

Streszczenie rozprawy doktorskiej

„Zastosowanie reaktorów przepływowych do prowadzenia i optymalizacji procesów syntezy związków organicznych”

mgr Anna Pawłowska-Zygarowicz

Głównym celem badań naukowych opisanych w niniejszej rozprawie doktorskiej było prowadzenie reakcji chemicznych z wykorzystaniem różnych rodzajów reaktorów przepływowych (mikroreaktor, szklana kolumna z wypełnieniem, oscylacyjny reaktor przepływowy z przegrodami oraz reaktor przepływowy z idealnym mieszaniem) w celu ich optymalizacji i intensyfikacji. Zrealizowane badania można podzielić na trzy części, z których każda skupia się na optymalizacji innej reakcji chemicznej, gdzie wspólnym mianownikiem jest zastosowanie nowoczesnych metod prowadzenia reakcji.

Zalety reaktorów przepływowych, takie jak: (i) lepsza kontrola kluczowych parametrów reakcji (temperatura, czas trwania reakcji, intensywność mieszania, itd.) i ich powtarzalność, (ii) możliwość szybkiej optymalizacji procesu i analiza jego przebiegu w czasie rzeczywistym, (iii) modułowy charakter umożliwiający dopasowanie konfiguracji sprzętowej do danego procesu chemicznego, (iv) zwiększone bezpieczeństwo pracy poprzez wyeliminowanie problemów związanych z tworzeniem się reaktywnych lub toksycznych związków pośrednich oraz (v) możliwość zastosowania warunków reakcji, które nie są osiągalne przy użyciu tradycyjnych reaktorów chemicznych są uzasadnieniem dla ciągłego zainteresowania tą technologią wśród naukowców z dziedziny chemii przepływu (ang. *flow chemistry*) i jej nieustannego rozwoju.

Synteza chemiczna zwykle wymaga pracochłonnej, często żmudnej optymalizacji warunków reakcji *metodą prób i błędów*. Nieoptymalizowane reakcje chemiczne są nieefektywne pod względem czasu ich prowadzenia i ilości zużytych odczynników, a ich przeprowadzenie staje się przez to kosztowne. Poszukiwanie optymalnych warunków prowadzenia reakcji chemicznych ma ogromne znaczenie dla badań prowadzonych zarówno w skali laboratoryjnej, jak również dla produkcji przemysłowej. Optymalizacja jest niezbędnym narzędziem wykorzystywanym we wszystkich aspektach nowoczesnej technologii i inżynierii chemicznej, od etapu badań i rozwoju po produkcję w skali przemysłowej.

Optymalizacja reakcji chemicznych często jest kosztowna i wymaga znacznych nakładów zarówno materiałów, jak i czasu. Rozwiązaniem dla tego typu trudności może być zastosowanie

systemów przepływu ciągłego. Metody syntezy związków chemicznych w tego typu systemach są często wymieniane jako przyjazne dla środowiska i ekonomicznie korzystne alternatywy dla reakcji prowadzonych w reaktorach okresowych ze względu na mniejsze zużycie zasobów i wyższą efektywność energetyczną. Optymalizacja parametrów reakcji w reaktorach przepływowych jest dużo łatwiejsza w porównaniu z reaktorami okresowymi i pozwala na uzyskanie dużych ilości danych w krótkim czasie.

W przedstawionych badaniach mikroreaktory zostały wykorzystane w celu zoptymalizowania metody syntezy organofunkcyjnych siloksanów w reakcji hydrosililowania. Reakcja hydrosililowania ma ogromne znaczenie przemysłowe ze względu na szeroką gamę produktów, które można otrzymać w jej wyniku. Parametry reakcji, które podlegały optymalizacji to obniżenie temperatury prowadzenia reakcji oraz obniżenie stężenia katalizatora Karstedta. Wyznaczenie optymalnych warunków prowadzenia reakcji hydrosililowania dla trzech testowanych reakcji pozwoliło na uzyskanie wysokiej wydajności i selektywności. Analiza przebiegu reakcji w czasie rzeczywistym za pomocą spektroskopii IR *in situ* pozwoliła na precyzyjne określenie czasu, gdzie osiągała ona stan równowagi.

Kolejnym celem badań było opracowanie nowej, wydajnej metody syntezy cieczy jonowych (ILs) prowadzonej w przepływie ciągłym. W systemach przepływu ciągłego otrzymywane są tylko wybrane ciecze jonowe, najczęściej oparte o proste kationy (np. kation imidazoliowy) i aniony, głównie halogenkowe. Brakuje badań dotyczących otrzymywania cieczy jonowych z wykorzystaniem reaktorów przepływowych bez ograniczeń związanych z doborem kationu i anionu.

