

APARATURA

BADAWCZA I DYDAKTYCZNA

Wpływ parametrów technologicznych na proces epoksydacji eteru diallilowego 30-proc. nadtlaniem wodoru na katalizatorze tytanowo-silikatowym Ti-MWW

AGNIESZKA WRÓBLEWSKA, EWA DREWNOWSKA, ALICJA SZYMAŃSKA
ZACHODNIOPOMORSKI UNIWERSYTET TECHNOLOGICZNY W SZCZECINIE,
WYDZIAŁ TECHNOLOGII I INŻYNIERII CHEMICZNEJ,
INSTYTUT TECHNOLOGII CHEMICZNEJ ORGANICZNEJ

Słowa kluczowe: epoksydacja, eter diallilowy, nadtlanie wodoru, katalizator Ti-MWW, chromatografia gazowa

STRESZCZENIE:

W pracy przedstawiono wyniki badań nad wpływem parametrów technologicznych na proces epoksydacji eteru diallilowego (EDA) na katalizatorze tytanowo-silikatowym Ti-MWW, w obecności 30-proc. nadtlenu wodoru oraz w metanolu jako rozpuszczalniku. Badanymi parametrami były: temperatura reakcji (40-80°C), stosunek molowy EDA/H₂O₂ (1:1,5; 1:1,25; 1:1; 2:1; 3:1; 4:1 oraz 5:1), stężenie rozpuszczalnika – metanolu (30-80% wag.), ilość katalizatora – Ti-MWW (2-7% wag.) oraz czas reakcji (1-4 h). Ponadto w artykule przedstawiono metodykę prowadzenia procesu epoksydacji EDA oraz sposób jakościowego i ilościowego oznaczania składu mieszanin poreakcyjnych za pomocą takich metod analitycznych, jak: 1) analiza chromatograficzna, 2) metoda jodometryczna i 3) metoda potencjometryczna. Analiza chromatograficzna pozwoliła oznaczyć skład jakościowy i ilościowy mieszanin poreakcyjnych. Metodą jodometryczną oznaczano stężenie nieprzereagowanego nadtlenu wodoru, a metodą potencjometryczną stężenie powstałej w procesie gliceryny. Przeprowadzone analizy wykazały, że głównym produktem epoksydacji eteru diallilowego 30-proc. nadtlaniem wodoru na katalizatorze Ti-MWW jest eter allilowo-glicydolowy (EAG). Produktami ubocznymi tego procesu są natomiast: gliceryna, eter diglicydolowy, 3-alliloksy-1,2-propanodiol, alkohol allilowy, glicydol oraz akroleina. Epoksydacja eteru diallilowego na katalizatorze Ti-MWW przebiega najkorzystniej w temperaturze 60°C, przy stosunku molowym H₂O₂/EDA = 1:1, stężeniu metanolu (rozpuszczalnika) 50% wag., ilości katalizatora Ti-MWW 4% wag. i w czasie 3 godzin.

The influence of technological parameters on the process of diallyl ether epoxidation using 30 wt% hydrogen peroxide and over the titanium silicate Ti-MWW catalyst

Keywords: epoxidation, diallyl ether, hydrogen peroxide, Ti-MWW catalyst, gas chromatography

ABSTRACT:

This paper presents results of the studies on the influence of technological parameters on the process of diallyl ether (EDA) epoxidation over the titanium silicate Ti-MWW catalyst, in the presence of 30 wt% hydrogen peroxide and in methanol as a solvent. The tested parameters were as follows: temperature (40-80°C), the molar ratio of EDA/H₂O₂ (1:0.7, 1:0.8, 1:1, 2:1, 3:1, 4:1 and 5:1), the concentration of solvent – methanol (30-80 wt%), the amount of catalyst – Ti-MWW (2-7 wt%) and reaction time (1-4 h). Furthermore, this article presents the methodology of the process of EDA epoxidation and the method of qualitative and quantitative establishing the composition of the post-reaction mixtures, using such analytical methods as: 1) the gas chromatography, 2) the iodometric titration and 3) the potentiometric titration. Chromatographic analysis helped to determine the qualitative and quantitative composition of the post-reaction mixtures. By the iodometric titration was possible to determine the concentration of the unreacted hydrogen peroxide and by the potentiometric titration the concentration of glycerol. The analyses showed that the main product of the epoxidation of diallyl ether using 30 wt% hydrogen peroxide over the Ti-MWW catalyst is allyl-glycidyl ether (EAG), and by-products are: glycerol, diglycidyl ether, 3-allyloxy-1,2-propanediol, allyl alcohol, glycidol and acrolein. Epoxidation of diallyl ether over Ti-MWW catalyst is effective at 60°C, at the molar ratio of EDA/H₂O₂ = 1:1, at the methanol (the solvent) concentration of 50 wt%, at the Ti-MWW catalyst concentration of 4 wt% and for the reaction time of 3 hours.

