

APARATURA

BADAWCZA I DYDAKTYCZNA

Wpływ parametrów technologicznych na proces epoksydacji eteru allilowo-glicydolowego wodoronadtlenkiem t-butyli na katalizatorze Ti-MWW

AGNIESZKA WRÓBLEWSKA, MARIKA WALASEK

ZACHODNIOPOMORSKI UNIWERSYTET TECHNOLOGICZNY W SZCZECINIE,
INSTYTUT TECHNOLOGII CHEMICZNEJ ORGANICZNEJ

Słowa kluczowe: epoksydacja, eter allilowo-glicydolowy, eter diglicydolowy, wodoronadtlenek t-butyli, katalizator Ti-MWW, chromatografia gazowa

STRESZCZENIE:

W niniejszej pracy przedstawiono badania nad wpływem parametrów technologicznych na przebieg procesu epoksydacji eteru allilowo-glicydolowego (EAG) wodoronadtlenkiem t-butyli (WNTB) na katalizatorze tytanowo-silikatowym Ti-MWW w metanolu jako rozpuszczalniku. Ponadto omówiono metodykę prowadzenia procesu epoksydacji oraz sposób identyfikacji i oznaczania ilościowego składu mieszanin poreakcyjnych za pomocą chromatografii gazowej. Zbadano wpływ temperatury (20-120°C), stosunku molowego eteru allilowo-glicydolowego do wodoronadtlenku t-butyli (1:1-3:1), stężenia metanolu w środowisku reakcji (10-80% wag.), ilości katalizatora (0,5-5% wag.) oraz czasu reakcji (60-1440 min.). Analizy chromatograficzne pozwoliły oznaczyć w mieszaninach poreakcyjnych trzy produkty dla badanego procesu: eter diglicydolowy (EDG), alkohol allilowy i glicydol, przy czym produkt najbardziej pożądany – eter diglicydolowy udało się otrzymać z niską wydajnością – 5,6% mol. W większości syntez produktem głównym był alkohol allilowy (produkt rozpadu eteru allilowo-glicydolowego).

The influence of the technological parameters on allyl-glycidyl ether epoxidation using t-butyl hydroperoxide over the Ti-MWW catalyst

Keywords: epoxidation, allyl-glycidyl ether, diglycidyl ether, Ti-MWW catalyst, t-butyl hydroperoxide, gas chromatography

ABSTRACT:

This paper presents studies on the influence of technological parameters on the epoxidation of allyl-glycidyl ether (AGE) using t-butyl hydroperoxide (TBHP) over the titanium-silicate catalyst Ti-MWW and in methanol as a solvent. Furthermore, the method of epoxidation and the method of the identification and quantification of the composition of the post-reaction mixtures by the gas chromatography have been shown. The influence of temperature (20-120°C), molar ratio of allyl glycidyl ether to t-butyl hydroperoxide (1:1-3:1), methanol concentration in the reaction environment (10-80 wt%), catalyst amount (0.5-5 wt%) and time of the reaction (60-1440 min) has been studied. The gas chromatography analyses of the post-reaction mixtures allowed to establish three products for the studied process: diglycidyl ether (DGE), allyl alcohol and glycidol. But the most desired product – diglycidyl ether was obtained with the low yield 5.6 mol%. In the most syntheses the main product was allyl alcohol (the product of the decomposition of allyl-glycidyl ether).

1. WSTĘP

Eter diglicydolowy (EDG) jest eterem cyklicznym, zawierającym dwa pierścienie epoksydowe i w związku z tym charakteryzującym się wysoką reaktywnością, a także nietrwałością (łatwy rozpad cząsteczki). Według doniesień literaturowych z ostatnich lat może znaleźć wiele praktycznych zastosowań. EDG może być wykorzystany jako składnik termoutwardzalnych żywic polinorboranowych, stanowiących doskonałą alternatywę dla dotychczas używanych kompozycji żywic epoksydowych z eterem diglicydolowym bisfenolu A (DGEBA), który ma potencjalnie toksyczne działanie [1]. Eter ten może być stosowany również jako dodatek rozgałęziający do produkcji polimerów rozpuszczalnych w wodzie [2]. Ponadto jest on wykorzystywany przy produkcji żywic epoksydowych w funkcji rozcieńczalnika [3] oraz przy produkcji materiałów polimerowych jako związek sieciujący [4-5].

