

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **238459**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **430504**

(22) Data zgłoszenia: **05.07.2019**

(51) Int.Cl.

C07C 49/627 (2006.01)

C07C 45/27 (2006.01)

C07C 47/225 (2006.01)

C07C 35/18 (2006.01)

C07C 35/28 (2006.01)

C07D 303/06 (2006.01)

B01J 29/89 (2006.01)

(54)

Sposób utleniania α -pinenu na katalizatorze TS-1

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

11.01.2021 BUP 01/21

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

23.08.2021 WUP 21/21

(73) Uprawniony z patentu:

**ZACHODNIOPOMORSKI UNIWERSYTET
TECHNOLOGICZNY W SZCZECINIE,
Szczecin, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**AGNIESZKA WRÓBLEWSKA, Szczecin, PL
JADWIGA TOŁPA, Gwizdów, PL
PIOTR MIĄDLICKI, Szczecin, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Renata Zawadzka

PL 238459 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób utleniania α -pinenu w obecności katalizatora TS-1.

α -Pinen jest głównym składnikiem terpentyny, ubocznego produktu, który otrzymuje się w trakcie produkcji celulozy. Cena α -pinenu jest stosunkowo niska. Uważa się go za surowiec odnawialny o wielkim potencjale w produkcji leków, kosmetyków, perfum i aromatów spożywczych.

W publikacji B. Qi, X.-H. Lu, S.-Y. Fang, J. Lei, Y.-L. Dong, D. Zhou, Q.-H. Xia, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 334 (2011) 44–51 przedstawiono metodę utleniania α -pinenu przy zastosowaniu Co-ZSM-5 (ZSM-5 po wymianie jonowej sodu na kobalt). Proces prowadzono głównie w dimetyloformamidzie, ale także w dimetyloacetamidzie, dioksanie, cykloheksanolu i toluenie, które służyły jako rozpuszczalniki. Wodorotlenek tert-butyłu posłużył jako inicjator reakcji. Utleniaczem był tlen z powietrza, który doprowadzono przez barbotaż. Reakcja była prowadzona w temperaturze 50–100°C przez 5 godzin. Autorom udało się uzyskać konwersję α -pinenu 68,3%. Głównym produktem utleniania był tlenek α -pinenu (selektywność do 71,4%). Otrzymano również werbenol i werbenon. Wprowadzenie do Co-ZSM-5 ligandów typu zasady Schiffa pozwoliło na zwiększenie konwersji α -pinenu do 95,3% i selektywności do tlenku α -pinenu do 88,4%.

W publikacji B. Tang, X.-H. Lu, D. Zhou, J. Lei, Z.-H. Niu, J. Fan, Q.-H. Xia, *Catalysis Communications* 21 (2012) 68–71 opisano także badanie kobaltowych form zeolitów Co-ZSM-5 β , 3A, 4A, Y jako katalizatorów utleniania α -pinenu. Przy zastosowaniu Co-ZSM-5 uzyskano najwyższą konwersję α -pinenu równą 92,8%. Selektywność w stosunku do tlenku α -pinenu wyniosła 86,1%. Pozostałymi produktami były werbenol i werbenon. Proces prowadzono w obecności wodoronadtlenku tert-butyłu i w dimetyloformamidzie jako rozpuszczalniku. Utleniaczem był tlen powietrza doprowadzany do środowiska reakcji przez barbotaż. Reakcję prowadzono przez 5 godzin w temperaturze 90°C.

W zgłoszeniu patentowym P.419639 opisano proces utleniania α -pinenu na katalizatorze ZSM-5. Katalizator ZSM-5 stosowano w ilości 10% wag. w mieszaninie reakcyjnej, przy czym proces prowadzono pod ciśnieniem atmosferycznym, w atmosferze powietrza, w temperaturze 40–120°C, w czasie od 1 do 48 godzin, stosując intensywność mieszania 500 obr./minutę. Do reaktora szklanego wprowadzano w pierwszej kolejności α -pinen, a później katalizator. Jako produkty główne tego procesu otrzymano: tlenek α -pinenu, diol tlenku α -pinenu, sobrerol, verbenol, verbenon, karweol, myrtenol, myrtenal, pinokarweol, aldehyd kamfolenowy, 3-pinen-2-ol i izopinokamfenol.