1. WSTĘP

W dzisiejszych czasach coraz większą uwagę zwraca się na ochronę środowiska w przemyśle chemicznym, a w podejmowanych działaniach bierze się pod uwagę między innymi zasady „zielonej chemii”. Duży nacisk kładzie się na to, aby procesy chemiczne były bezpieczne zarówno dla człowieka, jak i dla środowiska naturalnego. W 1998 roku Anastas opisał zakres i istotę „zielonej chemii”, które zawarł w kilkunastu punktach. Te punkty zawierały m.in. takie stwierdzenia: powinno się raczej zapobiegać tworzeniu zanieczyszczeń niż neutralizować już powstałe zanieczyszczenia, należy stosować wysokoselektywne katalizatory, reakcje katalityczne powinny być najbardziej pożądane oraz niezbędne jest minimalizowanie nakładów energetycznych [1-5]. Rozpatrując połączenie aktywne katalizatora tytanowo-silikatowego i nadtlenu wodoru podczas epoksydacji eteru diallilowego, należy zauważyć, że układ ten spełnia wszystkie wcześniej wymienione punkty „zielonej chemii”. Połączenie silikatu tytanowego i nadtlenu wodoru zapew-

nia uzyskanie wysokiej konwersji i selektywności przemiany do produktu głównego, czyli eteru allilowo-glicydolowego. Wysokie wartości konwersji EDA i selektywności przemiany do EAG otrzymuje się mimo zastosowania stosunkowo niskiej temperatury i ciśnienia atmosferycznego. Heterogeniczność zeolitu powoduje, że można go łatwo oddzielić z mieszaniny poreakcyjnej, zregenerować i zawrócić do procesu. Natomiast nadtlenek wodoru jest utleniaczem ekologicznym, gdyż jedynym produktem ubocznym jego przemiany jest woda. Nadtlenek wodoru wymaga jednak aktywacji katalitycznej poprzez aktywatory takie jak: molibden, wanad, ruten, mangan, kobalt czy tytan. Dopiero utworzony kompleks metalu i nadtlenu wodoru jest właściwym czynnikiem epoksydującym. Proces epoksydacji związków nienasyconych zachodzi najkorzystniej, gdy stosuje się polarne rozpuszczalniki protonowe (metanol, etanol czy wodę). Zgodnie z mechanizmem epoksydacji olefin na katalizatorach tytanowo-silikatowych przedstawionym przez Adama i Cormę [6] rozpuszczalnik wraz z czynni-

kiem epoksydującym (nadtlenek wodoru) biorą udział w tworzeniu pięciocząonowego połączenia aktywnego. Centrum takiego połączenia stanowi tytan, który wbudowany jest do struktury silikatowej. Zastosowanie metanolu jako rozpuszczalnika jest właściwsze niż użycie etanolu, gdyż wraz ze wzrostem wielkości cząsteczki alkoholu (rozpuszczalnika), wzrastają ograniczenia steryczne w połączeniach aktywnych, co powoduje zmniejszenie reaktywności tych połączeń [1, 5, 7, 8].

Głównym produktem epoksydacji eteru diallilowego jest eter allilowo-glicydolowy (EAG, 1-alliloksy-2,3-epoksypropan). EAG jest bezbarwną cieczą o silnym, słodkim zapachu. Związek ten ma właściwości kancerogenne i mutagenne, jest także silnie wybuchowy w kontakcie z powietrzem czy utleniaczami. W jego cząsteczce znajdują się dwa rodzaje grup funkcyjnych – podwójne wiązanie odpowiada za wysoką reaktywność tych związków podczas procesów takich jak: polimeryzacja, sieciowanie czy wulkanizacja. Natomiast grupa oksiranowa odpowiada za możliwość wstępowania w reakcje kondensacji, co wykorzystywane jest przy modyfikowaniu polimerów i oligomerów. Dzięki tym właściwościom EAG jest stosowany w produkcji barwników, lakierów oraz utwardzaczy [9-14]. Reakcja epoksydacji EDA do EAG została pokazana na Rysunku 1.

Głównymi produktami ubocznymi procesu epoksydacji EDA za pomocą H₂O₂ na katalizatorze Ti-MWW są: gliceryna, eter diglicydolowy (EDG),

3-alliloksy-1,2-propanodiol (3A12PD), alkohol allilowy (AA), glicydol i akroleina.

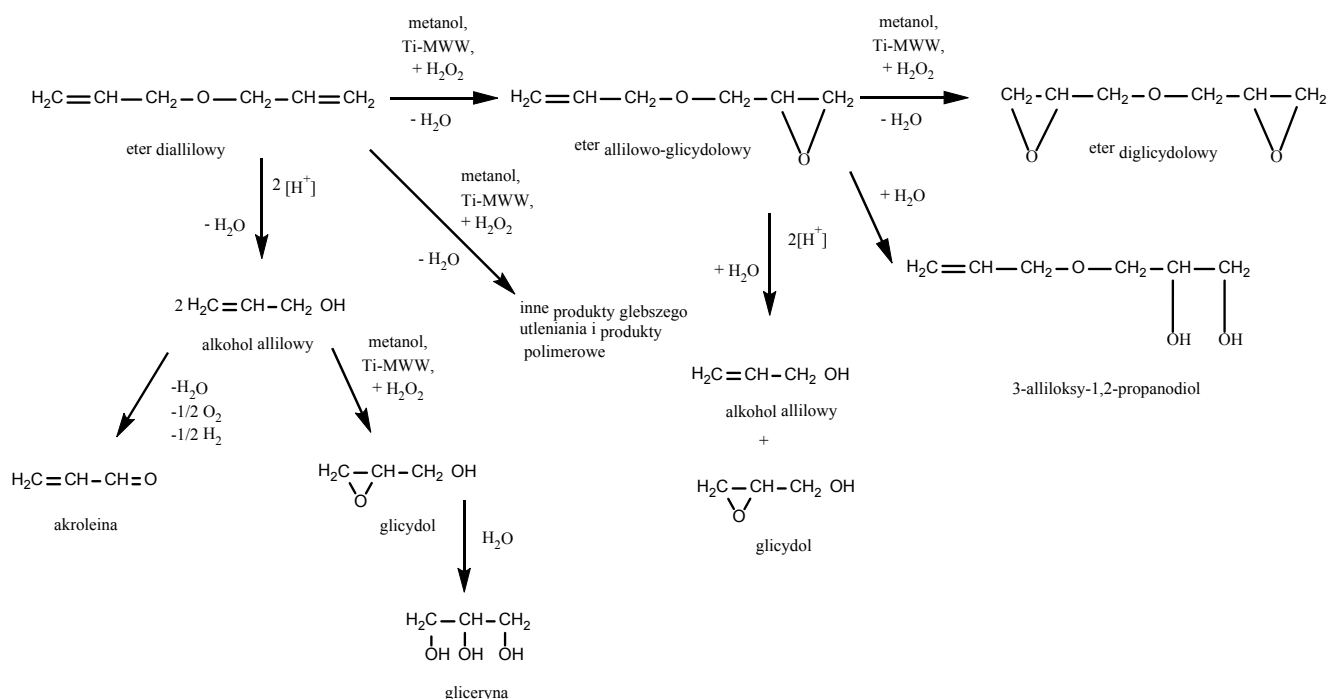
2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