Eter diglicydolowy może być otrzymany w procesie epoksydacji eteru allilowo-glicydolowego za pomocą wodnego roztworu nadtlenu wodoru bądź kwasu m-chloronadbenzoesowego. Do tej pory w tym procesie zostały zastosowane następujące katalizatory: fosforowo-wolframowy zawierający wanad oraz tytanowo-silikatowe: TS-1, Ti-MWW lub Ti-SBA-15 [6-10]. Kamata ze współ-

pracownikami [6] i Mizuno ze współpracownikami [7] prowadzili badania nad epoksydowaniem między innymi eteru allilowo-glicydolowego na katalizatorach fosforowo-wolframowych zawierających wanad. Badania prowadzili w szklanej rurce o pojemności 30 ml wyposażonej w mieszadło magnetyczne. Temperatura reakcji wynosiła 60°C, a czas reakcji 60 minut. W środowisku reakcji był obecny acetonitryl (rozpuszczalnik), a stosunek molowy reagentów wynosił 1. Reakcja epoksydacji EAG z użyciem WNTB jako utleniacza nie zaszła. Natomiast nadtlenek wodoru okazał się efektywnym utleniaczem dla tej reakcji, gdyż wydajność EDG wyniosła 87% (30-proc. nadtlenek wodoru) i 97% (60-proc. nadtlenek).

laych ze współpracownikami [8] przeprowadził badania nad epoksydacją eteru allilowo-glicydolowego za pomocą kwasu m-chloronadbenzoesowego, przy czym kwas m-chloronadbenzoesowy był najpierw rozpuszczany w dichlorometanie, a dopiero później kroplami dodawano go do EAG. Stosunek molowy EAG/utleniacz wynosił 0,7, a reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej przez 24 h. Wydajność EDG uzyskana tym sposobem wynosiła 79%.

Wu ze współpracownikami [9] badał epoksydację eteru diallilowego (EDA) za pomocą 30-proc. nadtlenu wodoru na katalizatorach Ti-MWW i TS-1. Podczas badań okazało się, że epoksyda-

cja nie zatrzymywała się na etapie tworzenia EAG lecz, biegła dalej do EDG. W procesie tym powstawała ponadto bardzo duża ilość produktów ubocznych, takich jak: alkohol allilowy, glicydol, produkty solwolizy oraz eter allilowo-glicerynowy. Badania nad epoksydacją prowadzono w kolbie szklanej o pojemności 20 ml, wyposażonej w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne. Temperatura reakcji wynosiła 60°C, a czas reakcji dla katalizatora Ti-MWW wynosił 0,5 h, natomiast dla katalizatora TS-1 1,5 h. W zależności od użytego rozpuszczalnika (acetonitryl, aceton, woda, metanol, etanol i dioksan) uzyskiwano różne selektywności EDG. Na katalizatorze Ti-MWW selektywność EDG wynosiła od 4 do 40% mol, przy konwersji eteru diallilowego od 12% mol do 40% mol, natomiast na katalizatorze TS-1 selektywność EDG zmieniała się od 6% mol do 22% mol, a konwersja eteru diallilowego od 7% mol do 42% mol. Dla katalizatora Ti-MWW najlepszymi rozpuszczalnikami okazały się acetonitryl i aceton, a dla katalizatora TS-1 aceton i metanol.

Nasze badania z udziałem katalizatora Ti-SBA-15 i 60-proc. nadtlenku wodoru jako utleniacza wykazały [10], że wykorzystanie w procesie epoksydacji EAG bardziej stężonego roztworu nadtlenku wodoru, w porównaniu do badań prowadzonych przez Wu i współpracowników [9], nie poprawiło znacząco selektywności EDG, przy czym dla nas surowcem wyjściowym był EAG, a nie EDA. Prowadzenie tego procesu z wykorzystaniem 60-proc. nadtlenku wodoru i bez udziału rozpuszczalnika wiązało się z otrzymywaniem dużej ilości produktów ubocznych, których tworzenie było wynikiem:

- 1) hydratacji eteru allilowo-glicydolowego do 3-alliloksy-1,2-propanodiolu,
- 2) rozpadu eteru allilowo-glicydolowego do alkoholu allilowego (AA) i glicydolu, a następnie epoksydacji alkoholu allilowego do glicydolu i jego uwodnienia do gliceryny,
- 3) hydratacji eteru diglicydolowego do eteru diglicerynowego, a następnie rozpadzie tego ostatniego do gliceryny oraz
- 4) rozpadu eteru diglicydolowego do glicydolu i uwodnienia glicydolu do gliceryny [10].

W związku z tym, że użycie roztworów nadtlenku wodoru w procesie epoksydacji eteru allilowo-glicydolowego prowadzi do otrzymania mieszaniny wielu produktów, a jednocześnie przy niskiej selektywności produktu najbardziej pożądanego – eteru diglicydolowego, zaczęto poszukiwać in-

nych utleniaczy dla tego procesu (jedynie w temperaturze 20°C, przy stosunku molowym EAG/H₂O₂ = 0,03:1, przy zawartości katalizatora Ti-SBA-15 3% wag. i dla czasu reakcji 60 minut udało się uzyskać selektywność EDG wynoszącą 100% mol, ale przy konwersji EAG wynoszącej zaledwie 4% mol i efektywnej konwersji nadtlenku wodoru wynoszącej tylko 1% mol). Jednym z rozwiązań tego problemu może być zastosowanie w tym procesie wodoronadtlenku t-butyłu (WNTB). Być może pozwoli to ograniczyć ilość produktów ubocznych, których tworzenie jest związane z rozpadem cząsteczek eterów w obecności cząsteczek wody i katalizatora tytanowo-silikatowego, a także takich produktów, które tworzą się w wyniku uwadniania pierścieni epoksydowych. Ponadto, do tej pory badania nad epoksydacją EAG za pomocą WNTB nie zostały jeszcze opisane w literaturze.