W zgłoszeniu patentowym P.424690 opisano sposób utleniania alfa-pinenu w obecności katalizatora, pod ciśnieniem atmosferycznym, w atmosferze powietrza, z intensywnością mieszania 500 obr./minutę, w którym stosowano katalizator TS-1 (katalizator o takiej samej strukturze co ZSM-5, ale zawierający w swoim składzie tytan) o zawartości tytanu od 3,08 do 9,92% wag., w ilości od 0,25 do 10% wag. w mieszaninie reakcyjnej, przy czym proces prowadzono w temperaturze 60–140°C i w czasie od 0,25 do 72 godzin. Do reaktora szklanego wprowadzano w pierwszej kolejności α -pinen, a później katalizator. Głównym produktem reakcji był tlenek alfa-pinenu, oprócz niego w większych ilościach tworzyły się: verbenol, verbenon, karweol, myrtenol, myrtenal i kamfolenal.

W zgłoszeniu patentowym P.426054 opisano proces utleniania α -pinenu w obecności katalizatora TS-1 za pomocą tlenu cząsteczkowego. W procesie tym głównym produktem reakcji przy dłuższych czasach reakcji był verbenol. Katalizatory TS-1 otrzymano metodą hydrotermalną opisaną przez A. Thangaraja i współpracowników (Direct catalytic hydroxylation of benzene with hydrogen peroxide over titanium–silicalite zeolites, *Appl. Catal.* 57 (1990) L1-L3). Otrzymano 4 katalizatory TS-1 o następującej zawartości tytanu: TS-1 40:1 o zawartości tytanu 3,08% wag., TS-1 30:1 o zawartości tytanu 3,39% wag., TS-1 20:1 o zawartości tytanu 5,42% wag. i TS-1 10:1 o zawartości tytanu 9,92% wag. Przy czym najbardziej aktywny w procesie utleniania α -pinenu okazał się katalizator TS-1 20:1 o zawartości tytanu 5,42% wag. Utlenianie w obecności katalizatora TS-1 prowadzono pod ciśnieniem atmosferycznym i z intensywnością mieszania 500 obr./minutę. Katalizator TS-1 stosowano w ilości 1% wag. w mieszaninie reakcyjnej, przy czym proces prowadzono w atmosferze tlenu, który był podawany z butli z szybkością 20 ml/min. Proces utleniania przebiegał w temperaturze 80°C i w czasie od 3 do 24 godzin. Do reaktora szklanego wprowadzano najpierw α -pinen, a później katalizator.

Nieoczekiwanie okazało się, że zastosowanie tego samego katalizatora TS-1, jak opisany w zgłoszeniu patentowym P.426054 (TS-1 20:1 o zawartości tytanu 5,42% wag. – najaktywniejszy z badanych katalizatorów), ale podwyższenie temperatury aż do 100°C i zwiększenie ilości katalizatora powyżej 1% wag. pozwala otrzymywać inne cenne produkty w tym procesie, takie jak: werbenon czy karweol.

Sposób utleniania α -pinenu w obecności katalizatora TS-1 o zawartości tytanu 5,42% wagowych, pod ciśnieniem atmosferycznym, z intensywnością mieszania 500 obr./minutę, w atmosferze tlenu, charakteryzuje się tym, że katalizator TS-1 stosuje się w ilości od 1,1% wagowego do 5% wagowych w mieszaninie reakcyjnej, przy czym tlen podaje się z szybkością 40 ml/min. Proces prowadzi się w temperaturze 75–100°C, w czasie od 6 do 48 godzin. Do reaktora szklanego wprowadza się w pierwszej kolejności α -pinen, a później katalizator.

