Dr hab. inż. Beata Orlińska, prof. PŚ
Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii
Wydział Chemiczny
Politechnika Śląska

Gliwice, 14.01.2019 r.

Recenzja pracy doktorskiej mgr inż. Ewy Drewnowskiej pt.: „Epoksydacja eteru diallilowego i allilowo-glicydolowego nadtlenkiem wodoru na katalizatorach tytanowo-silikalitowych" wykonanej pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Agnieszki Wróblewskiej w Zachodniopomorskim Uniwersytecie Technicznym

Przedłożona do recenzji praca doktorska dotyczy tak istotnego dla współczesnej technologii chemicznej zagadnienia jakim jest opracowanie przyjaznych dla środowiska procesów utleniania. Przemysłowe procesy utleniania obejmują syntezę alkoholi, aldehydów, ketonów, kwasów karboksylowych, fenoli, epoksydów i in., a otrzymywane produkty znajdują szerokie zastosowanie prawie w każdej branży przemysłu chemicznego: w syntezie tworzyw sztucznych, włókien syntetycznych, środków czystości, środków ochrony roślin, barwników i farmaceutyków. W przemyśle procesy te realizowane są zarówno w skali wielkotonażowej, jak i małotonażowej. W większości instalacji wielkotonażowych, jako czynnik utleniający stosowany jest czysty tlen lub powietrze, co ma uzasadnienie ekonomiczne i ekologiczne. Małotonażowe procesy utleniania natomiast oparte były przez wiele lat na stechiometrycznych, nieorganicznych reagentach, co w połączeniu z technologiami o niskiej ekonomii atomów i wieloetapową syntezą skutkowało powstawaniem znacznych ilości odpadów. Współczynnik środowiskowy, opisujący stosunek ilości odpadów do ilości produktu, rośnie więc dramatycznie przy przejściu od procesów wielkotonażowych do małotonażowych. Stąd tak istotne jest zastąpienie tradycyjnych metod utleniania przez bardziej „zielone" procesy, co oznacza najczęściej wprowadzenie tlenu lub nadtlenku wodoru jako czynników utleniających wraz z selektywnymi katalizatorami. W ostatnim okresie poświęca się temu zagadnieniu wiele uwagi i przedstawiona do oceny praca doktorska wpisuje się w te aktualne trendy. Jej celem jest bowiem opracowanie zgodnych z zasadami zielonej chemii metod epoksydacji eteru diallilowego i eteru allilowo-glicydolowego za pomocą przyjaznego dla środowiska utleniacza jakim jest nadtlenek wodoru wobec heterogenicznych katalizatorów tytanowo-silikalitowych.

Badania w ramach pracy doktorskiej były wykonane pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Agnieszki Wróblewskiej, specjalisty z zakresu reakcji utleniania, w tym epoksydacji nienasyconych alkoholi i eterów, z wykorzystaniem wodoronadtlenków organicznych i nadtlenku wodoru jako utleniaczy oraz heterogenicznych katalizatorów.

Recenzowana praca liczy 227 stron i składa się z dwóch obszernych rozdziałów, tj. części literaturowej oraz doświadczalnej, uzupełnionych o wstęp, cel i zakres pracy, wnioski, bibliografię, spis tabel i rysunków oraz spis osiągnięć Doktorantki (publikacje i realizowane projekty). Część doświadczalna obejmuje zarówno część eksperymentalną, jak i omówienie wyników. Proporcje pomiędzy poszczególnymi rozdziałami pracy są prawidłowe. Praca zawiera 166 rysunków oraz 10 tabel, w tym wyniki badań przedstawiono na 109 rysunkach oraz w 7 tabelach.

W **części literaturowej**, w rozdziałach od **1.1** do **1.3**, Autorka przedstawiła ogólne informacje na temat znaczenia procesów utleniania w przemysłowej syntezie organicznej, stosowanych czynników utleniających, budowy i właściwości związków epoksydowych oraz omówiła przemysłowe procesy epoksydacji. Za szczególnie wartościowy uważam kolejny rozdział **1.4** poświęcony katalizatorom tytanowo-silikalitowym. Doktorantka przedstawiła rolę tych katalizatorów w procesach utleniania z wykorzystaniem nadtlenku wodoru oraz szczegółowo opisała metody syntezy katalizatorów TS-1 i Ti-SBA-15 i stosowane do ich charakteryzacji metody instrumentalne takie, jak: dyfrakcyjna spektroskopia rentgenowska, spektroskopia w świetle UV i widzialnym, spektroskopia w podczerwieni i skaningowa mikroskopia elektronowa. W oparciu o najnowsze dane literaturowe omówiła również kierunki badań nad syntezą bardziej efektywnych katalizatorów tytanowo-silikalitowych.

