

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **237107**
(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **423547**

(22) Data zgłoszenia: **23.11.2017**

(51) Int. Cl.
C07D 301/12 (2006.01)
C07D 303/04 (2006.01)
B01J 21/12 (2006.01)

(54)

Sposób utleniania limonenu

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

03.06.2019 BUP 12/19

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

22.03.2021 WUP 06/21

(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

PL 237107 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób utleniania limonenu za pomocą 60% wodnego roztworu nadtlenu wodoru, w obecności katalizatora oraz metanolu jako rozpuszczalnika.

Znany jest z literatury sposób epoksydacji limonenu za pomocą nadtlenu wodoru, z wykorzystaniem katalizatorów tytanowo-silikalitowych i tytanowo-silikatowych, przy czym głównie stosowano w tym procesie katalizatory mezoporowate Ti-MCM-41, Ti-SBA-15 i Ti-MMM-2.

W zgłoszeniu patentowym P.409652 opisano sposób epoksydacji limonenu za pomocą 60% wodnego roztworu nadtlenu wodoru i w obecności katalizatora tytanowo-silikalitowego TS-1. Katalizator tytanowo-silikalitowy TS-1 stosowano w ilości 3% wag. Proces prowadzono w temperaturach 0–120°C, przy stosunku molowym limonen/utleniacz = 1 : 2 i w czasie od 0,5 h do 24 h. Rozpuszczalnikiem w procesie był metanol, a jego stężenie w mieszaninie reakcyjnej wynosiło 80% wag. Epoksydację prowadzono pod ciśnieniem atmosferycznym, a surowce wprowadzano do reaktora w następującej kolejności: limonen, metanol, katalizator i na końcu utleniacz.

Z polskiego zgłoszenia patentowego P 414162 znany jest sposób utleniania limonenu na komercyjnych węglach aktywnych EuroPh, WG12, FP-V i CWZ-2. W wyniku reakcji utleniania limonenu w temperaturze 60–70°C za pomocą nadtlenu wodoru lub wodoronadtlenku t-butylu otrzymywano 1,2-epoksylimonen, diol 1,2-epoksylimonenu, alkohol perillowego, karwon i karweol w zależności od użytego utleniacza i katalizatora.

Z polskiego zgłoszenia patentowego P.416571 znany jest sposób utleniania limonenu, za pomocą 60% roztworu wodnego nadtlenu wodoru lub 6M roztworu wodoronadtlenku t-butylu w dekanie i metanolu jako rozpuszczalnika, w obecności jako katalizatora mikro- i mezoporowatych materiałów węglowych impregnowanych żelazem o zawartości żelaza w ilości 0,1–10% masowych. Utlenianie prowadzi się w temperaturach 100–140°C, w czasie od 6 h do 24 h, przy czym w mieszaninie reakcyjnej metanol stosuje się w stężeniu wynoszącym 63–69% wagowych.

W zgłoszeniu patentowym P.421 653 opisano sposób utleniania limonenu za pomocą 60% nadtlenu wodoru w obecności katalizatorów tytanowo-silikalitowych Ti-MCM-41 i Ti-MWW oraz metanolu jako rozpuszczalnika. Proces prowadzono pod ciśnieniem atmosferycznym, w temperaturze 20–80°C lub autogenicznym w temperaturze 90–150°C, przy stosunku molowym limonen/utleniacz 1 : 1–5 : 1, w czasie reakcji 6–24 h, przy stężeniu metanolu w mieszaninie reakcyjnej 60–90% wagowych. Katalizator tytanowo-silikalitowy stosowano w ilości 1–6% wag. w mieszaninie reakcyjnej, szybkość mieszania wynosiła 500 obr/min, a surowce wprowadzano do reaktora w następującej kolejności: limonen, metanol, katalizator i na końcu utleniacz. W zależności od zastosowanych warunków, otrzymywano wysokie selektywności przemiany limonenu do takich pochodnych tlenowych, jak: karwon, karweol i alkohol perillowy.

Ze zgłoszenia patentowego P.420101 znany jest sposób utleniania limonenu za pomocą 60% roztworu wodnego nadtlenu wodoru, w obecności katalizatora i metanolu jako rozpuszczalnika, który charakteryzuje się tym, że jako katalizator stosuje się porowaty materiał węglowy w ilości 4% wagowych w mieszaninie reakcyjnej, otrzymany z suchej pulpy pomarańczowej uzyskanej po wydestylowaniu limonenu, do której dodaje się wodę do pierwszego zwilżenia i miesza się z krzemionką w stosunku masowym od 0,1 do 25. Następnie materiał suszy się, poddaje karbonizacji, usuwa się matrycę krzemową i płucze się wodą. Utlenianie limonenu prowadzi się w temperaturze 80–120°C, w czasie 6 godzin, przy stosunku molowym limonen : utleniacz = 1 : 2, zaś metanol w mieszaninie reakcyjnej stosuje się w stężeniu wynoszącym 70% wagowych.

Montmorylonit lub bentonit (osadowa skała ilasta, składająca się głównie z montmorylonitu) do tej pory był głównie stosowany do izomeryzacji związków terpenowych, w tym limonenu. Proces utleniania limonenu z udziałem montmorylonitu jako katalizatora nie był opisywany w literaturze.

