

Matematyczna optymalizacja procesu epoksydacji alkoholu allilowego w metanolu na katalizatorze Ti-SBA-15

Agnieszka WRÓBLEWSKA*, Edyta MAKUCH - Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Szczecin

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2014, 68, 7, 600–611

Wstęp

Badania nad procesem epoksydacji alkoholu allilowego (AA) na katalizatorach tytanowo-silikalitowych są prowadzone już od kilkunastu lat [1 ÷ 8]. Głównym problemem w tym procesie jest dobór takiego katalizatora, który pozwalałby na osiągnięcie jak najwyższej selektywności przemiany do glicydolu i jednocześnie byłby trwały w środowisku reakcji, tzn. wymywanie tytanu ze struktury katalizatora zachodziłoby w niewielkim stopniu i struktura tego katalizatora byłaby trwała w środowisku reakcji. Z naszych badań wynika, że takim katalizatorem tytanowo-silikalitowym może być jeden z najnowszych katalizatorów z tej grupy – katalizator Ti-SBA-15. Jest to katalizator stosunkowo trwały [9, 10], a jego struktura – cylindryczne pory połączone ze sobą za pomocą dodatkowych, drobnych porów, stwarzają możliwość uzyskiwania glicydolu z wysoką selektywnością [11 ÷ 20]. W związku z tym, że glicydol ma bardzo liczne zastosowania praktyczne, uzyskiwanie tego związku z jak najwyższą selektywnością jest istotnym zagadnieniem [21].

Celem badań było wykonanie matematycznej optymalizacji procesu epoksydacji AA nadtlenkiem wodoru na katalizatorze Ti-SBA-15 i wyznaczenie optymalnych parametrów tego procesu, przy których uzyskuje się maksymalne wartości głównych funkcji opisujących proces: konwersji AA, selektywności przemiany do glicydolu w odniesieniu do przereagowanego AA oraz selektywności przemiany do związków organicznych w odniesieniu do przereagowanego H_2O_2 . Ponadto celem pracy było przygotowanie rysunków warstwicznych dla badanych funkcji, ich dokładna analiza oraz porównanie uzyskanych w ten sposób wyników z wynikami wcześniej przeprowadzonych badań tego procesu metodą jednej zmiennej [22].

Synteza katalizatora Ti-SBA-15 i sposób prowadzenia procesu epoksydacji alkoholu allilowego

Katalizator Ti-SBA-15 otrzymano metodą opisaną przez Berube i współpracowników [19]. Szczegółową charakterystykę otrzymanego katalizatora przedstawiono w naszej wcześniejszej pracy [22]. Ponadto w procesie epoksydacji zastosowano następujące surowce: AA (98%, Fluka), nadtlenek wodoru (30% roztwór wodny, POCH Gliwice) i metanol (cz.d.a., POCH Gliwice). Proces epoksydacji prowadzono w szklanych fiolkach o pojemności 12 cm³, wyposażonych w gumową septę i igłę pełniącą rolę odpowietrznika. Fiolki umieszczano w ramieniu wytrząsarki, zanurzano w łaźni wodnej i poddawano wytrząsaniu. W celu obliczenia bilansu masowego każdej z syntez w mieszaninach poreaekcyjnych oznaczano: metodą jodometryczną nieprzereagowany nadtlenek wodoru [23] i glicerynę metodą potencjometryczną [24]. Pozostałe produkty i nieprzereagowany AA były analizowane metodą GC aparatem FOCUS firmy Thermo wyposażonym w detektor płomieniowo-jonizacyjny i kolumnę kapilarną Quadrex.

Wyniki badań i ich omówienie

Proces epoksydacji AA optymalizowano matematyczną metodą planowania doświadczeń przy użyciu planu rotacyjno-uniformalnego.

Plan doświadczeń zrealizowano posługując się programem komputerowym Cadex:Esdet 2.2., funkcjami opisującymi proces były: z_1 : konwersja AA (K_{AA}), z_2 : selektywność przemiany do glicydolu w odniesieniu do przereagowanego AA ($S_{GLY/AA}$) oraz z_3 : selektywność przemiany do związków organicznych w odniesieniu do przereagowanego H_2O_2 ($S_{zw.org./H_2O_2}$). W celu uzyskania możliwie adekwatnego matematycznego opisu przebiegu procesu uwzględniono pięć parametrów. Zakresy zmian tych parametrów, ustalone na podstawie wyników uzyskanych wcześniej podczas badań metodą jednej zmiennej [22], były następujące: x_1 – temperatura (30–50°C), x_2 – stosunek molarowy AA/ H_2O_2 (1,0–3,0), x_3 – stężenie metanolu (70 ÷ 90 %wag.), x_4 – ilość katalizatora Ti-SBA-15 (0,5–2,0 %wag.) oraz x_5 – czas prowadzenia reakcji (60–180 min.). Całkowita liczba doświadczeń według zastosowanego planu wynosiła 32, w tym w jądrze planu 16, w punktach gwiazdnych 10, w centrum planu 6. W Tabelcy I przedstawiono macierz planowania w postaci normowanej i doświadczone wartości funkcji odpowiedzi (z_1 – z_3).