W epoksydacji eteru diallilowego 30-proc. nadtlenkiem wodoru na katalizatorze Ti-MWW wykorzystano następujące surowce: eter diallilowy (98%, Aldrich), katalizator tytanowo-silikatowy Ti-MWW otrzymany w Instytucie Technologii Chemicznej Organicznej ZUT w Szczecinie, nadtlenek wodoru (30-proc. roztwór wodny, Chempur) oraz alkohol metylowy (cz.d.a., Chempur).

Aparatura do epoksydacji eteru diallilowego 30-proc. nadtlenkiem wodoru na katalizatorze Ti-MWW składała się z: kolby kulistej trójszyjnej o pojemności 25 cm³, łaźni olejowej, mieszadła magnetycznego z funkcją grzania, chłodnicy zwrotnej, termostatu oraz termopary.

W badaniach nad wpływem parametrów technologicznych na proces epoksydacji EDA na katalizatorze Ti-MWW analizowane były: temperatura (40-80°C), stosunek molowy EDA/H₂O₂ (1:0,7; 1:0,8; 1:1; 2:1; 3:1; 4:1 oraz 5:1), stężenie metanolu (30-80% wag.), ilość katalizatora (Ti-MWW, 2-7% wag.) oraz czas reakcji (1-4 h). Parametrem stałym dla każdej z prowadzonych syntez była intensywność mieszania równa 500 obr./min.

Epoksydację prowadzono pod ciśnieniem atmosferycznym. Do kolby wprowadzano odmierzone ilości substratów w następującej kolejności: katalizator, eter diallilowy, nadtlenek wodoru, metanol.



Rysunek 1 Reakcje zachodzące podczas epoksydacji EDA

lizator Ti-MWW, eter diallilowy, metanol i na końcu nadtlenuk wodoru. Po wprowadzeniu wszystkich odczynników kolbę umieszczono w łaźni olejowej podgrzanej do odpowiedniej temperatury i prowadzono proces epoksydacji przez ustalony czas. Po zakończeniu reakcji próbki mieszaniny poreakcyjnej przygotowano do trzech oznaczeń analitycznych: chromatografii gazowej, jodometrycznej metody oznaczania nieprzereagowanego nadtlenuk wodoru i potencjometrycznej metody oznaczania powstałej w procesie gliceryny.

Stężenie nieprzereagowanego nadtlenuk wodoru wyznaczono za pomocą metody jodometrycznej. Do oznaczeń tą metodą zastosowano: 80-proc. wodny roztwór kwasu octowego, nasycony roztwór jodku potasu oraz 0,1 n roztwór tiosiarczanu sodowego. Oznaczenie polegało na tym, że w kolbie stożkowej umieszczano próbkę mieszaniny poreakcyjnej (0,5 cm³), do której dodawano 5 cm³ 80-proc. wodnego roztworu kwasu octowego oraz 5 cm³ nasyconego roztworu jodku potasu. Następnie kolbę zamykano szklanym korkiem i wytrząsano przez 5 minut, a po tym czasie roztwór pozostawiano na 10 minut. Po upływie tego czasu roztwór miareczkowano 0,1 n tiosiarczanem sodowym, aż do całkowitego odbarwienia. Ślepą próbę wykonywano analogicznie, jednak bez dodatku badanej próbki. Do obliczenia stężenia nadtlenuk wodoru w badanej próbce zastosowano następujący wzór:

$$z = \frac{V \cdot n}{m \cdot 1000} \quad (1)$$

gdzie: z – stężenie H₂O₂ w analizowanej próbce [mol/g];

V – ilość 0,1 n roztworu Na₂S₂O₃ zużytego na miareczkowanie próbki [cm³];

n – normalność Na₂S₂O₃ [mol/dm³];

m – masa próbki [g].

Stężenie nieprzereagowanego H₂O₂ w mieszaninie poreakcyjnej w [% wag.] wyliczono ze wzoru:

$$c = \frac{z \cdot M}{2} \cdot 100\% \quad (2)$$

gdzie: c – stężenie H₂O₂ w analizowanej próbce [% wag.];

z – stężenie H₂O₂ w analizowanej próbce [mol/g];

M – masa cząsteczkowa H₂O₂ [g/mol].