Celem niniejszej pracy było zaprojektowanie podstaw technologicznych procesu epoksydacji EAG w kierunku EDG jako najbardziej pożądanego produktu, z wykorzystaniem wodoronadtlenku t-butyłu jako utleniacza na katalizatorze Ti-MWW oraz w metanolu jako rozpuszczalniku. W trakcie badań poprzez zmiany następujących parametrów procesu: temperatury (20-120°C), stosunku molowego eteru allilowo-glicydolowego do wodoronadtlenku t-butyłu (1:1-3:1), stężenia metanolu w środowisku reakcji (10-80% wag.), ilości katalizatora (0,5-5% wag.) oraz czasu reakcji (60-1440 min.) starano się wybrać najkorzystniejsze warunki do otrzymania eteru diglicydolowego. Głównymi funkcjami opisującymi proces, które brano pod uwagę przy wyborze najkorzystniejszych parametrów, były: selektywność eteru diglicydolowego (liczona w odniesieniu do przereagowanego eteru allilowo-glicydolowego) i konwersja eteru allilowo-glicydolowego. Jest to trudny do opisu i zaprojektowania proces, gdyż oprócz reakcji epoksydacji substratu zachodzą w nim również łatwo reakcje rozpadu wiązania eterowego w substracie, jak i w produkcie, w efekcie czego jako produkty główne tego procesu otrzymuje się alkohol allilowy i glicydol. Jednak użycie jako utleniacza wodoronadtlenku t-butyłu zamiast nadtlenku wodoru może znacząco obniżyć ilość produktów ubocznych tego procesu, gdyż nie powinny nam się tworzyć produkty otrzymywane w wyniku reakcji wody z pierścieniami epoksydowymi, takie jak np. gliceryna, 3-alliloksy-1,2-propanodiol czy eter diglicerynowy. Proces

z udziałem wodoronadtlenku t-butylu jako utleniacza może stać się dobrą alternatywą dla procesu otrzymywania eteru diglicydolowego z udziałem nadtlenku wodoru, a także innych procesów otrzymywania tego związku.

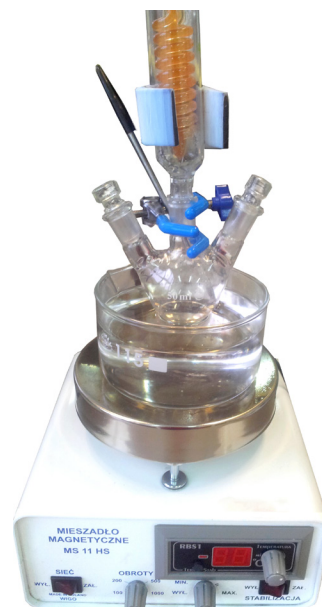
2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

W procesie użyto następujące surowce: eter allilowo-glicydolowy (EAG, $\geq 99\%$, Sigma-Aldrich), katalizator tytanowo-silikatowy Ti-MWW (uprzednio zsyntezowany za pomocą metody hydrotermalnej [11]), alkohol metylowy (min. 99,8%, Chempur) oraz wodoronadtlenek t-butylu (WNTB, 5,5M roztwór w dekanie, Sigma-Aldrich). Pełna charakterystyka stosowanego w tych badaniach katalizatora została przedstawiona w naszych wcześniejszych pracach [11, 12].

W celu ustalenia najkorzystniejszych warunków dla procesu epoksydacji eteru allilowo-glicydolowego wykonano kilkadziesiąt syntez w aparaturze szklanej przedstawionej na Rysunku 1 oraz w reaktorach ciśnieniowych firmy Berghof – Rysunek 2.

Aparatura szklana składała się z następujących elementów: reaktora szklanego o pojemności 50 ml z mieszadłem magnetycznym, szklanej chłodnicy zwrotnej z węzownicą, naczynia szklanego wypełnionego wodą, pełniącego funkcję łaźni wodnej oraz z mieszadła magnetycznego z funkcją grzania i stabilizacji temperatury łaźni wodnej firmy WIGO MS 11 HS. Aparatura wysokociśnieniowa firmy Berghof była wyposażona w funkcję pomiaru ciśnienia oraz temperatury. Autoklawy umieszczano w metalowym płaszczu na mieszadle magnetycznym z systemem grzania.