Ostatnie rozdziały części literaturowej (**1.5-1.7**) Autorka poświęciła stosowanym w pracy surowcom i produktom, tj. omówiła właściwości, metody otrzymywania i zastosowanie eterów diallilowego, allilowo-glicydolowego i diglicydolowego.

Część literaturowa dysertacji nie budzi zastrzeżeń. Mam jedynie następujące nieliczne uwagi:

- kolejność wyjaśnianych skrótów w wykazie na stronie 4 jest przypadkowa;
- w pracy brak jest informacji na temat nowych instalacji otrzymywania tlenku propylenu wykorzystujących nadtlenek wodoru, które powstały w ostatniej dekadzie w Europie i Azji. Wydaje się to o tyle istotne, że uzasadnia podjęte w pracy badania z zastosowaniem tego samego czynnika utleniającego, którego cena na rynku ze względu na powstające nowe, o znacznie większej zdolności produkcyjnej instalacje powinna być coraz bardziej przystępna;
- produktami całkowitego utleniania związków organicznych są ditlenek węgla i woda, a nie tlenek węgla i woda jak pisze Autorka na str. 16;
- na stronie 21 stwierdzono, że można odzyskać około 820 Mg/rok użytecznych pochodnych ze ścieków z instalacji tlenku propylenu, nie podano jednak zdolności produkcyjnej instalacji;
- na rysunku 3 na stronie 22 przedstawiono nie tylko metodę otrzymywania wodoronadtlenków, ale również reakcję epoksydacji wodoronadtlenkami.

Treści części literaturowej uzasadniają podjęte przez Autorkę badania nad wpływem wybranych parametrów na przebieg reakcji epoksydacji eteru diallilowego oraz allilowo-glicydolowego wobec katalizatorów tytanowo-silikalitowych w celu określenia najkorzystniejszych warunków prowadzenia procesu. Cel ten Doktorantka zrealizowała prowadząc w pierwszej kolejności badania reakcji epoksydacji wybranych nienasyconych eterów metodą jednej zmiennej, a następnie optymalizując proces epoksydacji eteru diallilowego stosując plan rotalno-uniformalny.

Wyniki badań Doktorantka przedstawiła w części doświadczalnej złożonej z 4 głównych działów dotyczących:

- syntezy i charakterystyki katalizatorów TS-1 i Ti-SBA-15,
- epoksydacji eteru diallilowego,
- epoksydacji eteru allilowo-glicydolowego,
- optymalizacji procesu epoksydacji eteru diallilowego.

W rozdziałach **3.1 i 3.2.** opisała syntezę wytypowanych do badań katalizatorów TS-1 i Ti-SBA-15 przeprowadzoną zgodnie z procedurami opisanymi w pracach Thangaraja i Berube. Następnie Doktorantka prawidłowo scharakteryzowała otrzymane katalizatory. Potwierdziła ich strukturę

krystaliczną metodą dyfrakcyjnej spektroskopii rentgenowskiej (XRD) i włączenie tytanu do struktury metodami UV-VIS i FT-IR. Ilość tytanu określiła metodą mikroanalizy rentgenowskiej, a na podstawie fotografii SEM (skaningowa mikroskopia elektronowa) określiła wielkość i kształt kryształów i cząstek, oraz metodami adsorpcyjnymi średnicę porów i powierzchnię właściwą.

Realizacja tej części badań wymagała od Doktorantki opanowania techniki syntezy katalizatorów tytanowo-silikalitowych i zdobycia wiedzy z zakresu stosowanych do określenia ich struktury metod instrumentalnych.

Metodykę badań reakcji epoksydacji eterów diallilowego i allilowo-glicydolowego przedstawiła w rozdziale **3.3,** opisując stosowane surowce, aparaturę, metody analityczne i sposób prowadzenia reakcji.