Synteza cieczy jonowych opisana w rozprawie doktorskiej obejmowała dwa etapy: wytworzenie wyjściowej cieczy jonowej w reakcji czwartorzędowania, a następnie w drugim etapie wymianę jonową na wybrany anion w celu otrzymania pożądanego połączenia kation-anion. Drugi z etapów prowadzono w systemie przepływu ciągłego opierającego się na szklanej kolumnie z wypełnieniem. Optymalizacji podlegał dobór rodzaju wypełniania oraz prędkości przepływu faz. Z wykorzystaniem chromatografu jonowego został określony postęp przebiegu szeregu przeprowadzonych reakcji wymiany jonowej. Dodatkowo, dla każdej zsyntetyzowanej w reakcji Menshutkina cieczy jonowej, wyznaczono podstawowe właściwości fizykochemiczne: stabilność termiczną, temperaturę topnienia oraz zawartość wody (lub innych lotnych zanieczyszczeń).

Dwa pozostałe typy reaktorów przepływowych: oscylacyjny reaktor przepływowy z przegrodami (COBR) oraz reaktor przepływowy z idealnym mieszaniem (CSTR) zostały wykorzystane do optymalizacji reakcji acylowania Friedela – Craftsa. Jest to reakcja chemiczna niezwykle istotna z punktu widzenia produkcji przemysłowej, ponieważ w jej wyniku otrzymywane są aromatyczne ketony, które mają szerokie zastosowanie, m.in. jako półprodukty w syntezie leków czy kosmetyków.

Badania opisane w tej części rozprawy doktorskiej nie skupiały się jedynie na optymalizacji parametrów prowadzenia reakcji, ale również na poszukiwaniu nowych, wydajnych katalizatorów reakcji acylowania Friedela – Craftsa. W pierwszym etapie tej części badań zsyntetyzowano szereg magnetycznych cieczy jonowych, które wykazywały również właściwości typowe dla kwasów Lewisa. Modyfikacja właściwości cieczy jonowych pod kątem otrzymania, jednocześnie, magnetycznych i kwasowych cieczy jonowych sprawiło, że mogą one spełniać podwójną rolę – rozpuszczalnika i katalizatora reakcji. Zbadanie ich właściwości fizykochemicznych wzbogaciło zasób danych dotyczących tej podgrupy ILs. Zsyntetyzowane ciecze jonowe zostały przetestowane jako katalizatory w dwóch reakcjach acylowania Friedela – Craftsa.

Druga część badań związanych z poszukiwaniem nowych, wydajnych katalizatorów dla reakcji acylowania Friedela – Craftsa skupiała się na wytworzeniu nowych układów katalitycznych na bazie cieczy jonowych oraz chlorku żelaza, który miał zastąpić wykorzystywany typowo chlorek glinu. Otrzymane układy katalityczne zostały przetestowane w reakcjach acylowania przeprowadzonych początkowo w reaktorze okresowym. Następnie, dla wybranych układów katalitycznych, które w reaktorach okresowych dały obiecujące wyniki, przeprowadzono poszukiwania optymalnych warunków prowadzenia reakcji w reaktorach przepływowych. Optymalizacji podlegał czas trwania reakcji, stosunek molowy prekursorów, stosunek molowy pomiędzy chlorkiem kwasowym a układem katalitycznym oraz temperatura prowadzenia reakcji. W celu porównania danych dla układów katalitycznych opartych o AlCl_3 , którego nośnikiem są ciecze jonowe, wytworzono również kilka układów opartych na chlorku glinu i tych samych cieczech jonowych.

Badania opisane w niniejszej rozprawie doktorskiej stanowią istotny wkład w wiele dziedzin chemii – między innymi chemii organicznej i chemii związków krzemu, ale także technologii chemicznej (procesy prowadzone w przepływie). Osiągnięcie postawionych

celów badawczych przyczyniło się do optymalizacji trzech wybranych reakcji chemicznych w sposób dotychczas nieopisany w literaturze naukowej. Opisane badania łączą ze sobą zastosowanie różnych rodzajów reaktorów przepływowych w odmiennych reakcjach chemicznych w celu ich optymalizacji, ale również skupianie się na aspekcie wpływu produkowanych przez przemysł chemiczny odpadów na środowisko i świadomego dążenia do szukania balansu pomiędzy kosztami prowadzenia danego procesu oraz jego wydajnością. Są to więc badania nie tylko oryginalne, ale również bardzo istotne dla społeczeństwa.