W badaniach nad wpływem parametrów technologicznych na proces epoksydacji EAG zmiennymi parametrami były: temperatura reakcji (20-120°C), stosunek molowy EAG/WNTB (1:1-3:1), ilość katalizatora Ti-MWW (0,5-5% wag.), ilość rozpuszczalnika – metanolu (10-90% wag.) oraz czas reakcji (60-1440 min). Dodatkowe parametry, które były niezienne dla każdej z syntez, to: intensywność mieszania 300 r.p.m. oraz ciśnienie 1-3 barów. Każdą otrzymaną mieszaninę poddawano analizie na chromatografii gazowej, dzięki czemu oznaczono ilościowo i jakościowo ich skład. W celu ilościowego oznaczania produktów wykorzystano metodę kalibracji zewnętrznej z użyciem roztworów wzorcowych dla każdego z oczekiwanych produktów reakcji. Ana-



Rysunek 1 Aparatura szklana dla procesu epoksydacji eteru allilowo-glicydolowego

Figure 1 Glass apparatus for the process of allyl glycidyl ether epoxidation



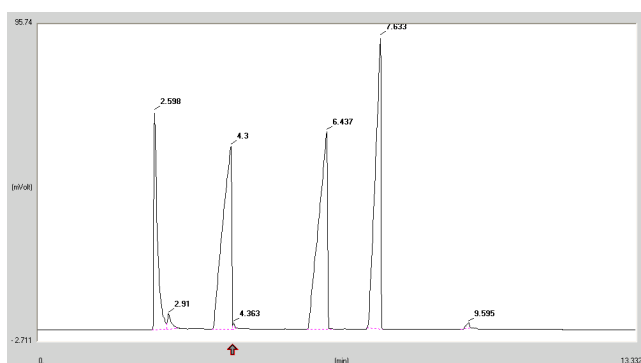
Rysunek 2 Autoklaw marki Berghof do procesu epoksydacji eteru allilowo-glicydolowego

Figure 2 Berghof autoclave for the process of allyl glycidyl ether epoxidation

liza wykonano aparatem FOCUS firmy Thermo z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym FID. Aparat był wyposażony w kolumnę kapilarną Quadrex 007-5 (30 m x 250 μm x 0,25 μm) z wypełnieniem silikonowym, które stanowił metylosilo-

ksan z grupami fenylowymi, oraz autosampler. Parametry analiz GC były następujące: ciśnienie helu – 50k Pa; temperatura komory próbek – 200°C; temperatura detektora – 250°C; temperatura termostatu zmieniała się według programu: izotermicznie 40°C przez 5 minut, szybkość wzrostu temperatury: 5°C/min, izotermicznie 250°C przez 5 minut, chłodzenie do 40°C; czułość wynosiła 100, natomiast objętość dozowanej próbki 0,4 µl.

Przykładowy chromatogram mieszaniny poreakcyjnej przedstawiono na Rysunku 3. Czasy retencji poszczególnych związków wynoszą: 2,6 – metanol, 2,9 – alkohol allilowy, 4,3 – alkohol t-butylowy, 4,4 – glicydol, 6,4 – nieprzereagowany eter allilowo-glicydolowy, 7,6 – nonan, 9,6 – eter diglicydolowy.



Rysunek 3 Przykładowy chromatogram mieszaniny poreakcyjnej procesu epoksydacji EAG

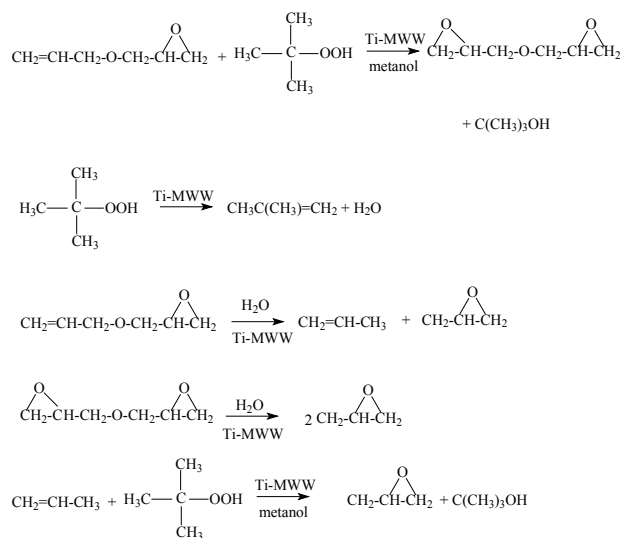
Figure 3 An exemplary chromatogram of a post-reaction mixture of the EAG epoxidation process

Na podstawie wyników analizy obliczano selektywności przemiany eteru allilowo-glicydolowego do każdego z produktów reakcji (S_{EDG} , S_{AA} , S_G), gdzie skrót EDG odpowiada eterowi diglicydolowemu, AA – alkoholowi allilowemu oraz G – glicydolowi. Ponadto wyznaczono konwersję eteru allilowo-glicydolowego (K_{EAG}) i wydajności produktów (W_{EDG} , W_{AA} , W_G). Za najważniejsze funkcje opisujące proces uznano: S_{EDG} i K_{EAG} stąd też na podstawie wartości tych dwóch funkcji wybierano najkorzystniejsze parametry badanego procesu.

3. WYNIKI I ICH DYSKUSJA

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że w mieszaninach poreakcyjnych, otrzymanych po epoksydacji EAG za pomocą WNTB, były obecne takie produkty jak: eter diglicydolowy (produkt przez nas najbardziej pożądany), alkohol

allilowy i glicydol. Możliwe drogi tworzenia tych związków zostały przedstawione na Rysunku 4.