Stężenie gliceryny w mieszaninie poreakcyjnej wyznaczano za pomocą metody miareczkowania potencjometrycznego. Dzięki tej metodzie można oznaczyć glicerynę w roztworach, które zawierają

również glicydol. Metoda ta polega na miareczkowaniu kwasu mrówkowego. Odczynniki, które są stosowane w tej metodzie, to: 10-proc. wodny roztwór acetaldehydu, woda destylowana, 0,1 n roztwór wodorotlenku sodu (NaOH), metanadjo-dan sodu (NaJO₄), 50-proc. wodny roztwór glikolu etylenowego oraz 1 n roztwór mrówczanu sodu. Oznaczenie polegało na tym, że w zlewce o pojemności 600 ml umieszczano pobraną próbkę (0,5 cm³) roztworu poreakcyjnego, do której dodawano 5 cm³ 10-proc. wodnego roztworu acetaldehydu, a następnie całość uzupełniano wodą destylowaną do objętości 350 cm³. Roztwór miareczkowano potencjometrycznie, za pomocą 0,1 n wodnego roztworu NaOH, aż do uzyskania wartości pH równej 7,9. Następnie dodawano 50 cm³ metanadjo-danu sodu i umieszczano zlewkę w ciemni. Po upływie tego czasu dodawano 10 cm³ 50-proc. wodnego roztworu glikolu etylenowego i na 20 minut ponownie umieszczano roztwór w ciemni. Po tym czasie do roztworu dodawano 5 cm³ 1 n roztworu mrówczanu sodu i miareczkowano całość potencjometrycznie 0,1 n wodnym roztworem NaOH do uzyskania pH = 7,9. Ślepą próbę wykonywano analogicznie, jednak bez dodatku badanej próbki. Do oznaczenia wykorzystano pH-metr cyfrowy N5170E produkcji Zakładów Elektronicznych ELWRO. Do obliczenia stężenia gliceryny w badanej próbce zastosowano następujący wzór:

$$c = \frac{M}{m \cdot 1000} \cdot n \cdot (a - b) \cdot 100\% \quad (3)$$

gdzie: c – stężenie gliceryny w próbce [% wag.],
a – ilość 0,1 n roztworu NaOH zużytego na miareczkowanie próbki [cm³],

b – ilość 0,1 n roztworu NaOH zużytego na miareczkowanie próby ślepej [cm³],

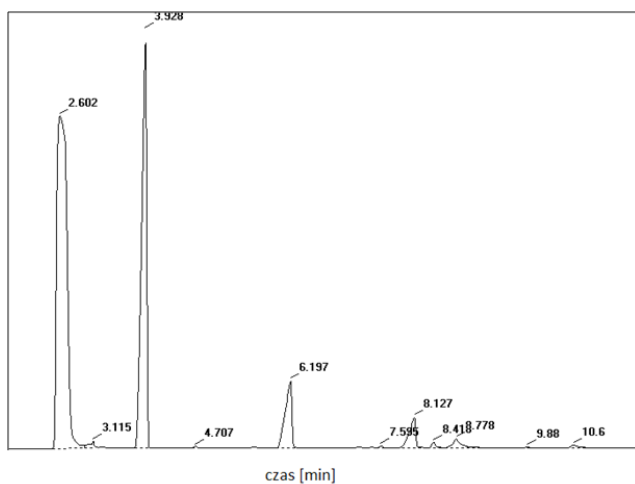
n – miano roztworu NaOH [mol/dm³],

M – masa molowa gliceryny [g/mol],

m – masa próbki [g].

Oznaczenia chromatograficzne produktu głównego oraz produktów ubocznych w mieszaninach poreakcyjnych wykonano na aparacie FOCUS z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID), przy użyciu kolumny kapilarnej Quadrex 007-5 (30m×250µm×0,25µm) z wypełnieniem w postaci metylosiloksanu, modyfikowanego grupami fenylowymi w ilości 5%. Aby przeprowadzić analizy ilościowe mieszanin poreakcyjnych po procesie epoksydacji eteru diallilowego na katalizatorze Ti-MWW, wykonano krzywe kali-

bracyjne dla EDA oraz dla następujących produktów ubocznych: EAG, 3-alliloksy-1,2-propanodiolu (3A12PD), EDG, AA, gliceryny, glicydolu i akroleiny. Parametry rozdziału chromatograficznego były następujące: ciśnienie helu 55 kPa; przepływ helu i wodoru 26 ml/min; temperatura komory próbek 200°C; temperatura detektora 250°C. Analizy prowadzono w następujących temperaturach: izotermicznie 60°C przez 1 minutę, wzrost temperatury z szybkością 15°C/min do 200°C, izotermicznie 200°C przez 3 minuty, chłodzenie do 60°C. Podczas analiz zastosowano czułość 100 oraz nastrzyk o wielkości 4 µl. Całkowity czas analizy wyniósł 13 minut i 33 sekundy. Rysunek 2 przedstawia przykładowy chromatogram mieszaniny otrzymanej po epoksydacji eteru diallilowego.



Rysunek 2 Przykładowy chromatogram mieszaniny otrzymanej po epoksydacji eteru diallilowego.

