

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

72 699

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 01.07.1972 (P. 156417)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 15.11.1974

Kl. 12o, 25

MKP C07c 13/20

CZYTELINIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Maria Wolińska, Mirosław Olszański, Stanisław Lewandowski
Uprawniony z patentu tymczasowego: Fabryka Syntetyków Zapachowych „Pollena – Aroma”,
Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania mentenów na drodze uwodarniania mentadienów

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania mentenów na drodze uwodarniania mentadienów wobec mrowczanowego katalizatora niklowego.

Znany jest sposób wytwarzania mentenów na drodze uwodarniania mentadienów. Ciekły mentadien, mający jedno podwójne wiązanie w pierścieniu i jedno podwójne wiązanie poza pierścieniem, nasycy się wodorem w ilości 1 mol wodoru na 1 mol mentadienu, w umiarkowanej podwyższonej temperaturze, wobec katalizatora niklowego, przy czym w przytoczonych w literaturze przykładach był to nikiel Raney'a.

Reakcja uwodarniania mentadienów wobec niklu Raney'a, w przypadku, gdy stosuje się ściśle limitowaną ilość wodoru przebiega głównie z przyłączeniem wodoru do podwójnego wiązania na zewnątrz pierścienia, ale następuje również przyłączanie wodoru do podwójnego wiązania w pierścieniu. Jest to niepożądana reakcja uboczna, która obniża znacznie wydajność procesu, spowodowana ograniczoną selektywnością katalizatora. Katalizator ten posiada jeszcze inną wadę, a mianowicie ulega dezaktywacji w przypadku, gdy zdarzy się przerwa w mieszaniu w trakcie wysycania mentadienu wodorem. Ponowne uruchomienie mieszania i dalsze przepuszczanie wodoru nie powoduje tworzenia się mentenów. W celu ponownego zapoczątkowania reakcji należy dodać do reaktora dodatkową porcję świeżo wyługowanego niklu Raney'a. Jednakże przy dodatkowym dodawaniu katalizatora następuje w większym stopniu wysycanie obu podwójnych wiązań wodorem i tworzenie się nawet do 30% mentanu w miejsce produktu głównego jakim jest menten.

Celem wynalazku jest uniknięcie powyższych niedogodności: zwiększenie wydajności reakcji oraz dobór całkowicie selektywnego katalizatora nie ulegającego dezaktywacji w czasie trwania procesu, nawet w przypadku zdarzeń nieprzewidywanych.

Okazało się, że katalizatorem całkowicie selektywnym, uwodarniającym w mentadienie wyłącznie podwójne wiązanie poza pierścieniem a przy tym nie tracącym swojej aktywności przez cały czas trwania procesu jest mrowczanowy katalizator nikłowy w stanie zawieszony w uwodornionym tłuszczu. Katalizator ten w postaci stałej, łupie się na drobne kawałki i dodaje do ciekłego mentadienu, po czym zaczyna przepuszczać wodór. Nasycanie wodorem prowadzi się w temperaturze lekko podwyższonej aż do całkowitego zaniku absorpcji wodoru. Katalizator jest całkowicie selektywny, wobec czego nie ma potrzeby ograniczać ilości podawanego

wodoru. Zbliżone efekty uzyskuje się z zastosowaniem mrówczanowego katalizatora niklowego w zawiesinie w innym obojętnym rozcieńczalniku jak na przykład alkohole, ksylene, tulen itp.

Zaletą zastosowania sposobu według wynalazku jest znaczne zwiększenie wydajności procesu wytwarzania mentenów. Na dotychczas znanym katalizatorze niklowym, w postaci niklu Raney'a otrzymywano przy określonej ilości wodoru 90% mentenów, natomiast 10% mentadienu uwodarniało się z przyłączeniem wodoru do obu podwójnych wiązań tworząc mentany. W przypadku zastosowania mrówczanowego katalizatora niklowego w zawiesinie uwodornionego tłuszczu tworzą się menteny z wydajnością powyżej 99%, przy całkowitym braku produktów ubocznych. Oznacza to zwiększenie o blisko 10% wydajności reakcji, co przy wysokiej cenie mentadienów pochodzących głównie z olejków naturalnych, takich jak na przykład olejek pomarańczy słodkiej, wpływa na znaczne obniżenie kosztów wytwarzania mentenów. Dodatkową zaletą jest stała aktywność katalizatora w czasie procesu uwodarniania.

Dla lepszego zrozumienia istoty wynalazku przytaczamy poniższe przykłady jego zastosowania.

Przykład I. Do autoklawu pojemności 1,5 litra załadowano 500 g terpenów pomarańczy słodkiej i 50 g katalizatora niklowego w zawiesinie uwodornionego tłuszczu zawierającego 5 g niklu mrówczanowego. Po zamknięciu autoklawu wytworzono ciśnienie wodoru około 40 atn i podgrzewano mieszając do 55°C. Prowadzono proces uwodarniania przez 24 godziny utrzymując ciśnienie w zakresie 40 do 10 atn i temperaturę 50 do 60°C. Przez końcowe 8 godzin ciśnienie w autoklawie nie ulegało prawie żadnym zmianom. Po rozładowaniu autoklawu przeprowadzono analizę chromatograficzną produktu uwodornienia, która wykazała stopień przereagowania mentadienów w karwomenten w około 99,9%.

Przykład II. Do autoklawu pojemności 1,5 litra załadowano 500 g limonenu i katalizator zawierający 5 g niklu mrówczanowego zawieszzonego w alkoholu. Prowadząc proces uwodornienia jak w przykładzie I uzyskano produkt, którego analiza chromatograficzna wykazała prawie ilościową przemianę limonenu w karwomenten.

Przykład III. Do autoklawu pojemności 1,5 litra załadowano 500 g sylwestrenu i katalizator zastosowany w przykładzie I. Po zamknięciu autoklawu wytworzono ciśnienie wodoru około 50 atn i mieszając podgrzano do 50°C. Prowadzono proces 30 godzin utrzymując ciśnienie 50 do 6 atn i temperaturę 20 do 80°C. Przez końcowe 10 godzin nie obserwowano spadku ciśnienia wodoru. Po rozładowaniu autoklawu przeprowadzono analizę chromatograficzną produktu reakcji stwierdzając ilościowe przereagowanie w menten zawierający podwójne wiązanie w pierścieniu.

Przykład IV. Do autoklawu pojemności 1,5 litra załadowano 500 g izolimonenu i 5 g katalizatora zawieszzonego w ksylenie. Po zamknięciu autoklawu wytworzono ciśnienie wodoru około 50 atn i mieszając podgrzano do temperatury około 50°C. Prowadzono proces 25 godzin, utrzymując ciśnienie 45–48 atn i temperaturę 50–80°C. Przez ostatnie 5 godzin nie obserwowano spadku ciśnienia wodoru. Po rozładowaniu przeprowadzono analizę chromatograficzną produktu reakcji stwierdzając ilościowe przereagowanie izolimonenu do mentenu – 2.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania mentenów na drodze uwodarniania mentadienów wobec katalizatora niklowego, znamienny tym, że proces uwodarniania prowadzi się pod ciśnieniem wodoru w obecności mrówczanowego katalizatora niklowego w postaci zawiesiny w uwodornionym tłuszczu względnie innym rozpuszczalniku obojętnym.