Tabelca I

Macierz planowania doświadczeń oraz wartości funkcji odpowiedzi z_1 ÷ z_3

Numer układu planu	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	z_1	z_2	z_3
						K_{AA}	$S_{GLY/AA}$	$S_{zw.org./H_2O_2}$
1	-1	-1	-1	-1	-1	47	48	73
2	1	-1	1	-1	-1	47	71	74
3	1	-1	-1	-1	1	35	58	55
4	1	-1	-1	1	-1	48	46	87
5	1	1	-1	-1	-1	29	59	77
6	-1	1	1	-1	-1	38	75	99
7	-1	1	-1	-1	1	30	56	80
8	-1	1	-1	1	-1	27	63	70
9	1	-1	1	1	1	52	70	80
10	-1	-1	-1	1	1	37	62	57
11	-1	-1	1	1	-1	51	72	78
12	-1	-1	1	-1	1	51	72	73
13	-1	1	1	1	1	37	75	100
14	1	1	-1	1	1	26	68	67
15	1	1	1	1	-1	31	58	86
16	1	1	1	-1	1	36	77	94
17	-2	0	0	0	0	39	58	82
18	2	0	0	0	0	40	56	85
19	0	-2	0	0	0	84	41	87
20	0	2	0	0	0	26	48	90
21	0	0	-2	0	0	39	40	80
22	0	0	2	0	0	28	81	59
23	0	0	0	-2	0	42	55	93
24	0	0	0	2	0	36	64	83
25	0	0	0	0	-2	36	62	83
26	0	0	0	0	2	40	56	88
27	0	0	0	0	0	41	55	93
28	0	0	0	0	0	39	58	87
29	0	0	0	0	0	38	39	93
30	0	0	0	0	0	42	54	99
31	0	0	0	0	0	41	55	97
32	0	0	0	0	0	43	53	100

Autor do korespondencji:

Dr hab. inż. Agnieszka WRÓBLEWSKA, e-mail: Agnieszka.Wroblewska@zut.edu.pl

Tablica 3

Współczynniki równań regresji w postaci normowanej oraz parametry statystyczne równań Z_1 - Z_3

	Z_1	Z_2	Z_3
b_{00}	41,070*	51,000*	95,180*
b_{01}	-0,500	-0,830	-0,170
b_{02}	-9,580*	1,920	4,250*
b_{03}	1,750*	8,000*	3,170*
b_{04}	-0,670	0,670	-0,830
b_{05}	-0,25	1,420	-1,170
b_{11}	-0,690	2,500	-3,180*
b_{12}	-0,380	-0,130	-2,500
b_{13}	-0,500	-1,250	-1,380
b_{14}	1,500*	-2,750	2,500
b_{15}	0,130	2,000	-1,130
b_{22}	3,180*	-0,630	-1,930
b_{23}	-0,250	-2,000	3,250*
b_{24}	-1,250*	-0,250	-3,380*
b_{25}	1,375*	-0,250	3,500*
b_{33}	-2,190*	3,380*	-6,680*
b_{34}	0,130	-2,380	0,500
b_{35}	2,000*	-0,630	3,630*
b_{44}	-0,820	3,130	-2,060
b_{45}	0,250	1,630	0,250
b_{55}	-1,070*	-3,000	-2,680*
$S^2_{powt.}$	3,470	45,470	23,370
$f_{powt.}$	5	5	5
$S^2_{adek.}$	58,820	42,920	112,700
$f_{adek.}$	10	10	10
R	0,91	0,91	0,86
z_{max}	11,04	12,00	17,88

* – współczynniki istotne, $S^2_{powt.}$ – wariancja powtarzalności doświadczeń, $f_{powt.}$ – współczynnik powtarzalności doświadczeń, $S^2_{adek.}$ – wariancja adekwatności doświadczeń, $f_{adek.}$ – współczynnik adekwatności doświadczeń, R – współczynnik korelacji wielowymiarowej, z_{max} – maksymalny błąd względny.

Tablica 4

Parametry określające maksymalne wartości funkcji odpowiedzi

Funkcje	Jednostki	z_1	z_2	z_3
		K_{AA}	$S_{GLY/AA}$	$S_{zw.org./H_2O_2}$
Maksymalna wartość funkcji	%mol	77	100	100
Temperatura	°C	49	32	33
Stosunek molowy AA/H ₂ O ₂	-	1:1	1,7:1	2,9:1
Stężenie metanolu	%wag.	77	90	85
Ilość katalizatora Ti-SBA-15	%wag.	1,927	0,788	0,721
Czas reakcji	min.	151	60	180

Dla uproszczenia obliczeń wartości rzeczywiste wielkości wejściowych x_1 - x_5 (Tab. 2) przeliczono na wartości normowane (bezwymiarowe), uzyskując uniwersalny plan doświadczeń w bezwymiarowym przedziale [-2-2].