Czasy retencji [min]: 2,6 – rozpuszczalnik (metanol);

3,1 – alkohol allilowy; 3,9 – EDA; 4,7 – glicydol;

6,1 – eter allilowo-glicydolowy (produkt główny);

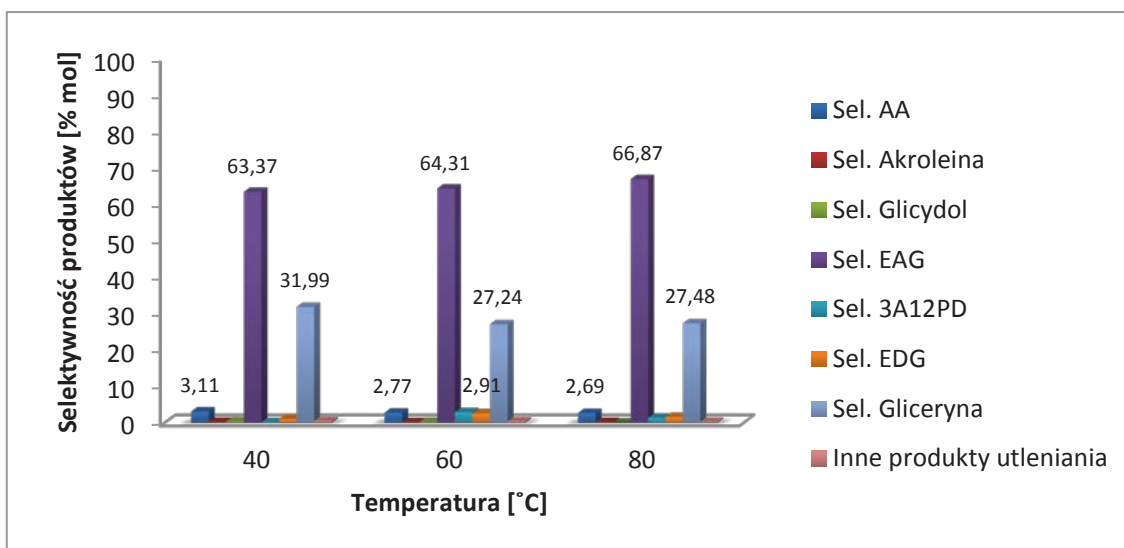
8,1 – 3-alliloksy-1,2-propanodiol; 8,7 – eter diglicydolowy

Wyniki uzyskane podczas tych analiz pozwoliły na przygotowanie bilansów masowych dla przeprowadzonych syntez. W oparciu o bilanse masowe obliczano selektywność (S_X) i wydajność (W_X) produktu głównego epoksydacji – eteru allilowo-glicydolowego oraz produktów ubocznych. Aby znaleźć parametry technologiczne, które będą najlepsze dla procesu epoksydacji EDA na katalizatorze Ti-MWW, oprócz selektywności i wydajności produktu głównego – EAG, obliczano również konwersję EDA (K_{EDA}), konwersję nadtlenu wodoru do związków organicznych ($K_{H_2O_2(\text{dozw.org.})}$), całkowitą konwersję nadtlenu wodoru ($K_{H_2O_2(\text{całkowita})}$) oraz selektywność przemiany do związków organicznych w odniesieniu do przereagowanego nadtlenu wodoru. Funkcje związane z konwersją nadtlenu wodoru zostały poddane analizie, gdyż podczas reakcji część nadtlenu wodoru ulega efektywnej przemianie do związków organicznych, a część nieefektywnej przemianie do tlenu i wody.

3. WYNIKI I ICH DYSKUSJA

Dokładna analiza wyników badań wykazała, że najkorzystniejszą temperaturą procesu epoksydacji eteru diallilowego na katalizatorze tytanowo-silikatowy Ti-MWW była temperatura 60°C. Rysunek 3 przedstawia zmiany selektywności produktu głównego (EAG) i produktów ubocznych w zależności od temperatury prowadzenia procesu epoksydacji eteru diallilowego na katalizatorze Ti-MWW.

W tej temperaturze najważniejsze funkcje osiągnięły wartości: S_{EAG} : 64,3% mol, K_{EDA} : 35,7% mol, W_{EAG} : 23,0% mol, $K_{H_2O_2}$: 30,6% mol a $S_{H_2O_2(\text{zw. org.})}$:



Rysunek 3 Zależność selektywności produktów epoksydacji EDA od temperatury prowadzenia procesu

67,6% mol. Najwyższe selektywności uzyskano dla EAG, czyli głównego produktu epoksydacji EDA. Selektywność przemiany EDA do EAG zmieniła się nieznacznie w całym zakresie badanych temperatur (40-80°C) i wynosiła powyżej 60%. W przypadku produktów ubocznych największe wartości selektywności osiągnięto dla gliceryny. Konwersja EDA wykazywała nieznaczny trend malejący wraz z podwyższaniem temperatury w całym zakresie badanych temperatur. Selektywność przemiany nadtlenu wodoru do związków organicznych wyraźnie malała wraz ze wzrostem temperatury procesu epoksydacji EDA od 98,6% mol do 58,6% mol, co świadczy o nieefektywnym rozkładzie nadtlenu wodoru, zachodzącym na centrach aktywnych tytanu, a także pod wpływem temperatury.