W rozdziałach **3.4** i **3.5** Doktorantka przedstawiła wyniki szczegółowych badań procesu epoksydacji eteru diallilowego wobec katalizatorów TS-1 i Ti-SBA-15 w metanolu lub acetonitrylu jako rozpuszczalnikach. Doktorantka określiła wpływ temperatury, stosunku molowego surowca do nadtlenku wodoru, stężenia rozpuszczalnika, ilości katalizatora i czasu reakcji na następujące wskaźniki procesu: konwersję eteru diallilowego, selektywność do eteru allilowo-glicydolowego, konwersję i selektywność nadtlenku wodoru do związków organicznych oraz selektywność do takich produktów ubocznych jak: gliceryna, alkohol allilowy, glicydol i 3-alliloksy-1,2-propanodiol. Wyniki przedstawiała w formie dwóch wykresów, punktowego i słupkowego. Każdy z nich szczegółowo opisała i uzasadniła wybór, na danym etapie badań, najkorzystniejszych warunków reakcji.

W analogiczny sposób, w kolejnych rozdziałach (prawidłowa numeracja to **3.7 i 3.8**, a nie jak podano w pracy 3.2 i 3.3), przedstawiła badania reakcji epoksydacji eteru allilowo-glicydolowego na katalizatorach TS-1 i Ti-SBA-15 w acetonitrylu jako rozpuszczalniku.

Część pracy dotyczącą wpływu wybranych parametrów technologicznych na skład produktów i przebieg badanych reakcji epoksydacji Doktorantka podsumowała w rozdziałach **3.6** i **3.9**. Przedstawiła w nich, w sposób tabelaryczny, najkorzystniejsze warunki prowadzenia procesu epoksydacji eteru diallilowego i eteru allilowo-glicydolowego 30% nadtlenkiem wodoru wobec TS-1 i Ti-SBA-15. W ustalonych warunkach uzyskała równocześnie wysokie konwersje surowców i selektywności odpowiednio do eteru allilowo-glicydolowego lub diglicydolowego, co uważam za oryginalne osiągnięcie Doktorantki. W oparciu o dane literaturowe, zastosowała dodatek soli nieorganicznych (KH_2PO_4, Na_2SO_4) do procesu, ograniczając tym sposobem w znacznym stopniu nieefektywny rozpad utleniacza.

W końcowej części dysertacji (rozdział **3.10**) Autorka opisała przeprowadzoną matematyczną optymalizację procesu epoksydacji eteru diallilowego, co wymagało przeprowadzenia 32 reakcji. Włożony duży wysiłek w tą część pracy pozwolił na dokładniejszą analizę procesu. Stwierdzono, że konwersja eteru diallilowego i selektywność do eteru allilowo-glicydolowego w zbliżonych optymalnych warunkach osiągają swoją maksymalną wartość około 98% mol. W badaniach metodą jednej zmiennej w określonych korzystnych warunkach konwersja EDA wynosiła jedynie 14%, a selektywność do EAG 90%.

Część doświadczalna wymagała od Doktorantki nabycia umiejętności prowadzenia procesów utleniania nadtlenkiem wodoru wobec heterogenicznych katalizatorów i opanowania szeregu technik analitycznych do oceny ich przebiegu. W tej części dysertacji Autorka wykazała się dużą wiedzą z zakresu złożonych procesów epoksydacji nadtlenkiem wodoru, jak i roli katalizatorów tytanowo-silikalitowych w tych reakcjach. W badanym układzie zachodzi szereg reakcji równoległych i następczych, w tym utleniania i hydrolizy, co prowadzi do otrzymania złożonych mieszanin.

Doktorantka dobrze poradziła sobie z tym zagadnieniem i prawidłowo analizowała wpływ badanych parametrów na skład produktów.

Przeprowadzone przez mgr inż. Ewę Drewnowską badania są opisane w sposób klarowny i staranny, a wyciągane w pracy wnioski są prawidłowe i nie budzą zastrzeżeń. Do tej części pracy, mam kilka sformułowanych poniżej uwag i pytań, które jednak nie umniejszają wartości pracy.