Tablica 2

Wartości normowane i rzeczywiste planu doświadczeń

Poziom	Normowane wartości	PARAMETRY WEJŚCIOWE – RZECZYWISTE				
		Temperatura °C	Stosunek molowy AA/H ₂ O ₂	Stężenie metanolu %wag.	Ilość Ti-SBA-15 %wag.	Czas reakcji min.
		X_1	x_1	x_2	x_3	x_4
Gwiazdowy niższy	-2	30	1,0	70	0,500	60
Niższy	-1	35	1,5	75	0,875	90
Podstawowy	0	40	2,0	80	1,250	120
Wyższy	1	45	2,5	85	1,625	150
Gwiazdowy wyższy	2	50	3,0	90	2,000	180

x_1, x_2, x_3, x_4, x_5 – czynniki niezależne (parametry procesu)

Wpływ normowanych czynników niezależnych (X_1 - X_5) procesu epoksydacji AA na wartości funkcji odpowiedzi przedstawiono za pomocą wielomianu algebraicznego drugiego stopnia (równanie regresji):

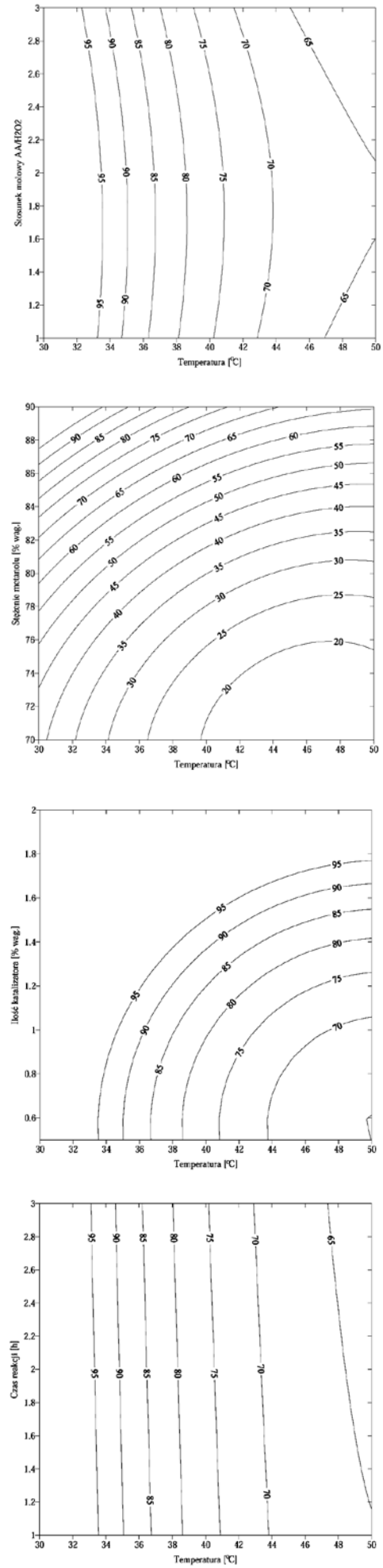
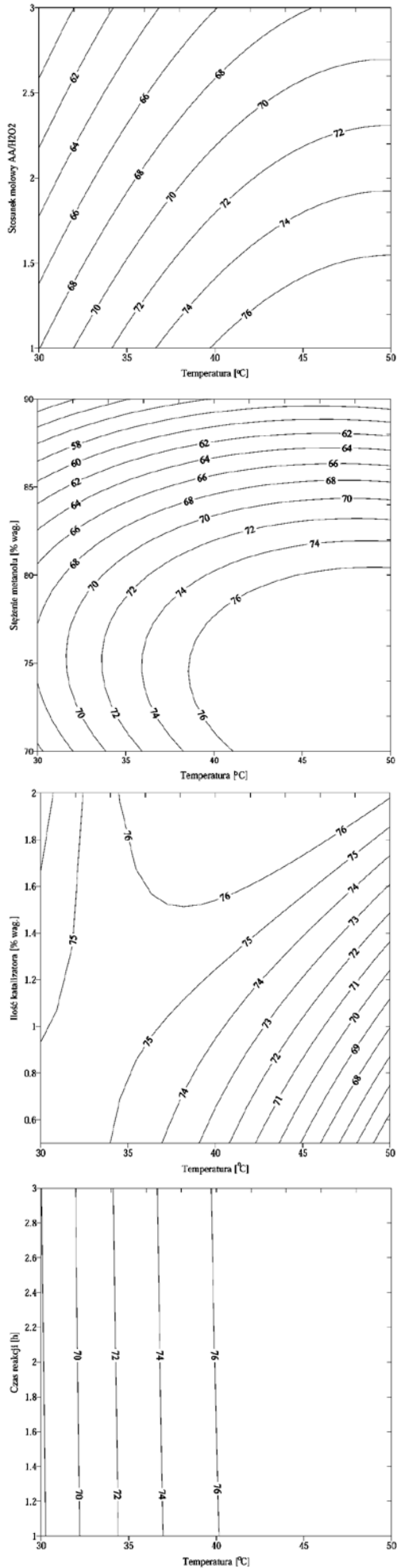
$$Z = Z(X_k) = b_0 + b_1 * X_1 + \dots + b_i * X_i + b_{11} * X_1^2 + \dots + b_{ii} * X_i^2 + b_{12} * X_1 * X_2 + \dots + b_{i-1,i} * X_{i-1} * X_i (1)$$

gdzie: b_i – normowane współczynniki funkcji aproksymującej, N_b – liczba współczynników wielomianu, $N_b = 0,5 * (i + 1) * (i + 2)$, i – liczba wielkości wejściowych X_k , $k = 1, 2, \dots, i$.