Rysunek 4 Schemat reakcji zachodzących podczas procesu epoksydacji EAG

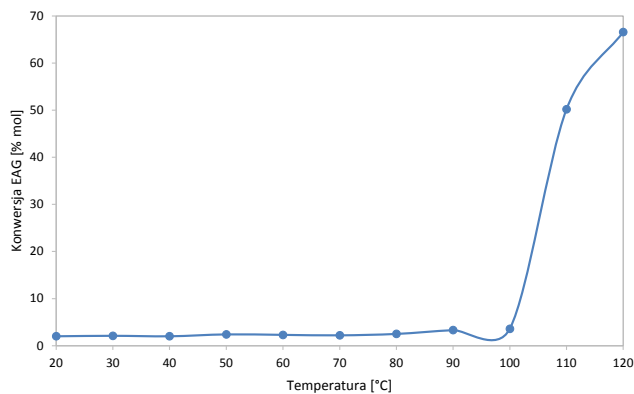
Figure 4 Scheme of the reactions occurring during the AGE epoxidation

Produkt najbardziej przez nas pożądany – EDG – tworzył się w wyniku epoksydacji EAG, a produktem ubocznym był w tej reakcji t-butanol. Natomiast, w wyniku nieefektywnego rozkładu WNTB mogły powstawać izobuten i woda. Izobuten nie był wykrywany w mieszaninach poreakcyjnych, prawdopodobnie dlatego, że bardzo szybko w warunkach reakcji ulegał polimeryzacji, szczególnie w podwyższonych temperaturach. Natomiast woda była zużywana w reakcjach rozpadu cząsteczek eterów (EAG i EDG) na centrach aktywnych tytanu w strukturze katalizatora, które mogą katalizować tego typu reakcje. Ponadto zachodziła również epoksydacja alkoholu allilowego (AA) do glicydolu. Zaobserwowano ponadto znaczące różnice w ilościach alkoholu allilowego i glicydolu w poszczególnych syntezach. Prawdopodobnie w większości przeprowadzonych syntez glicydol ulegał szybko polimeryzacji i stąd jego ilość oznaczana chromatograficznie była mniejsza niż ilość alkoholu allilowego. W produktach reakcji nie zaobserwowano natomiast gliceryny, być może dlatego, że cząsteczki wody były zaangażowane głównie w reakcję rozpadu wiązań eterowych, zachodzącą na centrach aktywnych katalizatora. Nie zaobserwowano również produktów powstających w wyniku metanolizy wiązań epoksydowych. Generalnie, można powiedzieć, że otrzymane mieszaniny poreakcyjne były bardzo trudne do

analizy i zbilansowania ze względu na złożoność procesu, na który składa się bardzo wiele reakcji, takich jak: epoksydacja wiązań nienasyconych, rozpad wiązań eterowych, czy polimeryzacja zarówno substratu, jak produktów procesu.

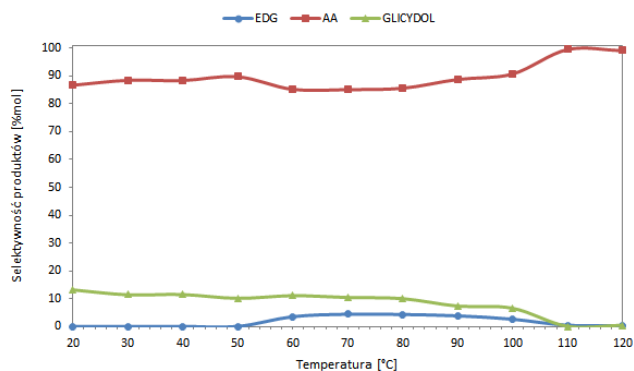
Poniżej przedstawiono wyniki badań wpływu poszczególnych parametrów procesu na przebieg epoksydacji EAG w kierunku najbardziej pożądanego produktu, tzn. EDG.

Badania nad wpływem temperatury na przebieg epoksydacji EAG przeprowadzono w niższych temperaturach w reaktorze szklanym, a w wyższych (>80°C) w reaktorze ciśnieniowym. Analiza wyników pozwoliła na wybór najkorzystniejszej temperatury, jaką jest 80°C. W tej temperaturze najważniejsze funkcje osiągnęły wartości: $K_{EAG}=2,5\%$ mol, $S_{EDG}=4,3\%$ mol oraz $W_{EDG}=0,1\%$ mol, natomiast w niższych temperaturach (20-70°C) proces epoksydacji EAG niemalże nie zachodził, podczas gdy w wyższych temperaturach (110 i 120°C) zanotowano znaczący wzrost konwersji EAG do 50,2 i 66,6% mol, ale przeważała w tych temperaturach reakcja rozpadu eteru allilowo-glicydolowego do alkoholu allilowego i glicydolu. Zmiany konwersji EAG oraz selektywności wszystkich produktów reakcji przedstawiają kolejno Rysunki 5 oraz 6.