Nieoczekiwanie okazało się, że limonen można utleniać na montmorylonicie z wykorzystaniem 60% roztworu nadtlenu jako utleniacza.

Sposób utleniania limonenu, według wynalazku za pomocą 60% wodnego roztworu nadtlenu wodoru, w obecności katalizatora oraz metanolu jako rozpuszczalnika, charakteryzuje się tym, że jako katalizator stosuje się montmorylonit w ilości 3% wagowych w mieszaninie reakcyjnej. Jako źródło montmorylonitu stosuje się bentonit, który oczyszcza się w następujący sposób: umieszcza się go w wodzie destylowanej i miesza w celu uzyskania 10% dyspersji, którą poddaje się wirowaniu, oddziela ciało stałe, suszy się i rozciera na proszek.

Proces utleniania prowadzi się przy stężeniu metanolu w mieszaninie reakcyjnej wynoszącym 80% wagowych, w temperaturze 40–100°C, pod ciśnieniem atmosferycznym, przy stosunku molowym limonen/utleniacz 1 : 1, w czasie reakcji od 30 minut do 48 godzin, stosując intensywność mieszania 500 obr/min.

Korzystnie surowce wprowadza się do reaktora w następującej kolejności: limonen, rozpuszczalnik, katalizator i na końcu utleniacz.

Dużą zaletą zaproponowanego sposobu epoksydacji jest otrzymywanie w nim wysokich selektywności 1,2-8-9-diepoksylimonenu, cennego związku dla przemysłu kosmetycznego i polimerowego, a także znaczących ilości alkoholu perillowego, karweolu, karwonu i 1,2-epoksylimonenu, które znalazły zastosowanie w medycynie, w przemyśle kosmetycznym i spożywczym a także w produkcji polimerów.

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 trójszyjnej o pojemności 50 cm³, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne wprowadzano substraty w następującej kolejności: 3,025 g limonenu, 17,780 g metanolu, 0,680 g katalizatora (przygotowanego w sposób opisany w przykładzie 1) i na końcu utleniacz tzn. 60% roztwór wodny nadtlenu wodoru w ilości 1,223 g. Mieszaninę reakcyjną ogrzewano do temperatury 40°C i w tej temperaturze prowadzono reakcję w czasie od 30 minut do 48 h. Stosunek molowy limonenu do nadtlenu wodoru wynosił 1 : 1, stężenie metanolu 80% wagowych, ilość katalizatora 3% wagowych, a intensywność mieszania 500 obr/min. W badanych czasach reakcji od 30 minut do 48 h selektywności produktów zmieniały się następująco: selektywność do 1,2-epoksylimonenu rosła od 15% mol do 20% mol, selektywność do 1,2-8,9-diepoksylimonenu malała od 45% mol do 33% mol, selektywność karwonu wynosiła 0% mol, selektywność karweolu malała od 20% mol do 17% mol i selektywność alkoholu perillowego rosła od 20% mol do 30–42% mol. Konwersja limonenu w badanych czasach reakcji rosła od 40 do 80% mol.

Przykład 3

Do szklanej kolby trójszyjnej o pojemności 50 cm³, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne wprowadzano substraty w następującej kolejności: 3,134 g limonenu, 18,310 g metanolu, 0,750 g katalizatora (przygotowanego w sposób opisany w przykładzie 1) i na końcu utleniacz tzn. 60% roztwór wodny nadtlenu wodoru w ilości 1,288 g. Mieszaninę reakcyjną ogrzewano do temperatury 100°C i w tej temperaturze prowadzono reakcję w czasie od 30 minut do 48 h. Stosunek molowy limonenu do nadtlenu wodoru wynosił 1 : 1, stężenie metanolu 80% wagowych, ilość katalizatora 3% wagowych, a intensywność mieszania 500 obr/min. W badanych czasach reakcji od 30 minut do 48 h selektywności produktów zmieniały się następująco: selektywność do 1,2-epoksylimonenu rosła od 3% mol do 5% mol, selektywność do 1,2-8,9-diepoksylimonenu rosła od 74% mol do 79% mol, selektywność karwonu malała od 12% mol do 0% mol, selektywność karweolu malała od 3% mol do 5% mol i selektywność alkoholu perillowego rosła od 8% mol do 11% mol. Konwersja limonenu w badanych czasach reakcji rosła od 80 do 86% mol.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób utleniania limonenu za pomocą 60% wodnego roztworu nadtlenu wodoru, w obecności katalizatora oraz metanolu jako rozpuszczalnika, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się montmorylonit w ilości 3% wagowych w mieszaninie reakcyjnej.
2. Sposób według zastrz. 1, **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.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces utleniania prowadzi się przy stężeniu metanolu w mieszaninie reakcyjnej wynoszącym 80% wagowych, w temperaturze 40–100°C,

pod ciśnieniem atmosferycznym, przy stosunku molowym limonen/utleniacz 1 : 1, w czasie reakcji od 30 minut do 48 godzin, stosując intensywność mieszania 500 obr/min.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że surowce wprowadza się do reaktora w następującej kolejności: limonen, rozpuszczalnik, katalizator i na końcu utleniacz.