Zaletą zaproponowanego sposobu jest to, że nie wymaga on inicjatora ani rozpuszczalnika. Przy dłuższych czasach reakcji (24 h i 48 h) możliwe jest otrzymanie wysokich selektywności verbenonu (38% mol i 43% mol), przy jednocześnie wysokiej konwersji alfa-pinenu (90% mol i 99% mol). Verbenon jest cennym związkiem dla przemysłu kosmetycznego, perfumeryjnego i dla medycyny.

Sposób według wynalazku przedstawiono w przykładach wykonania.

Przykład 1

Badania prowadzono w reaktorze szklanym o pojemności 50 cm³, który był zaopatrzony w chłodnicę zwrotną, mieszadło magnetyczne z funkcją grzejącą oraz sterownik temperatury ($\pm 1^\circ\text{C}$), a także bełkotkę szklaną do podawania tlenu. Do reaktora wprowadzano 9,806 g α -pinenu (98% Aldrich) oraz 0,257 g katalizatora TS-1, którego zawartość w mieszaninie reakcyjnej wynosiła 2,5% wag. Reakcję prowadzono w temperaturze 75°C, w czasie 6 h, przy przepływie tlenu 40 ml/min i przy szybkości mieszania 500 obr./min. Mieszaninę poreakcyjną oddzielano od katalizatora na wirówce laboratoryjnej. Następnie, w celu przygotowania próbki do analizy ilościowej, mieszaninę poreakcyjną w ilości około 0,250 g rozcieńczano w 0,750 g acetonu. Analizę wykonano metodą GC aparatem FOCUS firmy Thermo z kolumną RTX-1701, wyposażonym w detektor płomieniowo-jonizacyjny. Warunki prowadzenia analiz były następujące: izotermicznie w temp. 50°C przez 2 minuty, wzrost temperatury z szybkością 6°C/min do 120°C, izotermicznie w temp. 120°C przez 4 minuty, następnie wzrost temperatury z szybkością 15°C/min do 240°C, temperatura dozownika 200°C, a przepływ gazu nośnego 1,2 ml/min. Analiza ilościowa prowadzona była z wykorzystaniem metody normalizacji wewnętrznej.

Dla każdej z przeprowadzonych syntez sporządzono bilans masowy, uwzględniający takie funkcje procesu jak: konwersja α -pinenu oraz selektywności odpowiednich produktów. W badanych warunkach uzyskano następujące wartości selektywności głównych produktów: tlenku α -pinenu 23% mol, verbenol 14% mol, verbenon 19% mol, karweol 1% mol, myrtenol 3% mol, myrtenal 3% mol, aldehyd kamfoleinowy 1% mol, a konwersja alfa-pinenu wyniosła 13% mol.

Przykład 2

Badania prowadzono w reaktorze szklanym o pojemności 50 cm³, który był zaopatrzony w chłodnicę zwrotną, mieszadło magnetyczne z funkcją grzejącą oraz sterownik temperatury ($\pm 1^\circ\text{C}$), a także bełkotkę szklaną do podawania tlenu. Do reaktora wprowadzano 9,823 g α -pinenu (98% Aldrich) oraz 0,257 g katalizatora TS-1, którego zawartość w mieszaninie reakcyjnej wynosiła 2,5% wag. Reakcję prowadzono w temperaturze 100°C, w czasie 6 h, przy przepływie tlenu 40 ml/min i przy szybkości mieszania 500 obr./min. Mieszaninę poreakcyjną oddzielano od katalizatora na wirówce laboratoryjnej. Następnie, w celu przygotowania próbki do analizy ilościowej, mieszaninę poreakcyjną w ilości około 0,250 g rozcieńczano w 0,750 g acetonu. Analizę wykonano metodą GC aparatem FOCUS firmy Thermo z kolumną RTX-1701, wyposażonym w detektor płomieniowo-jonizacyjny. Warunki prowadzenia analiz były następujące: izotermicznie w temp. 50°C przez 2 minuty, wzrost temperatury z szybkością 6°C/min do 120°C, izotermicznie w temp. 120°C przez 4 minuty, następnie wzrost temperatury z szybkością 15°C/min do 240°C, temperatura dozownika 200°C, a przepływ gazu nośnego 1,2 ml/min. Analiza ilościowa prowadzona była z wykorzystaniem metody normalizacji wewnętrznej.

