

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **241882**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **431777**

(22) Data zgłoszenia: **13.11.2019**

(51) Int.Cl.

C07C 5/22 (2006.01)

C07C 5/25 (2006.01)

B01J 21/16 (2006.01)

B01J 21/06 (2006.01)

(54)

Sposób izomeryzacji limonenu

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

17.05.2021 BUP 10/21

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

19.12.2022 WUP 51/22

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(y) wynalazku:

**AGNIESZKA WRÓBLEWSKA, Szczecin, PL
MONIKA RETAJCZYK, Ostrowice, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Justyna Zatorska

PL 241882 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób izomeryzacji limonenu w obecności katalizatora Ti-SBA-16 otrzymanego metodą impregnacji i pod ciśnieniem atmosferycznym, w wyniku której otrzymuje się terpinolen, i p-cymen oraz gamma-terpinen i alfa-terpinen.

G.L.K. Hunter i W.B. Brogden (J. Org. Chem. 28(6) (1963) 1679–1682) opisali izomeryzację limonenu na żelu krzemionkowym (Fisher S157, 28–200 mesh), którą prowadzono w temperaturach: 100°C i 150°C. W temperaturze 100°C limonen izomeryzował do terpinolenu, alfa-terpinenu, gamma-terpinenu i izoterpinolenu. W temperaturze 150°C reakcja zachodziła bardzo szybko, a jako produkty otrzymywano: 1-p-menthen, t-2-p-menthen, 3-p-menthen, t-8-(9)-p-menthen i p-cymen.

N.A. Comelli, E.N. Ponzi i M.I. Ponzi (Journal of the American Oil Chemists' Society 82(7) (2005) 531–535) opisali izomeryzację limonenu na siarczanie cyrkonu. Izomeryzację prowadzono w fazie ciekłej, a głównymi produktami po 20 minutach reakcji były: terpinolen, alfa-terpinen i gamma-terpinen. Wydłużanie czasu reakcji zmniejszało stężenia tych produktów. Terpinolen przekształcał się do m-cymenenu, a alfa-terpinen do p-cymenu. Reakcja izomeryzacji była prowadzona w temperaturach: 90°C, 120°C i 140°C.

M.A. Martin-Luengo, M. Yates, E. Saez Rojo, D. Huerta Arribas, D. Aguilar i E. Ruiz Hitzky (Appl. Catal. A: General 387 (2010) 141–146) opisali otrzymywanie p-cymenu i wodoru z limonenu na minerale z rodziny krzemianów – sepiolicie, który został zmodyfikowany tlenkami sodu, niklu, żelaza i manganu. Badania prowadzono w reaktorze mikrofalowym, gdzie umieszczano 200 mg ciała stałego zmieszanego wcześniej z 0,057 cm³ limonenu. Maksymalna temperatura reakcji wynosiła 165°C. Ta temperatura została wybrana po badaniach wstępnych, podczas których 5 cm³ limonenu i maksymalnie 500 mg ciała stałego (sepiolitu) umieszczano pod chłodnicą zwrotną w piecu mikrofalowym. W pierwszym etapie otrzymywano terpineny i terpinolen, które później ulegały odwodornieniu do p-cymenu. Na czystym sepiolicie, po czasie 20 minut, osiągnięto konwersję limonenu 31%, a selektywności produktów były następujące: alfa-terpinen – 20%, gamma-terpinen – 10%, alfa-terpinolen – 38% mol i p-cymen – 32% mol. Na sepiolicie modyfikowanym tlenkiem sodu reakcja nie zachodziła, natomiast na sepiolitech modyfikowanych tlenkami niklu, żelaza i manganu jako jedyny produkt otrzymywano p-cymen, a konwersja limonenu po czasie 20 minut osiągała 100% mol.

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 (800 rpm) 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.

C.A. Sanchez-Vazquez, T.D. Sheppard, J.R.G. Evans, H.C. Hailes (RSC Advances 4 (2014) 61652–61655) opisali reakcję odwodornienia limonenu do alfa-dimetylostyrenu (DMS). W tej reakcji jako produkty uboczne tworzyły się p-cymen, terpinolen, gamma-terpinen i alfa-terpinen. Reakcje prowadzono na katalizatorach palladowych, w bezwodnym DMF-ie, w obecności różnych związków o charakterze zasadowym, jako katalizator zastosowano CuCl₂, a reakcje prowadzono w temperaturze 70–120°C. W zależności od użytego związku o charakterze zasadowym otrzymywano różne konwersje limonenu (od 2 do 98%). Najwyższą selektywność DMS (65,4%) otrzymano przy konwersji limonenu 75% mol. Selektywności innych związków wynosiły: 14,3% – p-cymen, a terpinolen – 14,3%. Przetestowano również zastosowanie innych rozpuszczalników w tej reakcji: eteru cyklopentylometylowego, 2-metylotetrahydrofuranu i acetonitrylu. W tych rozpuszczalnikach tworzyły się niewielkie ilości DMS, natomiast tworzyły się p-cymen (w eterze cyklopentylometylowym), terpinolen i alfa-terpinen (w 2-metylotetrahydrofuranie), a w acetonitrylu tylko DMS (przy konwersji limonenu 7%). Konwersje limonenu dla eteru cyklopentylometylowego i 2-metylotetrahydrofuranu zmieniały się od 3 do 55%.