Aby otrzymać funkcje odpowiedzi zawierające rzeczywiste współczynniki funkcji aproksymującej i rzeczywiste wielkości wejściowe x_k , normowane wartości wielkości wejściowych X_k przeliczono na rzeczywiste stosując następujące wzory: $X_1 = 0,2 * (x_1 - 30) - 2$ (2), $X_2 = 2 * (x_2 - 1) - 2$ (3), $X_3 = 0,2 * (x_3 - 70) - 2$ (4), $X_4 = 2,67 * (x_4 - 0,5) - 2$, $X_5 = 0,03 * (x_5 - 60) - 2$ (6). Metodą najmniejszych kwadratów dla normowanych wielkości wejściowych obliczono współczynniki równań regresji. Po wyznaczeniu funkcji aproksymującej sprawdzano adekwatność otrzymanej funkcji na podstawie testu Fishera-Snedecora, przez porównanie z krytyczną wartością $F(0,05)$ odczytaną z tablic [25]. Obliczano również błędy względne aproksymacji oraz współczynniki korelacji wielowymiarowej R dla każdej z funkcji [26, 27].

W Tablicy 3 przedstawiono współczynniki równań regresji w postaci normowanej oraz parametry statystyczne równań Z_1 - Z_3 .

Maksima otrzymanych równań regresji wyznaczono matematycznie przy użyciu programu komputerowego Cadex. W Tablicy 4 przedstawiono maksymalne wartości funkcji odpowiedzi z_1 - z_3 oraz odpowiadające im rzeczywiste wartości zmiennych niezależnych.



Rys. 1. Zmiany konwersji AA, zależności: temperatura-stosunek molowy AA/H₂O₂, temperatura-ścieżenie metanolu, temperatura-ilość katalizatora Ti-SBA-15 i temperatura-czasu reakcji

Rys. 2. Zmiany selektywności przemiany do glicydu, zależności: temperatura-stosunek molowy AA/H₂O₂, temperatura-ścieżenie metanolu, temperatura-ilość katalizatora Ti-SBA-15 i temperatura-czasu reakcji

Z zestawienia wynika, że każda z funkcji opisujących proces epoksydacji AA może uzyskać maksymalną wartość dla innego, różniącego się między sobą zbioru parametrów technologicznych. Wspólne zbiory parametrów pozwalających uzyskać wysokie wartości wszystkich funkcji ustalono graficznie po wyznaczeniu przebiegów badanych funkcji na rysunkach warstwicznych. Do przygotowania rysunków warstwicznych zastosowano program komputerowy Surfer 7.0. Przebiegi każdej z funkcji wykreślono przy jednoczesnych zmianach dwóch parametrów procesu, natomiast pozostałe parametry były stałe i przyjmowały wartości zgodne z tymi, które wyznaczono dla maksimum każdej z funkcji. Na Rysunku 1. przedstawiono zmiany konwersji AA podczas współdziałania badanych parametrów procesu.

Z Rysunku 1 przedstawiającego zależność zmian konwersji AA od temperatury oraz stosunku molowego AA/H₂O₂ wynika, że najwyższe wartości konwersji AA (77 %mol) można osiągnąć prowadząc proces epoksydacji w temp. od 39°C do 50°C i w zakresie stosunków molowych AA/H₂O₂ równych 1:1–1,6:1. W miarę obniżania temperatury przy stosunku molowym reagentów równym 1, następuje obniżenie konwersji AA od 77 %mol do 68 %mol. Podobne zmiany są obserwowane dla wyższych stosunków molowych reagentów. Zjawisko to jest związane z obniżeniem szybkości zachodzenia procesu epoksydacji AA w niższych temperaturach. Podobnie, wzrost stosunku molowego reagentów w temp. 49°C (a także w pozostałych temperaturach), powoduje obniżenie konwersji AA.

Z Rysunku 1, przedstawiającego zależność zmian konwersji AA od temperatury i stężenia metanolu wynika, że najwyższe wartości konwersji AA można osiągnąć prowadząc proces epoksydacji w temperaturach od 41–50°C i przy stężeniach metanolu od 70 do 81 %wag. Jednocześnie można zauważyć, że w temperaturze 49°C wraz ze wzrostem stężenia metanolu od 81 do 90 %wag. następuje obniżenie konwersji AA do wartości 58 %mol.

Z Rysunku 1, przedstawiającego zależność zmian konwersji alkoholu allilowego od temperatury i ilości użytego katalizatora wynika, że najwyższe wartości konwersji AA można osiągnąć prowadząc proces epoksydacji w temp. od 34 do 50°C i przy ilości katalizatora 1,5–2,0 %wag. Obniżenie ilości katalizatora od 1,5 do 0,5 %wag. w niższych temperaturach (od 30°C do 35°C) powoduje tylko nieznaczne obniżenie konwersji AA (do 75 %mol). W wyższych temperaturach (45°C do 50°C) podwyższenie ilości katalizatora od 1,5 do 2,0 %wag. powoduje znacznie większe obniżenie konwersji AA, od 74 %mol do ok. 64 %mol. Przy niższych zawartościach katalizatora (od 0,5 do 1,0 %wag.) podwyższenie temperatury powoduje zmniejszenie konwersji AA od 75% mol do 64% mol. Przy wyższych zawartościach katalizatora podwyższenie temperatury powoduje znacznie mniejsze zmiany w wartościach tej funkcji procesu.