Dla każdej z przeprowadzonych syntez sporządzono bilans masowy, uwzględniający takie funkcje procesu jak: konwersja α -pinenu oraz selektywności odpowiednich produktów. W badanych warunkach uzyskano następujące wartości selektywności głównych produktów: tlenku α -pinenu 26% mol, verbenol 14% mol, verbenon 11% mol, karweol 1% mol, myrtenol 3% mol, myrtenal 2% mol, aldehyd kamfoleinowy 2% mol, a konwersja alfa-pinenu wyniosła 31% mol.

Przykład 3

Badania prowadzono w reaktorze szklanym o pojemności 50 cm³, który był zaopatrzony w chłodnicę zwrotną, mieszadło magnetyczne z funkcją grzejącą oraz sterownik temperatury ($\pm 1^\circ\text{C}$), a także bełkotkę szklaną do podawania tlenu. Do reaktora wprowadzano 9,817 g α -pinenu (98% Aldrich) oraz 0,153 g katalizatora TS-1, którego zawartość w mieszaninie reakcyjnej wynosiła 1,1% wag.

Reakcję prowadzono w temperaturze 85°C, w czasie 6 h, przy przepływie tlenu 40 ml/min i przy szybkości mieszania 500 obr./min. Mieszaninę poreakcyjną oddzielano od katalizatora na wirówce laboratoryjnej. Następnie, w celu przygotowania próbki do analizy ilościowej, mieszaninę poreakcyjną w ilości około 0,250 g rozcieńczano w 0,750 g acetonu. Analizę wykonano metodą GC aparatem FOCUS firmy Thermo z kolumną RTX-1701, wyposażonym w detektor płomieniowo-jonizacyjny. Warunki prowadzenia analiz były następujące: izotermicznie w temp. 50°C przez 2 minuty, wzrost temperatury z szybkością 6°C/min do 120°C, izotermicznie w temp. 120°C przez 4 minuty, następnie wzrost temperatury z szybkością 15°C/min do 240°C, temperatura dozownika 200°C, a przepływ gazu nośnego 1,2 ml/min. Analiza ilościowa prowadzona była z wykorzystaniem metody normalizacji wewnętrznej.

Dla każdej z przeprowadzonych syntez sporządzono bilans masowy, uwzględniający takie funkcje procesu jak: konwersja α -pinenu oraz selektywności odpowiednich produktów. W badanych warunkach uzyskano następujące wartości selektywności głównych produktów: tlenku α -pinenu 28% mol, verbenol 14% mol, verbenon 13% mol, karweol 0% mol, myrtenol 3% mol, myrtenal 3% mol, aldehyd kamfoleinowy 1% mol, a konwersja alfa-pinenu wyniosła 31 mol.

Przykład 4

Badania prowadzono w reaktorze szklanym o pojemności 50 cm³, który był zaopatrzony w chłodnicę zwrotną, mieszałdo magnetyczne z funkcją grzejną oraz sterownik temperatury ($\pm 1^\circ\text{C}$), a także bełkotkę szklaną do podawania tlenu. Do reaktora wprowadzano 9,809 g α -pinenu (98% Aldrich) oraz 0,527 g katalizatora TS-1, którego zawartość w mieszaninie reakcyjnej wynosiła 5% wag. Reakcję prowadzono w temperaturze 85°C, w czasie 6 h, przy przepływie tlenu 40 ml/min i przy szybkości mieszania 500 obr./min. Mieszaninę poreakcyjną oddzielano od katalizatora na wirówce laboratoryjnej. Następnie, w celu przygotowania próbki do analizy ilościowej, mieszaninę poreakcyjną w ilości około 0,250 g rozcieńczano w 0,750 g acetonu. Analizę wykonano metodą GC aparatem FOCUS firmy Thermo z kolumną RTX-1701, wyposażonym w detektor płomieniowo-jonizacyjny. Warunki prowadzenia analiz były następujące: izotermicznie w temp. 50°C przez 2 minuty, wzrost temperatury z szybkością 6°C/min do 120°C, izotermicznie w temp. 120°C przez 4 minuty, następnie wzrost temperatury z szybkością 15°C/min do 240°C, temperatura dozownika 200°C, a przepływ gazu nośnego 1,2 ml/min. Analiza ilościowa prowadzona była z wykorzystaniem metody normalizacji wewnętrznej.

