

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **233642**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **423548**

(22) Data zgłoszenia: **23.11.2017**

(51) Int.Cl.

C07C 5/22 (2006.01)

C07C 5/25 (2006.01)

C07C 5/29 (2006.01)

B01J 21/16 (2006.01)

(54)

Sposób izomeryzacji limonenu

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

03.06.2019 BUP 12/19

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

29.11.2019 WUP 11/19

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(y) wynalazku:

**AGNIESZKA WRÓBLEWSKA, Szczecin, PL
PIOTR MIĄDLICKI, Szczecin, PL
MARIUSZ WŁADYSŁAW MALKO, Gryfino, PL
ZBIGNIEW CZECH, Dobra Szczecińska, PL
ADRIAN KRZYSZTOF ANTOSIK, Tanowo, PL
KATARZYNA WILPISZEWSKA, Szczecin, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Renata Zawadzka

PL 233642 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób izomeryzacji limonenu w obecności jako katalizatora montmorylonitu.

Montmorylonit lub bentonit (osadowa skała ilasta, składająca się głównie z montmorylonitu) do tej pory był dotąd opisywany w nielicznych opracowaniach naukowych jako katalizator do izomeryzacji limonenu.

Z literatury znany jest sposób izomeryzacji limonenu na dwóch dostępnych komercyjnie rodzajach ferrytowych zeolitów K,Na-FER i NH₄-FER, opisany przez R. Rachwalika, M. Hungera i B. Sulikowskiego (Applied Catalysis A: General 427–428 (2012) 98–105. Wymienione wyżej zeolity przekształcono w ich formy wodorowe, a następnie stosowano w procesie izomeryzacji. Izomeryzację prowadzono pod ciśnieniem atmosferycznym, w szklanym reaktorze zaopatrzonym w chłodnicę zwrotną, efektywne mieszadło (800rpm) i kontroler temperatury. W typowej syntezie 5 ml limonenu ogrzewano do odpowiedniej temperatury i dodawano do niego w tej temperaturze odpowiednio przygotowany katalizator. Test katalityczny prowadzono w zakresie temperatur 40–75°C. Po odpowiednich czasach reakcji pobierano próbkę mieszaniny reakcyjnej do badań metodą GC (chromatografia gazowa). Jako główne produkty reakcji otrzymywano alfa-terpinen, gamma-terpinen, terpinolen i p-cymen, przy konwersji limonenu dla pierwszego z badanych katalizatorów od 1 do 6% mol w zależności od temperatury, i od 2% mol do 39% mol dla drugiego z badanych katalizatorów.

Znany jest ze zgłoszenia patentowego P. 421984 sposób izomeryzacji limonenu w obecności katalizatora, pod ciśnieniem atmosferycznym, który charakteryzuje się tym, że jako katalizator stosuje się katalizator tytanowo-silikalitowy Ti-SBA-15 w ilości 5–15% wagowy w mieszaninie reakcyjnej. Proces izomeryzacji prowadzi się w temperaturze 140–160°C, w czasie od 0,5 do 23 godzin, stosując intensywność mieszania 500 obr/min. Do reaktora wprowadza się w pierwszej kolejności limonen, a później katalizator.

C. Fernandes, C. Catrinescu, P. Castilho, P.A. Russo, M.R. Carrott i B. Breen opisali w artykule pt. „Catalytic conversion of limonene over acid activated Serra de Dentro (SD) bentonite” (Applied Catalysis A General 318 (2007) 108–120) zastosowanie bentonitu, pochodzącego z Serra de Dentro na wyspie Porto Santo, do izomeryzacji limonenu. Przed użyciem bentonit był aktywowany termicznie przez ogrzewanie w temperaturze 150°C przez 16 h w atmosferze powietrza. Później przygotowywano suspensję (zawiesinę) tego katalizatora w suchym n-dekanie, umieszczano ją w szklanych fiolach, które zamykano i umieszczano w łaźni olejowej, której temperatura wynosiła 80°C. Po osiągnięciu przez zawiesinę temperatury 80°C, do zawiesiny wstrzykiwano 0,5ml limonenu i prowadzono reakcję w czasie 15 minut. Po reakcji mieszaninę poreakcyjną ochładzano, odsączano katalizator, a produkty oznaczano metodą chromatografii gazowej. Wśród produktów izomeryzacji limonenu zidentyfikowano: p-menteny (dwa izomery), alfa-terpinen, gamma-terpinen, p-cymen, terpinolen i izoterpinolen. Dla najdłuższego czasu prowadzenia reakcji w mieszaninie obserwowano przereagowanie powstałych w pierwszym etapie terpenów do związków wielkocząsteczkowych.