H. Cui, J. Zhang, Z. Luo, Ch. Zhao (RSC Advances 6 (2016) 66695–66704) opisali otrzymywanie p-cymenu na katalizatorze Pd/HZSM-5 w obecności i pod nieobecność wodoru. Do syntezy stosowano 10 ml limonenu, 0,2 g katalizatora (Pd/HZSM-5) i 80 ml n-dodekanu, które umieszczano

w autoklawie. Autoklaw najpierw przedmuchiwano azotem, a później napełniono go odpowiednią ilością azotu lub wodoru, w zależności od warunków prowadzenia reakcji. Reakcje prowadzono w temperaturze 260°C, przy szybkości mieszania 650 r.p.m. W reakcjach prowadzonych bez wodoru tworzyły się najpierw izomery limonenu: alfa-terpinen, gamma-terpinen, terpinolen i alfa-felandren, które później ulegały odwodornieniu do p-cymenu. Zwiększenie ilości dodawanego do autoklawu wodoru powodowało wzrost ilości tworzącego się p-cymenu, ale jednocześnie wzrastała ilość tworzących się w procesie produktów uwodornienia, co zmniejszało selektywność tworzenia p-cymenu.

Ze zgłoszenia patentowego P.421984 znany jest sposób izomeryzacji limonenu w obecności katalizatora Ti-SBA-15, otrzymanego metodą bezpośrednią według przepisu F. Berube i współpracowników (F. Berube, A. Khadhraoui, M.T. Janicke, F. Kleitz, S. Kaliaguine, *Optimizing Silica Synthesis for the Preparation of Mesoporous Ti-SBA-15 Epoxidation Catalysts*, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 6977–6985), który zawierał 2,53% wag. Ti. Izomeryzację prowadzono pod ciśnieniem atmosferycznym, katalizator stosowano w ilości 5–15% wagowej w mieszaninie reakcyjnej. Proces izomeryzacji prowadzono w temperaturze 140–160°C, w czasie od 0,5 do 23 godzin, stosując intensywność mieszania 500 obr/min. Do reaktora wprowadzano w pierwszej kolejności limonen, a później katalizator.

Ze zgłoszenia patentowego P.423815 znany jest sposób izomeryzacji limonenu w obecności katalizatora tytanowo-silikatowego Ti-MCM-41 otrzymanego metodą bezpośrednią według przepisu R. Peng i współpracowników (Rui Peng, Dan Zhao, Nada M. Dimitrijevic, Tijana Rajh, and Ranjit T. Koodali, *Room temperature synthesis of Ti-MCM-48 and Ti-MCM-41 mesoporous materials and their performance on photocatalytic splitting of water*, *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116 (1), pp 1605–1613 i zawierający około 1,5% wag. Ti. Izomeryzację limonenu prowadzono w temperaturze 150–170°C i pod ciśnieniem atmosferycznym, a katalizator Ti-MCM-41 stosowano w ilości 10–15% wagowej w mieszaninie reakcyjnej. Proces izomeryzacji prowadzono w czasie od 0,5 do 24 godzin, stosując intensywność mieszania 500 obr/min. Do reaktora wprowadzano w pierwszej kolejności limonen, a później katalizator. W metodzie tej otrzymywano wysokie konwersje limonenu (do 99% mol), a głównymi produktami procesu były (w zależności od czasu prowadzenia izomeryzacji): alfa-terpinen, gamma-terpinen, alfa-terpinolen, izo-terpinolen, alfa-felandren, beta-felandren, p-cymen, alfa-pinen, izolimonen i p-mentadien.

Ze zgłoszenia patentowego P.423548 znany jest sposób izomeryzacji limonenu w obecności montmorylonitu jako katalizatora, pod ciśnieniem atmosferycznym, który 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, przy czym tak otrzymany montmorylonit stosuje się w ilości 15% wagowych w mieszaninie reakcyjnej.