Z Rysunku 1 przedstawiającego zależność zmian konwersji AA od temperatury i czasu reakcji wynika, że najkorzystniej jest prowadzić proces epoksydacji w temperaturach od 40 do 50°C i w całym zakresie badanych czasów reakcji, tzn. od 1 do 3h. Jednocześnie z rysunku tego wynika, że w badanych warunkach, niezależnie od zastosowanego czasu reakcji, podwyższenie temperatury powoduje niezbyt duży wzrost konwersji AA, od ok. 68 %mol do 77 %mol.

Na Rysunku 2. przedstawiono zmiany selektywności przemiany do glicydolu podczas współdziałania badanych parametrów procesu.

Z Rysunku 2, przedstawiającego zależność temperatury i stosunku molowego AA/H₂O₂ wynika, że najwyższe wartości selektywności glicydolu uzyskuje się w temp. od 30°C do ok. 33°C i w całym zakresie badanych stosunków molowych reagentów, czyli od 1:1 do 3:1. Podwyższenie temperatury prowadzenia epoksydacji AA, niezależnie od stosunku molowego reagentów, powoduje obniżenie wartości tej funkcji od ok. 100% mol do ok. 60% mol.

Z Rysunku 2, przedstawiającego zależność temperatury i stężenia metanolu wynika, że dla temp. w zakresie od 30°C do ok. 34°C i stężeń metanolu od ok. 87–90 %wag. możliwe jest osiągnięcie najwyższej wartości selektywności glicydolu. Podwyższenie temperatury reakcji dla najniższego stężenia metanolu (70 %wag.) powoduje obniżenie selektywności glicydolu od 42 %mol do poniżej 20 %mol. Natomiast dla stężeń metanolu 80–90 %wag. wartość tej funkcji procesu obniża się od 100 %mol do ok. 60 %mol. Rysunek ten pokazuje również, że zwiększenie stężenia metanolu w wybranej temperaturze powoduje znaczący wzrost selektywności glicydolu od np. 40 %mol do 100 %mol (temp. 32°C).

Z Rysunku 2, przedstawiającego zależność temperatura-ilość katalizatora wynika, że w zakresie temp. od 30°C do 33°C niezależnie od ilości użytego katalizatora możliwe jest osiągnięcie selektywności glicydolu równiej 100 %mol. Ponadto w wyższych temperaturach, również możliwe jest osiągnięcie tak wysokiej wartości tej funkcji, np. w temp. 40°C dla ilości katalizatora 1,6–2,0 %wag., a w temp. 50°C dla 1,8–2,0 %wag. Podwyższenie temperatury przy stałej zawartości katalizatora, np. 0,8 %wag. powoduje obniżenie selektywności glicydolu od 100 %mol do ok. 65 %mol. Dla wyższych zawartości katalizatora, np. 1,4–2,0 %wag. nie obserwuje się już tak znaczącego obniżenia wartości tej funkcji.

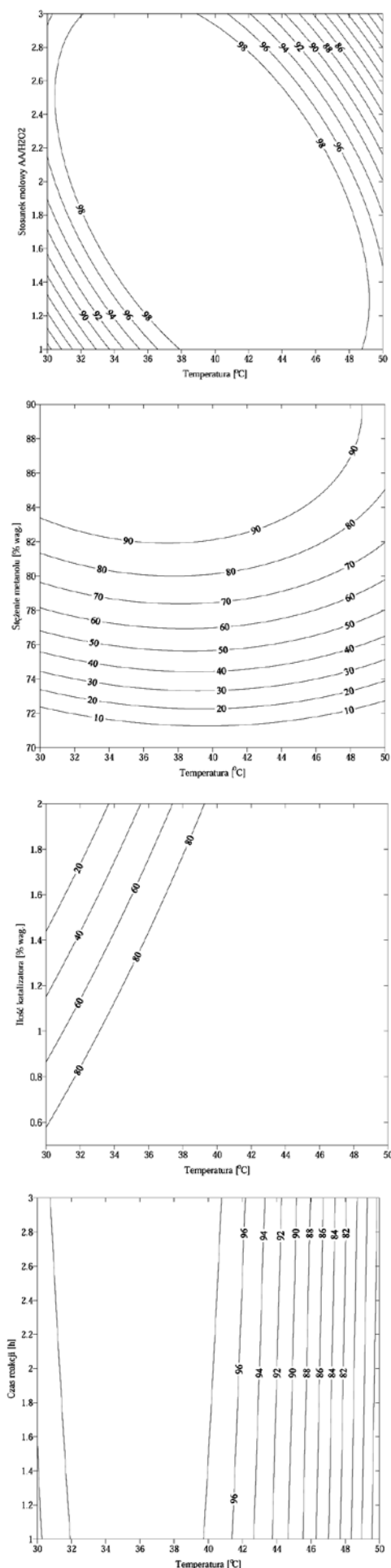
Z Rysunku 2, przedstawiającego zależność temperatura-czas reakcji wynika, że w zakresie temp. 30–33°C i w całym zakresie badanych czasów reakcji możliwe jest otrzymanie najwyższych wartości selektywności glicydolu. Podwyższenie temperatury reakcji, niezależnie od badanego czasu reakcji, powoduje znaczący spadek wartości tej funkcji od 100 %mol do ok. 60–65 %mol.

