (Dziennik Ustaw Nr 65, poz.595, art. 112 z dnia 14.03.2003r) oraz wymaganiom zawartym w kolejnych, aktualnie obowiązujących „Rozporządzeniach Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego". Wnoszę do Rady Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej ZUT o dopuszczenie mgr inż. **Edyty Alicji Makuch** do kolejnych etapów postępowania przewidzianego w przewodzie doktorskim.