- Moje zastrzeżenia budzą znaczniki zastosowane na wykresach punktowych, które przedstawiają wpływ parametrów procesu na tak istotne wskaźniki jak: konwersja surowca, selektywność do produktu głównego, konwersja nadtlenku wodoru oraz selektywność jego przereagowania do związków organicznych. Rozmiar znaczników utrudnia bowiem odczytywanie wyników. Przykładowo, rozmiar znacznika dla konwersji surowca odpowiada ok. 8-10 punktom procentowym, a prezentowana zmiana konwersji to ok. 12-19 punktów procentowych (np. na rysunku 72, ale uwaga dotyczy wszystkich wykresów punktowych z części doświadczalnej). Wykresy słupkowe są czytelne.
- Sformułowanie: „Obniżenie wartości konwersji EDA związane jest ze wzrastającą ilością eteru diallilowego w mieszaninie reakcyjnej." nie jest jasne. Należałoby dodać informację w stosunku do czego ilość EDA rośnie (str. 106, 115).
- Badania wpływu czasu na reakcję epoksydacji eteru diallilowego w metanolu (str. 110) wykazały, że praktycznie już po 60 minutach konwersja surowca oraz nadtlenku wodoru ustalają się na stałym poziomie, a jednak wydłużenie czasu reakcji do 180 minut jest korzystne ze względu na wzrost selektywności do pożądanego eteru allilowo-glicydolowego z ok. 50 do 80%. W jakich reakcjach i z jakich reagentów powstaje więc eter allilowo-glicydolowy?
- Analogiczne badania wpływu czasu na reakcję epoksydacji eteru diallilowego w acetonitrylu (str. 120) również wykazały wzrost selektywności do pożądanego eteru allilowo-glicydolowego wraz z wydłużenie czasu reakcji do 180 minut. Wniosek, że z czasem reakcji znaczenia nabierają reakcje uboczne związane z przemianą produktu, czyli EAG nie jest więc precyzyjny.
- Na stronie 113 stwierdzono, że wzrost temperatury nie wpływa znacząco na konwersję EDA. Ten ogólny wniosek, jak rozumiem, dotyczy czasu reakcji 180 minut. Czy zdanie to jest prawdziwe dla konwersji uzyskanych po krótszym czasie reakcji?
- Nie jest jasne stwierdzenie ze strony 130, że fakt iż konwersja nie zmieniała się znacząco w badanym zakresie temperatury jest związany z reakcjami ubocznymi zachodzącymi w procesie. Podobnie na stronie 135. Autorka stwierdza, że konwersja nie zmieniała się znacząco ze wzrostem ilości katalizatora, co wynika z reakcji ubocznych jakim ulegał produkt główny. Reakcje uboczne wpływają raczej na selektywność do produktu głównego.
- Na rysunku 84 błędnie opisana została oś X.
- W układzie zachodzą nie tylko reakcje następcze, jak pisze Autorka na stronie 148, ale również reakcje równoległe.
- Na stronie 154 powinno być „w obecności katalizatora TS-1" a nie nie Ti-SBA-15.
- Nieprecyzyjne jest sfomułowanie ze strony 159 „ Najbardziej trwałe cząsteczki EDG są dla krótkich czasów reakcji ...."
- Czy wniosek ze strony 159, że najkorzystniejszy czas reakcji ze względu na selektywność do eteru diglicydolowego to 180 minut, jest właściwy? Wyżej Autorka pisze, że czas reakcji ma

istotny wpływ na selektywność do eteru diglicydolowego i maleje ona z 95 do 37% z wydłużaniem czasu reakcji.

- Czy stwierdzając na stronie 165, że korzystne jest stężenie rozpuszczalnika na poziomie 50%wag. Autorka brała pod uwagę selektywność do eteru diglicydolowego, jak napisała, czy może selektywność przemiany nadtlenku wodoru do związków organicznych i selektywność do eteru diglicydolowego?

WNIOSEK KOŃCOWY

Podsumowując stwierdzam, że praca zawiera cenny materiał o charakterze badawczym dotyczący reakcji epoksydacji eterów diallilowego i allilowo-glicydolowego. Dysertacja została napisana starannie, a opisy eksperymentów i analiza rezultatów została przedstawiona w sposób jasny i rzeczowy. Wyniki badań prezentowano na licznych konferencjach krajowych i zagranicznych, opublikowano m.in. w czasopismach Reaction Kinetics Mechanism and Catalysis (2 publikacje) oraz Applied Mechanics and Materials, jak i w materiałach konferencyjnych. Stanowią one również przedmiot zastrzeżeń patentowych. Badania finansowane były przez MNiSW w ramach Badań Młodych Naukowców.

Na tej podstawie stwierdzam, że oceniana praca doktorska Pani mgr inż. Ewy Drewnowskiej pt.: „Epoksydacja eteru diallilowego i allilowo-glicydolowego nadtlenkiem wodoru na katalizatorach tytanowo-silikalitowych" spełnia wymagania zapisane w Ustawie (Ustawa z dnia 14 marca 2003r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki, Dz. U. z dnia 21.06.2016 r., poz. 882) i wnoszę do Wysokiej Rady Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technicznego w Szczecinie o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.