Thao-Tran Thi Nguyen, Fritz Duus, Thach Ngoc Le opisali w artykule pt. „Solvent free preparation of p-cymene from limonene using vietnamese montmorillonite” (materiały konferencyjne Journal of Engineering Technology and Education, The 2012 International Conference on Green Technology and Sustainable Development (GTSD2012)). W tej metodzie 1 g limonenu umieszczano w kolbie reakcyjnej pojemności 50 ml, a następnie dodawano odpowiednią ilość montmorylonitu. Kolbę reakcyjną zaopatrzoną w chłodnicę zwrotną, termometr i mieszadło magnetyczne umieszczano w łaźni olejowej i mieszano jej zawartość bardzo intensywnie. Badania prowadzono w zakresie temperatur 90 do 120°C, przy stosunku wagowym limonen/montmorylonit 1:0,1 i w czasie 5 h. Konwersja limonenu zmieniała się od 76 do 100%, a głównym produktem był p-cymen, który tworzył się z selektywnością sięgającą 84%. Inne produkty tego procesu to alfa-terpinen, gamma-terpinen i terpinolen. W drugim sposobie kolbę reakcyjną umieszczano w piecu mikrofalowym i działano mikrofalami od 15 minut do 20 minut, w temperaturach 137–163°C i przy różnej mocy od 504 W do 630 W. Konwersja limonenu zmieniała się od 3 do 100%, a selektywność p-cymenu od 34 do 84%. Jako produkty uboczne powstawały tutaj również alfa-terpinen i gamma-terpinen oraz terpinolen. Po reakcji do mieszaniny dodawano eter dietylowy, odsączano katalizator, następnie warstwę eterową przemywano wodą suszono. Rozpuszczalnik odparowywano na wyparce. Tak otrzymany produkt analizowano metodą GC/MS.

Sposób izomeryzacji limonenu, według wynalazku, w obecności montmorylonitu jako katalizatora, pod ciśnieniem atmosferycznym, charakteryzuje się tym, że jako źródło montmorylonitu stosuje się

bentonit, który oczyszcza się umieszczając go w wodzie destylowanej i mieszając w celu uzyskania 10% dyspersji, którą poddaje się wirowaniu, oddziela ciało stałe, suszy się i rozciera na proszek. Tak otrzymany montmorylonit stosuje się w ilości 15% wagowych w mieszaninie reakcyjnej. Proces izomeryzacji prowadzi się w temperaturze 100–180°C, w czasie 6 godzin, stosując intensywność mieszania 500 obr/min. Korzystnie surowce wprowadza się do reaktora szklanego w następującej kolejności: limonen i na końcu katalizator. Dużą zaletą zaproponowanego sposobu izomeryzacji jest otrzymywanie w nim wysokich selektywności p-cymenu (do 52% mol), a także powstawanie w nim innych cennych produktów, takich jak karen (związek ten nie powstawał podczas badań prowadzonych przez innych badaczy), alfa-terpinen i gamma-terpinen oraz terpinolen. Związki te są stosowane w przemyśle perfumeryjnym, kosmetycznym, spożywczym, w medycynie, a także są cennymi substratami do syntez innych związków organicznych.

Sposób według wynalazku przedstawiono w przykładach wykonania.

Przykład 1

W zlewce o pojemności 2000 cm³ umieszczono 900 g wody destylowanej i 100 bentonitu (materiał o czystości technicznej, zakupiony w firmie Zębiec S.A), całość mieszano w celu uzyskania homogenicznej mieszaniny. Otrzymaną 10% dyspersję bentonitu w wodzie poddano wirowaniu, oddzielono ciało stałe, które poddano suszeniu a następnie roztarto na proszek i w tej formie stosowano jako katalizator (montmorylonit) w reakcji utleniania limonenu.

Przykład 2

Do szklanej kolby trój szyjnej o pojemności 50 cm³, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne wprowadzano substraty w następującej kolejności: 2,710 g limonenu i 0,450 g katalizatora (przygotowanego w sposób opisany w przykładzie 1. Mieszaninę reakcyjną ogrzewano do temperatury 100°C i w tej temperaturze prowadzono reakcję w czasie 6 h. Ilość katalizatora wynosiła 15% wagowych, a intensywność mieszania 500 obr/min. W badanych warunkach selektywności produktów wynosiły: selektywność karenu 0% mol, selektywność alfa-terpinenu 0% mol, selektywność gamma-terpinenu 3% mol, selektywność terpinolenu 21% mol i p-cymenu 46% mol. Konwersja limonenu w wyniosła 2% mol.

Przykład 3

Do szklanej kolby trój szyjnej o pojemności 50 cm³, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne wprowadzano substraty w następującej kolejności: 2,723 g limonenu i 0,453 g katalizatora (przygotowanego w sposób opisany w przykładzie 1. Mieszaninę reakcyjną ogrzewano do temperatury 108°C i w tej temperaturze prowadzono reakcję w czasie 6 h. Ilość katalizatora wynosiła 15% wagowych, a intensywność mieszania 500 obr/min. W badanych warunkach selektywności produktów wynosiły: selektywność karenu 6% mol, selektywność alfa-terpinenu 0% mol, selektywność gamma-terpinenu 0% mol, selektywność terpinolenu 0% mol i p-cymenu 52% mol. Konwersja limonenu wyniosła 100% mol.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób izomeryzacji limonenu w obecności montmorylonitu jako katalizatora, pod ciśnieniem atmosferycznym, **znamienny tym**, że jako źródło montmorylonitu stosuje się bentonit, który oczyszcza się umieszczając go w wodzie destylowanej i mieszając w celu uzyskania 10% dyspersji, którą poddaje się wirowaniu, oddziela ciało stałe, suszy się i rozciera na proszek, przy czym tak otrzymany montmorylonit stosuje się w ilości 15% wagowych w mieszaninie reakcyjnej.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces izomeryzacji prowadzi się w temperaturze 100–180°C, w czasie 6 godzin, stosując intensywność mieszania 500 obr/min.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że surowce wprowadza się do reaktora szklanego w następującej kolejności: limonen i na końcu katalizator.