Na Rysunku 3 przedstawiono zmiany selektywności przemiany do związków organicznych w odniesieniu do przereagowanego nadtlenu wodoru podczas współdziałania badanych parametrów procesu.

Z Rysunku 3, przedstawiającego zależność temperatura-stosunek molowy AA/H₂O₂ wynika, że nie tylko w temp. 33°C i przy stosunku molowym AA/H₂O₂ równym 2,9 możliwe jest osiągnięcie selektywności przemiany do związków organicznych w odniesieniu do przereagowanego nadtlenu wodoru równej 100% mol. W temp. 38–40°C, praktycznie w całym zakresie badanych stosunków molowych, uzyskuje się najwyższe wartości tej funkcji. Ponadto najwyższe wartości tej funkcji uzyskuje się również w temp. 32°C dla stosunku molowego AA/H₂O₂ = 1,8–3, w temp. 34°C dla stosunku molowego 1,5–3, w temp. 42°C przy stosunku molowym 1–2,8, w temp. 44°C przy stosunku molowym 1–2,6, w temp. 46°C przy stosunku molowym 1–2,2 i w temp. 48°C przy stosunku molowym 1–1,8.

Z Rysunku 3, przedstawiającego zależność temperatury i stężenia metanolu wynika, że w zakresie temp. od 30°C do 48°C i stężeń metanolu od 84 do 90 %wag. możliwe jest uzyskanie najwyższych wartości selektywności przemiany do związków organicznych w odniesieniu do przereagowanego nadtlenu wodoru (100 %mol). W temp. 33°C obniżenie stężenia metanolu od 84 %wag. do 70 %wag. powoduje bardzo znaczące obniżenie wartości badanej funkcji (od 100 %mol do 0 %mol). Natomiast przy stężeniu metanolu 84 %wag. zarówno obniżenie temperatury do 30°C jak i jej podwyższenie do 50°C powoduje obniżenie wartości tej funkcji o ok. 10–20 %mol.

Z zależności temperatura-ilość katalizatora wynika, że w zakresie temperatur od 39–40°C, niezależnie od ilości użytego katalizatora, możliwe jest uzyskanie najwyższej wartości selektywności przemiany do związków organicznych w odniesieniu do przereagowanego nadtlenu wodoru. W niższych temperaturach, np. w temp. 30°C zakres ilości katalizatora 0,5–0,6 %wag. jest najkorzystniejszy, w temp. 32°C wynosi on 0,5–0,8 %wag., w temp. 34°C 0,5–1,0 %wag. a w temp. 36°C 0,5–1,4 %wag.



Rys. 3. Zmiany selektywności przemiany do związków organicznych w odniesieniu do przereagowanego nadtlenu wodoru, zależności: temperatura-stosunek molowy AA/H₂O₂, temperatura-stężenie metanolu, temperatura-ilość katalizatora Ti-SBA-15 i temperatura-czas reakcji

Z Rysunku 3, przedstawiającego zależność temperatura-czas reakcji wynika, że w temperaturach od 32–40°C, praktycznie w całym zakresie badanych czasów reakcji, możliwe jest osiągnięcie najwyższej wartości selektywności przemiany do związków organicznych w odniesieniu do przereagowanego nadtlenu wodoru. Jednocześnie, podwyższenie temperatury prowadzenia procesu dla czasu reakcji 3h powoduje obniżenie wartości badanej funkcji od 100 %mol do 70 %mol.

Podsumowanie i wnioski

Porównanie wyników uzyskanych po interpretacji rysunków warstwicznych otrzymanych dla następujących funkcji opisujących proces: konwersja AA, selektywność przemiany do glicydu i selektywność przemiany do związków organicznych w odniesieniu do przereagowanego nadtlenu wodoru pokazuje, że dla dwóch ostatnich funkcji wyznaczone parametry najkorzystniejsze są bardzo zbliżone. Różnią się one jedynie najkorzystniejszymi temperaturami: dla selektywności glicydu są to temperatury w zakresie 30–33°C, a dla selektywności przemiany nadtlenu wodoru do związków organicznych 39–40°C. Porównanie najkorzystniejszych warunków ustalonych wcześniej dla procesu epoksydacji AA do glicydu na katalizatorze Ti-SBA-15 w metanolu (temp. 40°C, stosunek molowy AA/H₂O₂=2, stężenie metanolu 80 %wag., ilość katalizatora 15 %wag. i czas 120 minut) [22], ale uzyskanych metodą jednej zmiennej z wynikami przedstawionymi w tym artykule pozwala na wyciągnięcie wniosku, że matematyczna metoda planowania doświadczeń i analiza rysunków warstwicznych pozwala na dokładniejsze ustalenie najkorzystniejszych warunków prowadzenia badanego procesu.