Podczas interpretacji wyników badań nad wpływem stosunku molowego EDA/H₂O₂ na proces epoksydacji EDA na katalizatorze Ti-MWW napotkano większe trudności niż w przypadku temperatury. Wybrano stosunek molowy 1:1, który nie wyróżniał się skrajnymi wartościami, ale miał wartości pośrednie lub wyższe dla badanych funkcji – Rysunek 4.

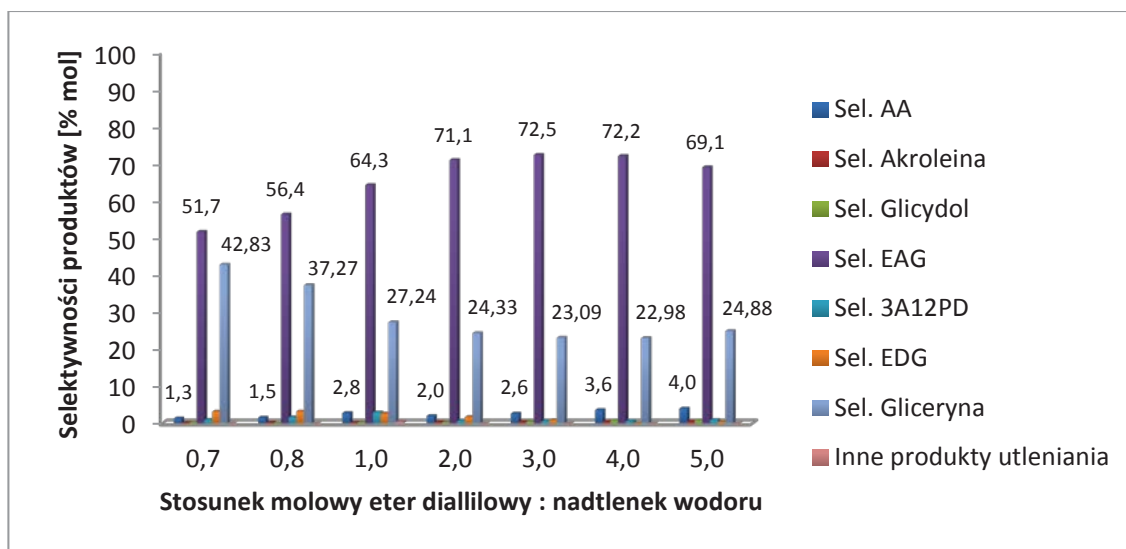
Stosunek 1:1 wybrano ze względu na wysoką selektywność EAG (64,3% mol) w stosunku do odpowiednio wysokiej konwersji EDA (35,7% mol), ponieważ wraz ze wzrostem ilości moli EDA w stosunku do H₂O₂ otrzymywano coraz niższą konwersję EDA. Selektywność przemiany do gliceryny zmieniła się odwrotnie niż dla EAG, gdyż osiągała ona najwyższe wartości dla najniższych

badanych stosunków molowych reagentów. Wartości selektywności przemiany nadtlenu wodoru do sumy związków organicznych nie wykazały zależności liniowej od przyjętych stosunków molowych, a najlepsze wyniki uzyskano dla EDA/H₂O₂ = 3:1 oraz 4:1.

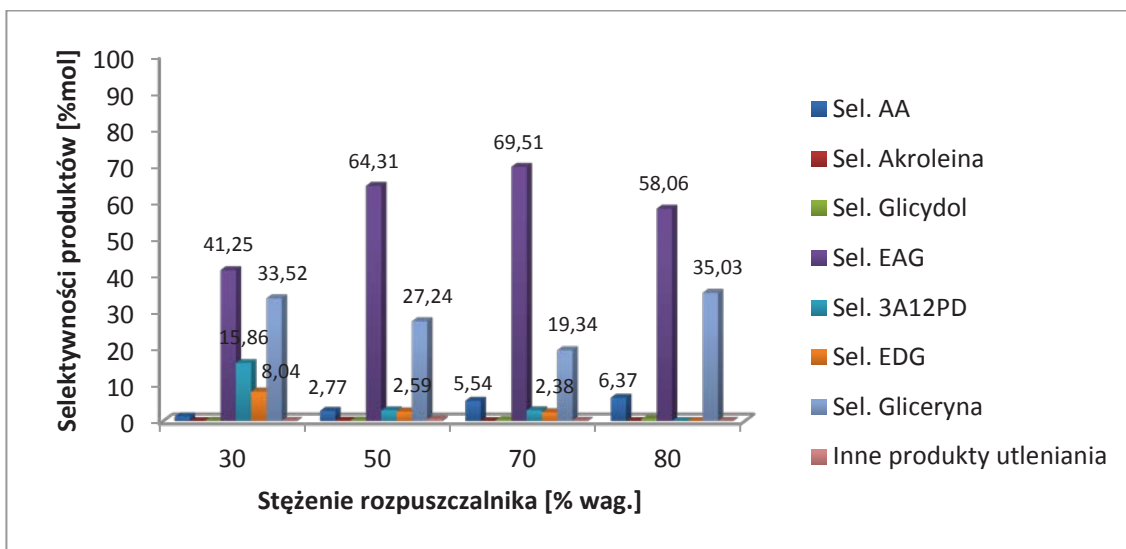
Analizując wyniki badań nad wpływem rozpuszczalnika, można stwierdzić, że najbardziej korzystne wyniki uzyskano dla stężenia metanolu wynoszącego 50% wag., ponieważ dla tego stężenia otrzymano najwięcej produktu głównego przy odpowiednio wysokiej konwersji EDA – Rysunek 5. Dalsze zwiększanie stężenia rozpuszczalnika powyżej 70% wag. spowodowało obniżenie selektywności przemiany do EAG do 58,1% mol. Największą selektywność spośród produktów ubocznych uzyskano dla gliceryny, a następnie dla EGD, AA i 3-alliloksy-1,2-propanodiolu.