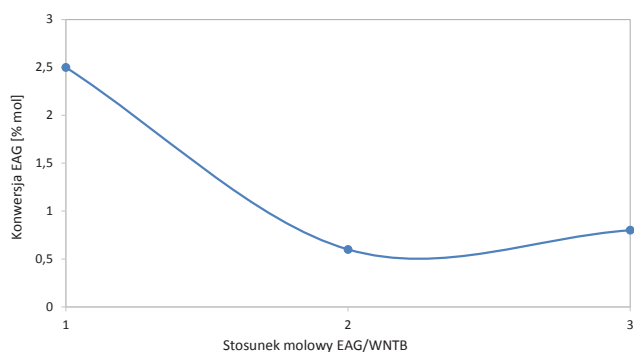
Rysunek 5 Wpływ temperatury reakcji na konwersję EAG
Figure 5 The influence of temperature on the conversion of AGE

Badania nad wpływem stosunku molowego EAG:WNTB wykazały, że w syntezach, w których zastosowano nadmiar eteru allilowo-glicydolowego w stosunku do WNTB, następował rozpad tego eteru do alkoholu allilowego i glicydolu, natomiast jedynie przy stosunku molowym 1:1 zachodziła reakcja epoksydacji EAG do eteru diglicydolowego oraz alkoholu allilowego do glicydolu. Dlatego też stosunek EAG:WNTB=1:1 został

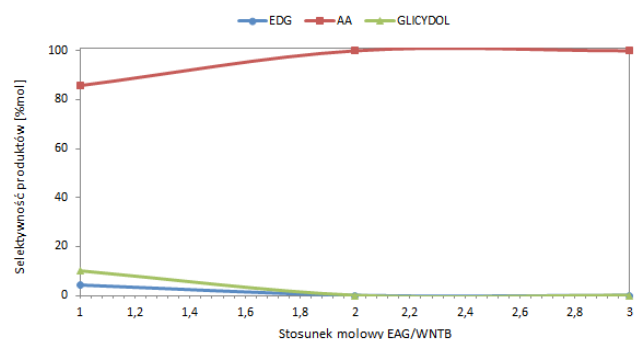


Rysunek 6 Wpływ temperatury reakcji na selektywności produktów
Figure 6 The influence of temperature on the selectivities of products

uznany za najkorzystniejszy. Główne funkcje procesu osiągnęły przy nim następujące wartości: $S_{EDG}=4,3\%$ mol, $K_{EAG}=2,5\%$ mol oraz $W_{EDG}=0,1\%$ mol. Rysunki 7 i 8 przedstawiają konwersję EAG i selektywności odpowiednich produktów reakcji.

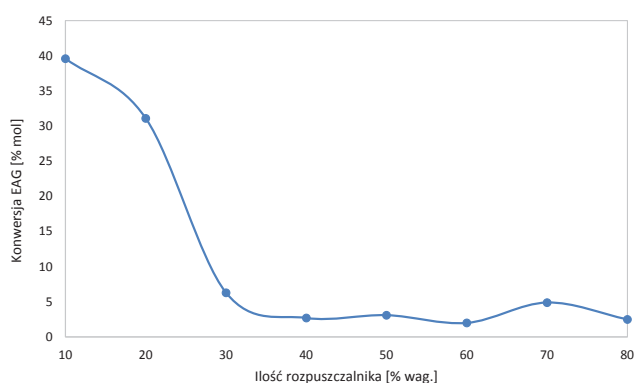


Rysunek 7 Wpływ stosunku molowego EAG/WNTB na konwersję EAG
Figure 7 The influence of AGE/TBHP molar ratio on the conversion of AGE



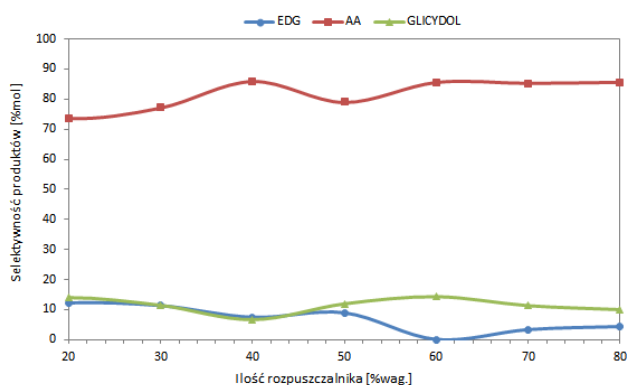
Rysunek 8 Wpływ stosunku molowego EAG/WNTB na selektywności produktów
Figure 8 The influence of AGE/TBHP molar ratio on the selectivities of products

Najkorzystniejszą ilością rozpuszczalnika (metanolu) okazała się ilość 20% wag., ponieważ w takich warunkach uzyskano najwyższą selektywność eteru diglicydolowego, a wynosiła ona 12,2% mol. Pozostałe funkcje osiągnęły następujące wartości: $K_{EAG}=31,1\%$ mol oraz $W_{EDG}=3,8\%$ mol. Ponadto analiza uzyskanych wyników pokazuje, że mimo zwiększania ilości metanolu w mieszaninie reakcyjnej, nie udało się zahamować procesu rozpadu eteru allilowo-glicydolowego i polimeryzacji glicydolu, dlatego głównym produktem dla każdej badanej ilości metanolu był AA, którego selektywność była zwykle 7 do 9 razy wyższa niż glicydolu. Poniżej przedstawiono konwersję EAG oraz selektywności odpowiednich produktów, powstających w procesie epoksydacji EAG (Rys. 9 i 10).