Literatura

- Wróblewska A., Milchert E.: *Synthesis of the glycidol over aluminosilicate Ti-Beta catalyst*. Polish Journal of Chemical Technology 2001, **3**, 3, 29–32.
- Wróblewska A. Milchert E.: *Optimization of the reaction parameters of epoxidation of allyl alcohol with hydrogen peroxide on TS-1 catalyst*. Chemical Papers 2004, **58**, 4, 1–9.
- Wróblewska A., Rzepkowska M., Milchert E.: *Optimization of the technological parameters of epoxidation of allyl alcohol by hydrogen peroxide over Ti-Beta catalyst*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology 2004, **79**, 343–353.
- Wróblewska A., Milchert E.: *Epoxidation of allyl alcohol with hydrogen peroxide over titanium silicalite TS-2 catalyst*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology 2007, **82**, 681–686.
- Wróblewska A., Fajdek A., Wajzberg J., Milchert E.: *Epoxidation of allyl alcohol to glycidol over titanium-silicalite Ti-Beta and Ti-MCM-41 catalysts*. Journal of Advanced Oxidation Technologies 2008, **11**, 3, 468–476.
- Wróblewska A., Fajdek A., Wajzberg J., Milchert E.: *Epoxidation of allyl alcohol over mesoporous Ti-MCM-41 catalyst*. Journal of Hazardous Materials 2008, **170**, 405–410.
- Wróblewska A., Milchert E.: *Liquid phase epoxidation of allylic compounds with hydrogen peroxide at autogenic and atmospheric pressure over mesoporous Ti-MCM-48 catalyst*. Journal of Advanced Oxidation Technologies 2009, **12**, 2, 170–177.
- Wróblewska A., Fajdek A.: *Catalytic epoxidation of allyl alcohol with hydrogen peroxide under autogenic pressure over Ti-MWW catalyst*. Journal of Advanced Oxidation Technologies 2011, **14**, 1, 122–130.
- Wróblewska A., Makuch E.: *Regeneration of the Ti-SBA-15 catalyst used in the process of allyl alcohol epoxidation with hydrogen peroxide*. Journal of Advanced Oxidation Technologies 2014, **17**, 1, 44–52.
- Wróblewska A., Makuch E.: *Studies on the deactivation of Ti-MCM-41 catalyst in the process of allyl alcohol epoxidation*. Polish Journal of Chemical Technology 2013, **4**, 15, 1–4.
- Srivastava R., Srinivas D., Ratnasamy P.: *CO₂ activation and synthesis of cyclic carbonates and alkyl/aryl carbamates over adenine-modified Ti-SBA-15 solid catalysts*. Journal of Catalysis 2005, **233**, 1–15.
- Mandache I., Parvulescu V.I., Popescu A., Parvulescu L., Banciu M.D., Amoros P., Beltran D., Trong On D., Kaliaguine S.: *Epoxidation of dibenzocycloalkenes on Ti-Ge-MCM-41 and Ti-SBA-15 catalysts*. Microporous and Mesoporous Materials 2005, **81**, 115–124.

13. Morey M.S., O'Brien S., Schwarz S., Stucky G.D.: *Hydrothermal and post synthesis surface modification of cubic, MCM-48, and ultralarge pore SBA-15 mesoporous silica with titanium*. Chemistry of Materials 2000, **12**, 898–911.
14. Wittmann G., Demeestere K., Dombi A., Dewulf J., Van Langenhove H.: *Preparation, structural characterization and photocatalytic activity of mesoporous Ti-silicates*. Applied Catalysis B: Environmental 2005, **61**, 47–57.
15. Berube F., Nohair B., Kleitz F., Kaliaguine S.: *Controlled postgrafting of titanium chelates for improved synthesis of Ti-SBA-15 epoxidation catalyst*. Chemistry of Materials 2010, **22**, 1988–2000.
16. Wu P., Tatsumi T., Komatsu T., Yashima T.: *Postsynthesis, characterization, and catalytic properties in alkene epoxidation of hydrothermally stable mesoporous Ti-SBA-15*. Chemistry of Materials 2002, **14**, 1657–1664.
17. Berube F., Kleitz F., Kaliaguine S.: *Surface properties and epoxidation catalytic activity of Ti-SBA-15 prepared by direct synthesis*. Journal of Materials Science 2009, **44**, 6727–6735.
18. Wu S., Han Y., Zou Y.C., Song J.W., Zhao L., Di Y., Liu S.Z., Xiao F.S.: *Synthesis of heteroatom substituted SBA-15 by the "pH-adjusting" method*. Chemistry of Materials 2004, **16**, 486–492.
19. Berube F., Kleitz F., Kaliaguine S.: *A comprehensive study of titanium-substituted SBA-15 mesoporous materials prepared by direct synthesis*. Journal of Physical Chemistry C 2008, **112**, 14403–14411.
20. Kruk M., Jaroniec M., Hyun Ch., Ryoo R.: *Characterization of the porous structure of SBA-15*. Chemistry of Materials 2000, **12**, 1961–1968.
21. Fajdek A., Wróblewska A., Milchert E.: *Znaczenie i zastosowania glicydotu*. Chemik 2010, **5**, 64, 362–375.
22. Wróblewska A., Makuch E.: *The utilization of Ti-SBA-15 catalyst in the epoxidation of allylic alcohols*. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis 2012, **105**, 451–468.
23. Brill W.F.: *The origin of epoxides in the liquid phase oxidation of olefins with molecular oxygen*. Journal of American Chemical Society 1963, **85**, 141–143.
24. Golova B.M., L.W. Motowiljak, S.F. Politanskij, M.W., Stjepanow M.W., Czeljadin W.T.: *Opređenje osnovnih komponentov procesa polucenjenja glicerina putem godroksilovanja alilovog spirta*. Zavodskaja Laboratorija 1974, **40**, 1192–1194.
25. Zieliński W.: *Tablice statystyczne*. Państwowe Wydawnictwo Naukowe 1990, 1–453.
26. Polański Z.: *Planowanie doświadczeń w technice*. Państwowe Wydawnictwo Naukowe 1984, 1–290.
27. Polański Z.: *Współczesne metody badań doświadczalnych*. Wiedza Powszechna 1978, 1–216.