Skokowe zmiany badanych funkcji, które decydowały o wyborze najkorzystniejszej zawartości katalizatora Ti-MWW w procesie epoksydacji EDA, nie ułatwiły jego wyboru. Pomimo to zdecydowano, że stężenie 4% wag. jest najwłaściwsze, gdyż wszystkie funkcje przyjmowały dla tej zawartości katalizatora dość wysokie lub najwyższe wartości oraz uzyskano największą ilość produktu głównego, czyli EAG – Rysunek 6.

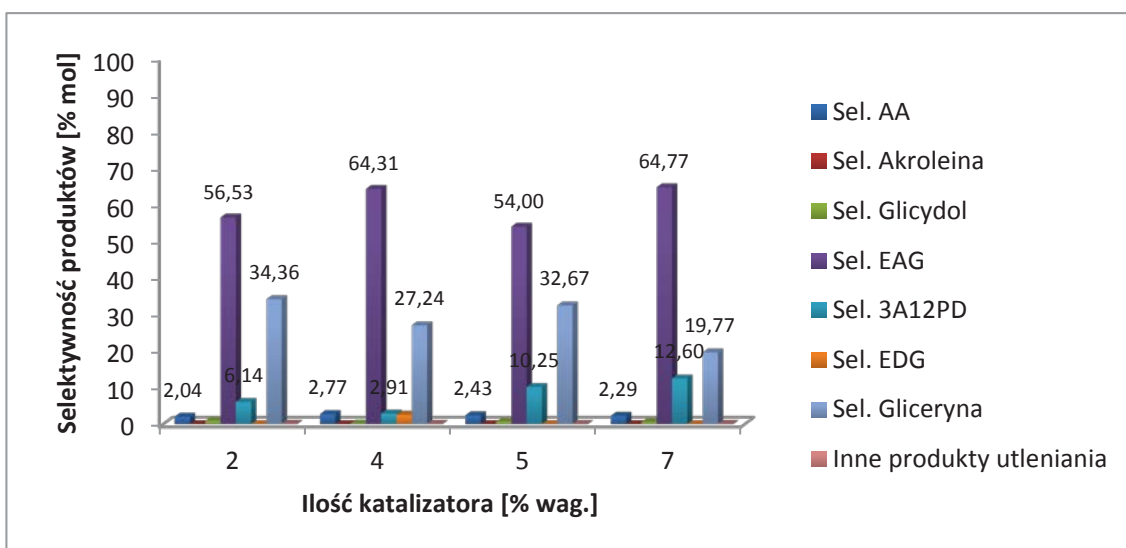
Po zestawieniu wartości wszystkich badanych funkcji stwierdzono, iż czas reakcji wynoszący 1 godzinę jest najlepszy dla procesu epoksydacji EDA na katalizatorze Ti-MWW, gdyż po tym czasie otrzymano najwięcej EAG (70,3% mol) przy konwersji EDA (65,7% mol) – Rysunek 7.



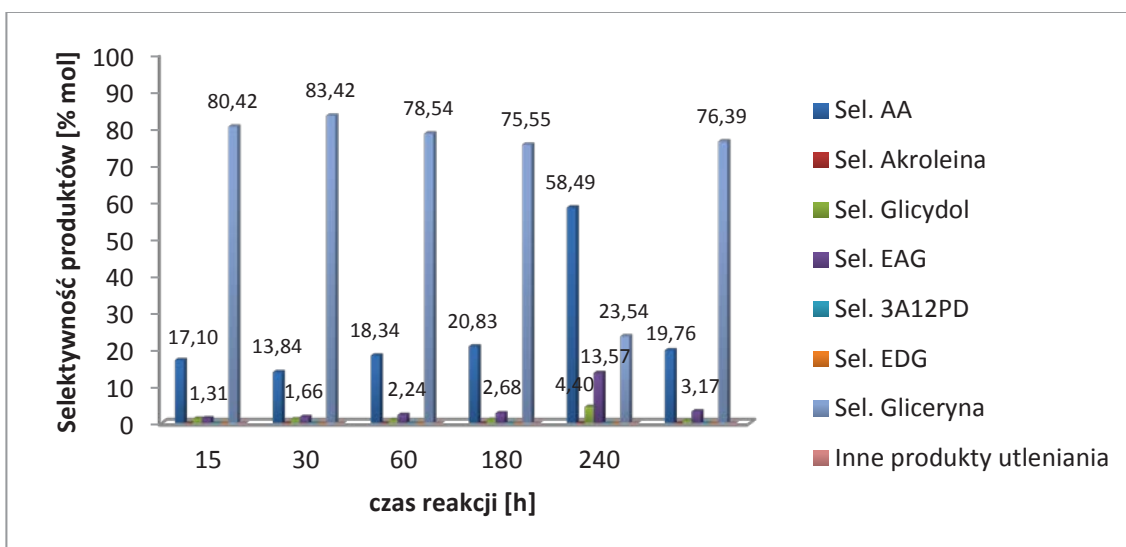
Rysunek 4 Zależność selektywności produktów epoksydacji EDA od stosunku molowego EDA:H₂O₂