Rysunek 9 Wpływ ilości rozpuszczalnika (metanolu) na konwersję EAG

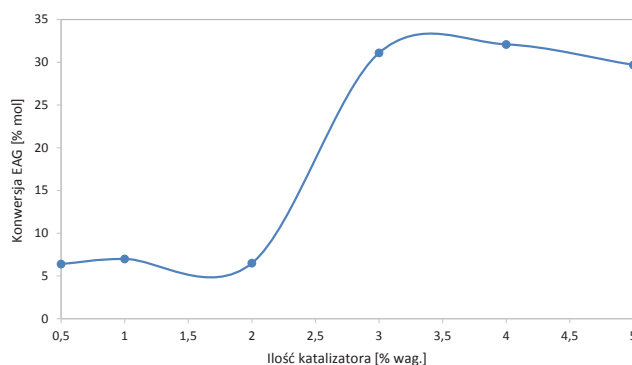
Figure 9 The influence of the solvent concentration (methanol) on the conversion of AGE



Rysunek 10 Wpływ ilości rozpuszczalnika (metanolu) na selektywności produktów

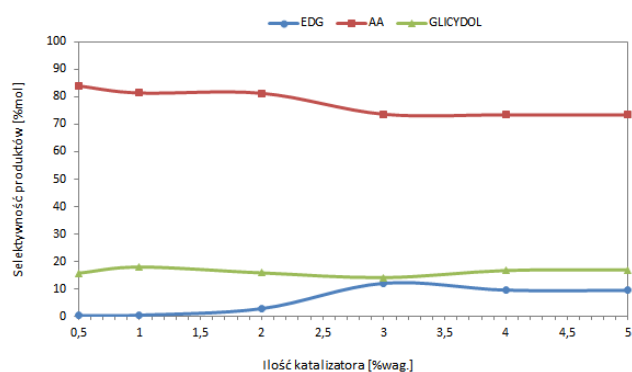
Figure 10 The influence of the solvent concentration (methanol) on the selectivities of products

Badania wpływu ilości katalizatora Ti-MWW pokazały, że miała ona nieznaczny wpływ na przebieg procesu epoksydacji EAG w kierunku EDG, a za najkorzystniejszą należy uznać ilość katalizatora wynoszącą 3% wag. Dla tej ilości katalizatora uzyskano następujące wartości najważniejszych funkcji opisujących proces: $S_{EDG}=12,2\%$ i $K_{EAG}=31,1\%$, natomiast $W_{EDG}=3,8\%$ mol. Wśród produktów reakcji przeważał AA, który tworzył się z selektywnością 4-5-krotnie większą niż glicydol. Prawdopodobnie więc zwiększenie ilości katalizatora w mieszaninie reakcyjnej zahamowało nieznacznie procesy polimeryzacji substratu i produktów (szczególnie glicydolu). Na Rysunkach 11 i 12 przedstawione zostały zmiany konwersji EAG i selektywności odpowiednich produktów badanego procesu.



Rysunek 11 Wpływ ilości katalizatora na konwersję EAG

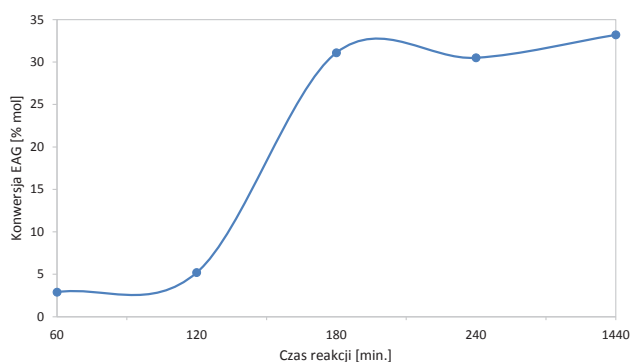
Figure 11 The influence of the catalyst amount on the conversion of AGE



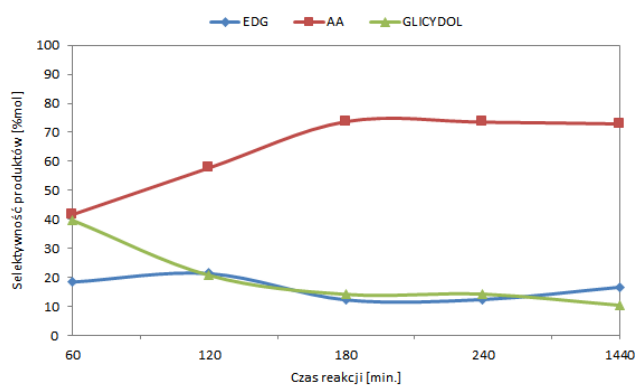
Rysunek 12 Wpływ ilości katalizatora na selektywności produktów