*Dr hab. inż. Agnieszka WRÓBLEWSKA jest absolwentką Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Szczecińskiej (1994), na którym uzyskała stopień naukowy doktora (1998). Habilitacja na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie – dawna Politechnika Szczecińska (2009). Obecnie pracuje na stanowisku profesora nadzwyczajnego w Instytucie Technologii Chemicznej Organicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. Zainteresowania naukowe: procesy utleniania z wykorzystaniem katalizatorów tytanowo-silikalitowych, w tym procesy epoksydacji związków alilowych i hydroksylacji związków aromatycznych z udziałem nadtlenu wodoru jako utleniacza, syntezy nowych katalizatorów tytanowo-silikalitowych, technologie niskoodpadowe, nanotechnologie, związki biologicznie czynne pochodzenia naturalnego. Autor lub współautor 6 monografii, 64 artykułów o charakterze naukowo-technicznym, 22 patentów krajowych i 3 zgłoszeń patentowych, ok. 100 referatów i posterów prezentowanych na konferencjach krajowych i zagranicznych.

e-mail: Agnieszka.Wroblewska@zut.edu.pl

Mgr inż. Edyta MAKUCH jest absolwentką Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie (dawna Politechnika Szczecińska) (2010). W tym samym roku rozpoczęła studia III stopnia (doktoranckie) w Instytucie Technologii Chemicznej Organicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, pod kierunkiem Pani dr hab. inż. Agnieszki Wróblewskiej Prof. ZUT. Badania realizowane podczas doktoratu finansowane są przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach projektu badawczego własnego oraz przez Wojewódzki Urząd Pracy w Szczecinie (stypendium dla doktorantów „Inwestycja w wiedzę motorem rozwoju innowacyjności w regionie – II edycja”). Zainteresowania naukowe: bezpieczne i bezodpadowe technologie otrzymywania związków epoksydowych na katalizatorach tytanowo-silikalitowych i za pomocą nadtlenu wodoru jako utleniacza. Współautorka 1. patentu krajowego i 7. zgłoszeń patentowych, 4. rozdziałów w monografiach, 7. artykułów w prasie naukowo technicznej wyróżniającej się wskaźnikiem IF, 14. materiałów wielostonicowych, 25. referatów i posterów prezentowanych na konferencjach krajowych i zagranicznych.

e-mail: emakuch@zut.edu.pl

Aktualności z firm

News from the Companies

Dokończenie ze strony 599

RYNEK

TAURON zaktualizował strategię korporacyjną

TAURON Polska Energia przyjął 2 czerwca Strategię Korporacyjną Grupy TAURON na lata 2014–2017 z perspektywą do roku 2023. Dokument ten jest aktualizacją dotychczasowej strategii biznesowej Grupy. W nowym dokumencie TAURON uwzględnił zmieniające się realia regulacyjne, rynkowe i trendy w energetyce. (kk)

(<http://media.tauron-pe.pl>, 02.06.2014)

TAURON Wytwarzanie podpisał umowę na inżyniera kontraktu dla bloku 910 MW w Jaworznie

TAURON Wytwarzanie zawarł z Zakładami Pomiarowo-Badawczymi Energetyki Energopomiar umowę na pełnienie funkcji inżyniera kontraktu w procesie realizacji inwestycji budowy bloku energetycznego o mocy 910 MW w Elektrowni Jaworzno III. Inżynier kontraktu dla największej inwestycji Grupy TAURON wyłoniony został w drodze postępowania przetargowego, prowadzo-

nego w trybie negocjacji z ogłoszeniem. Umowa została podpisana 30 maja br. Wartość brutto wybranej oferty wynosi 36,1 mln PLN. (kk)

(<http://media.tauron-pe.pl>, 02.06.2014)

PGE ustanowiła program emisji euroobligacji średnioterminowych

PGE Polska Grupa Energetyczna wraz z PGE Sweden AB, spółką w 100% zależną od PGE, podpisały dokumentację ustanawiającą program emisji euroobligacji średnioterminowych do kwoty 2 mld EUR o minimalnym terminie zapadalności jednego roku.

Partnerem Spółki w procesie emisji euroobligacji jest konsorcjum banków: BNP Paribas, Citigroup, ING, Société Générale Corporate&Investment Banking, PKO Bank Polski SA, Nordea.

PGE Polska Grupa Energetyczna posiada także możliwość emisji obligacji w ramach programu skierowanego do inwestorów na polskim rynku kapitałowym na kwotę 5 mld PLN (z czego obligacje o nominalie 1 mld PLN zostały wyemitowane w 2013 r.). (kk)

(<http://www.gkpgpe.pl>, 22.05.2014)

Dokończenie na stronie 611