Rysunek 5 Zależność selektywności produktów epoksydacji eteru diallilowego od stężenia rozpuszczalnika użytego w procesie



Rysunek 6 Zależność selektywności produktów epoksydacji EDA od ilości katalizatora użytego w procesie



Rysunek 7 Zależność selektywności produktów epoksydacji EDA od czasu prowadzenia procesu

4. WNIOSKI

Przeprowadzono epoksydację EDA 30-proc. nadtlaniem wodoru na katalizatorze tytanowo-silikatowym Ti-MWW i zaobserwowano stosunkowo wysokie selektywności przemiany do produktu głównego, czyli EAG. Wartości selektywności przemiany do EAG mieściły się w przedziale 60-70% mol. Otrzymano niewiele produktów ubocznych. Produktami ubocznymi tego procesu były między innymi: gliceryna, eter diglicydolowy, 3-alliloksy-1,2-propanodiol, alkohol allilowy, glicydol oraz akroleina. Po przeprowadzeniu analiz wykazano, że spośród produktów ubocznych najczęściej powstawało gliceryny i eteru diglicydolowego.

Oddziaływanie temperatury na przebieg reakcji było niewielkie, gdyż nie wpłynęła ona w istotny sposób na konwersję EDA i na selektywność przemiany EDA do EAG. Jednak dla epoksydacji EDA na katalizatorze Ti-MWW nieco lepsze wyniki uzyskano w temperaturze 60°C. Stosunek molowy EDA/H₂O₂ miał wpływ na selektywność przemiany do EAG, gdyż przy zastosowaniu nad-

miaru nadtlenu wodoru następowało obniżenie wartości tej funkcji. Zupełnie odwrotnie było w przypadku wydajności produktu głównego, gdyż jej wartości malały wraz ze zwiększeniem ilości H₂O₂. Za najbardziej korzystny stosunek molowy EDA/H₂O₂ uznano równomolowy stosunek tych reagentów. Stężenie rozpuszczalnika (czyli metanolu) miało wpływ na wartości selektywności przemiany EDA do EAG, gdyż przy zastosowaniu wyższych stężeń alkoholu metylowego selektywność tego produktu wzrastała. Najlepszym stężeniem metanolu dla reakcji epoksydacji EDA okazało się stężenie 50% wag. Zarówno ilości katalizatora wynoszące 4% wag., jak i 7% wag., charakteryzowały się największymi wartościami selektywności przemiany do EAG. Ze względów ekonomicznych wybrano zawartość katalizatora Ti-MWW w mieszaninie reakcyjnej wynoszącą 4% wag. jako najkorzystniejszą. Zaobserwowano, że im dłuższy czas reakcji był stosowany do prowadzenia procesu epoksydacji, tym mniejsze otrzymano wartości selektywności przemiany do EAG i konwersji EDA.

LITERATURA

- [1] Paryjczak T., Promowanie zrównoważonego rozwoju przez zieloną chemię, *Problemy Ekorozwoju* 3 (1) (2008), 39-44.
- [2] Clark J. H., Green chemistry: challenges and opportunities, *Green Chemistry* 1 (1999), 1-8.
- [3] Clark J. H., Green chemistry: today (and tomorrow), *Green Chemistry* 8 (2006), 17-21.
- [4] Anastas P. T., Zimmerman J. B., Design of Through the 12 Principles Green Engineering, *Environmental Science & Technology* 37 (2003), 94-101.
- [5] Bieda A., Epoksydacja alkoholi allilowych na katalizatorze tytanowo-silikatowym Ti-MWW. Rozprawa doktorska, Wydawnictwo Uczelniane Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego, Szczecin (2011).
- [6] Adam W., Corma A., Reddy I., Renz M., Diastereoselective Catalytic Epoxidation of Chiral Allylic Alcohols by the TS-1 and Ti-β Zeolites: Evidence for a Hydrogen-Bonded, Peroxy-Type Loaded Complex as Oxidizing Species, *J. Org. Chem.* 62 (11) (1997), 3631-3637.
- [7] Wajzberg-Prokowska J., Epoksydacja 1-buten-3-olu na katalizatorach tytanowo-silikatowych, Wydawnictwo Uczelniane Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego, Szczecin (2010).
- [8] Rzepkowska M., Epoksydacja alkoholu metallilowego 30-proc. nadtlaniem wodoru na katalizatorze TS-1, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Szczecińskiej, Szczecin (2006).
- [9] Wróblewska A., Epoksydacja alkoholu allilowego nadtlaniem wodoru na katalizatorach tytanowo-silikatowych, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Szczecińskiej, Szczecin (1998).

- [10] Pohanish R., Sittig's Handbook of Toxic and Hazardous Chemicals and Carcinogens, William Andrew Publishing, Norwich (2008).
- [11] Ciullo P. A., Industrial Minerals and Their Uses – A Handbook and Formulary, Noyes Publications, New Jersey (1996).
- [12] Ebnesajjad S., Handbook of Adhesives and Surface Preparation – Technology, Applications and Manufacturing, Elsevier, Oxford (2011).
- [13] Troitzsch J., Plastics Flammability Handbook – Principles, Regulations, Testing, and Approval (3rd Edition), Hanser Publishers, Cincinnati (2004).
- [14] Ebnesajjad S., Surface Treatment of Materials for Adhesion Bonding, William Andrew Publishing, Norwich (2006).