Dla każdej z przeprowadzonych syntez sporządzono bilans masowy, uwzględniający takie funkcje procesu jak: konwersja α -pinenu oraz selektywności odpowiednich produktów. W badanych warunkach uzyskano następujące wartości selektywności głównych produktów: tlenku α -pinenu 28% mol, verbenol 14% mol, verbenon 12% mol, karweol 1% mol, myrtenol 4% mol, myrtenal 2% mol, aldehyd kamfoleinowy 1% mol, a konwersja alfa-pinenu wyniosła 27% mol.

Przykład 5

Badania prowadzono w reaktorze szklanym o pojemności 50 cm³, który był zaopatrzony w chłodnicę zwrotną, mieszałdo magnetyczne z funkcją grzejną oraz sterownik temperatury ($\pm 1^\circ\text{C}$), a także bełkotkę szklaną do podawania tlenu. Do reaktora wprowadzano 24,50 g α -pinenu (98% Aldrich) oraz 0,641 g katalizatora TS-1, którego zawartość w mieszaninie reakcyjnej wynosiła 2,5% wag. Reakcję prowadzono w temperaturze 85°C, w czasie 48 h, przy przepływie tlenu 40 ml/min i przy szybkości mieszania 500 obr./min. Mieszaninę poreakcyjną oddzielano od katalizatora na wirówce laboratoryjnej. Następnie, w celu przygotowania próbki do analizy ilościowej, mieszaninę poreakcyjną w ilości około 0,250 g rozcieńczano w 0,750 g acetonu. Analizę wykonano metodą GC aparatem FOCUS firmy Thermo z kolumną RTX-1701, wyposażonym w detektor płomieniowo-jonizacyjny. Warunki prowadzenia analiz były następujące: izotermicznie w temp. 50°C przez 2 minuty, wzrost temperatury z szybkością 6°C/min do 120°C, izotermicznie w temp. 120°C przez 4 minuty, następnie wzrost temperatury z szybkością 15°C/min do 240°C, temperatura dozownika 200°C, a przepływ gazu nośnego 1,2 ml/min. Analiza ilościowa prowadzona była z wykorzystaniem metody normalizacji wewnętrznej.

Dla każdej z przeprowadzonych syntez sporządzono bilans masowy, uwzględniający takie funkcje procesu jak: konwersja α -pinenu oraz selektywności odpowiednich produktów. W badanych warunkach uzyskano następujące wartości selektywności głównych produktów: tlenku α -pinenu 1% mol, verbenol 3% mol, verbenon 43% mol, karweol 2% mol, myrtenol 1% mol, myrtenal 1% mol, aldehyd kamfoleinowy 1% mol, a konwersja alfa-pinenu wyniosła 100% mol.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób utleniania α -pinenu w obecności katalizatora TS-1 o zawartości tytanu 5,42% wagowych, pod ciśnieniem atmosferycznym, z intensywnością mieszania 500 obr./minutę, w atmosferze tlenu, **znamienny tym**, że katalizator TS-1 stosuje się w ilości od 1,1% wagowego do 5% wagowych w mieszaninie reakcyjnej, przy czym tlen podaje się z szybkością 40 ml/min.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces prowadzi się w temperaturze 75–100°C, w czasie od 6 do 48 godzin.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do reaktora szklanego wprowadza się w pierwszej kolejności α -pinen, a później katalizator.