Figure 12 The influence of the catalyst amount on the selectivities of products

Ostatnim badanym parametrem był czas reakcji. Wykazano, że w miarę wydłużania czasu reakcji, rosną wartości głównych funkcji procesu. Po upływie 24 godzin funkcje te osiągnęły następujące wartości: $S_{EDG}=16,7\%$, $K_{EAG}=33,2\%$, natomiast $W_{EDG}=5,6\%$ mol. Biorąc pod uwagę wartości tych trzech funkcji dla innych czasów reakcji, czas 1440 minut należy uznać za najkorzystniejszy. Jedynie dla najkrótszego czasu reakcji (60 minut) selektywność glicydolu była zbliżona do selektywności AA, natomiast w miarę wydłużania czasu reakcji można było zauważyć wzrost selektywności AA, przy czym dla najdłuższego czasu reakcji selektywność AA była około 7-krotnie wyższa od selektywności glicydolu. Obniżenie selektywności glicydolu świadczy o tym, że zwiększył się udział tego związku w reakcjach polimeryzacji. Na Rysunkach 13 i 14 przedstawiono zmiany konwersji EAG i selektywności wszystkich produktów procesu w badanym zakresie czasów reakcji.



Rysunek 13 Wpływ czasu reakcji na konwersję EAG
Figure 13 The influence of the reaction time on the conversion of AGE



Rysunek 14 Wpływ czasu reakcji na selektywności produktów
Figure 14 The influence of the reaction time on the selectivities of products

4. WNIOSKI

Przeprowadzone badania pokazały, że za najkorzystniejsze dla badanego procesu należy uznać następujące parametry technologiczne: temperatura reakcji 80°C , stosunek molowy EAG: WNTB=1:1, ilość rozpuszczalnika (metanolu) 20% wag., ilość katalizatora 3% wag. oraz czas reakcji 24 h. W tych warunkach możliwe jest uzyskanie następujących wartości głównych funkcji procesu: $S_{EDG}=16,7\%$ i $K_{EAG}=33,2\%$, natomiast wydajność EDG wynosi 5,6% mol. Poprzez dobór najkorzystniejszych parametrów procesu nie udało się zahamować reakcji rozpadu eterów allilowo-glicydolowego oraz diglicydolowego, a także reakcji polimeryzacji, szczególnie polimeryzacji glicydolu. Proces wymaga dalszych badań, np. z udziałem innych rozpuszczalników, ale w związku z tym, że może on stanowić bardzo korzystną alternatywę dla dotychczas stosowanych metod otrzymywania EDG, te dalsze badania należy wykonać. Ponadto, mechanizm tego procesu powinien zostać zbadany i opisany ze szczegółami w naszych następnym pracach.

LITERATURA

- [1] Claverie J., B., WO Patent 2015/085428 A1, 2015.
- [2] Favero C., Gaillard N., Giovanetti, WO Patent 2014/166858 A1, 2014.
- [3] Yang C. W., Sheen Y. C., Wei S. C., Chen J. Y., Chang Y. H., Wang Y. T., US Patent 20140235811 A1, 2014.
- [4] Zhen C. Q., US Patent 20140087207 A1, 2014.

- [5] Mahoney R. P., Soane D. S., Herring M. K., Kincaid K. P., US Patent 20130233545 A1, 2013.
- [6] Kamata K., Sugahara K., Yonehara K., Ishimoto R., Mizuno N., Efficient Epoxidation of Electron-Deficient Alkenes with Hydrogen Peroxide Catalyzed by $[\gamma\text{-PW}_{10}\text{O}_{38}\text{V}_2(\mu\text{-OH})_2]^{3-}$, Chem-Eur. J., 17 (27), 7549-7559, 2011.
- [7] Mizuno N., Kamata K., Yamaguchi K., Oxidative functional group transformations with hydrogen peroxide catalyzed by divanadium-substituted phosphotungstate, Catal. Today, 185, 157-161, 2012.
- [8] Iaych K., Dumarcay S., Fredon E., Gerardin C., Lemor A., Gerardin P., Microwave-Assisted Synthesis of Polyglycerol from Glycerol Carbonate, J. Appl. Polym. Sci., 120(4), 2354-2360, 2011.
- [9] Wu P., Liu Y., He M., Tatsumi T., A novel titanosilicate with MWW structure. Catalytic properties in selective epoxidation of diallyl ether with hydrogen peroxide, J. Catal., 183-191, 2004.
- [10] Wróblewska A., Makuch E., Mójta E., Studies on Obtaining Diglycidyl Ether from Allyl-Glycidyl Ether over the Mesoporous Ti-SBA-15 Catalyst, Advanced Catalytic Materials – Photocatalysis and Other Current Trends, Edited by L. E. Noreña, J.-A. Wang, InTech, Rijeka Croatia, Chapter 5, 123-140.
- [11] Milchert E., Wróblewska A., Fajdek A., PL Patent 210 609 B1, 2009.
- [12] Wróblewska A., Fajdek A., Milchert E., Grzmil B., The Ti-MWW catalyst – its characteristic and catalytic properties in the epoxidation of allyl alcohol by hydrogen peroxide, Pol. J. Chem. Technol., 12(1), 29-34, 2010.