W zgłoszeniu patentowym P.426729 został opisany sposób izomeryzacji limonenu w obecności klinoptylolitu, który stosuje się w ilości 5–15% wag. w mieszaninie reakcyjnej. Przy czym proces izomeryzacji prowadzi się w temperaturze 155–175°C, w czasie od 15 minut do 24 godzin, stosując intensywność mieszania 500 obr/min. Do reaktora wprowadza się w pierwszej kolejności limonen, a później katalizator. Podczas badań udało się osiągnąć selektywność przemiany do terpinolenu sięgającą 77% mol, przy konwersji limonenu wynoszącej 16% mol. Wydłużanie czasu reakcji powodowało obniżenie selektywności przemiany do tego związku do 33% mol (czas 24 h). Jednocześnie obserwowano wzrost selektywności takich produktów jak: gamma-terpinen, alfa-terpinen i p-cymen. Konwersja limonenu po czasie 24 h wynosiła 82% mol.

Katalizatory Ti-SBA-16 to nowa grupa katalizatorów otrzymywanych przy zastosowaniu jako templatów trójblokowych kopolimerów. Struktura porów Ti-SBA-16 przypisana jest pod strukturę typu I_{m3m} . W strukturze tej każdy z mezoporów połączony jest z ośmioma innymi mezoporami, a nie – tak jak w starszych materiałach mezoporowatych – siecią wąskich, równoległych, jednokierunkowych kanałów. Duże rozmiary porów Ti-SBA-16 pozwalają na swobodniejszy transport wielkocząsteczkowych reagentów. Ponadto struktura ta posiada grubsze ściany porów, co korzystnie wpływa na stabilność termiczną otrzymanego katalizatora. Do tej pory w literaturze nie opisano zastosowania katalizatora Ti-SBA-16 w procesie izomeryzacji limonenu.

W badaniach zastosowano katalizator Ti-SBA-16 otrzymany metodą przez impregnację (metoda opisana przez F. Kleitz, D. Liu, G.M. Anilkumar, *Large cage face-centered-cubic $Fm3m$ mesoporous silica: synthesis and structure*, 2003, *Journal Physical Chemistry*, 107, 14296–14300). Katalizator otrzymany tą metodą zawierał 9,7% wag. tytanu. Tytan stanowi centrum aktywne katalizatora, a w tej metodzie otrzymywania katalizatora te centra aktywne znajdują się tylko na powierzchni katalizatora. Okazało się, że katalizator ten jest bardzo aktywnym katalizatorem izomeryzacji limonenu.

Sposób izomeryzacji limonenu, według wynalazku, w obecności katalizatora tytanowo-silikatowego, w ilości 5–15% wagowy w mieszaninie reakcyjnej, pod ciśnieniem atmosferycznym, charakteryzuje się tym, że jako katalizator tytanowo-silikatowy stosuje się katalizator Ti-SBA-16, przy czym proces prowadzi się w temperaturze 155–165°C, w czasie od 15 minut do 24 godzin. Stosuje się katalizator Ti-SBA-16, który zawiera 9,7% wag. tytanu. Proces izomeryzacji prowadzi się w temperaturze 155–165°C, w czasie od 30 do 1380 minut, stosując intensywność mieszania 500 obr/min. Do reaktora wprowadza się w pierwszej kolejności limonen, a później katalizator.

Zaletą sposobu izomeryzacji według wynalazku jest otrzymywanie w nim stosunkowo wysokich konwersji limonenu (do 74% mol). Ponadto izomeryzacja ta jest prowadzona pod ciśnieniem atmosferycznym i nie wymaga użycia aparatury ciśnieniowej, np. autoklawów. Inną, istotną korzyścią zastosowanej metody izomeryzacji limonenu, jest otrzymywanie wysokich selektywności terpinolenu (do 70% mol). Związek ten jest cennym związkiem zapachowym w kosmetyce i w chemii gospodarczej, może być stosowany jako dodatek do żywności i półprodukt do syntez cennych związków organicznych. Drugim związkiem, który można otrzymać z wysoką wydajnością w tym procesie jest p-cymen (39% mol). Również p-cymen znalazł bardzo liczne zastosowania, między innymi w syntezie organicznej, czy jako dodatek smakowy do żywności, jako dodatek zapachowy do papierosów, odświeżaczy powietrza i filtrów, dodatek zapachowy i dezynfekujący do produktów chemii gospodarczej (płyny do mycia naczyń i podłóg), a także jako dodatek do mydeł o działaniu bakteriobójczym i zapachowym. Na podkreślenie zasługuje również to, że substrat stosowany do izomeryzacji – limonen, może być pozyskiwany z odpadów jakimi są skórki pomarańczy, dlatego jest on tanim i łatwo dostępnym surowcem.

Sposób według wynalazku przedstawiono w przykładach wykonania.

Przykład 1

Do reaktora szklanego o pojemności 25 cm³, który był zaopatrzony w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne z funkcją grzania wprowadzano 5,000 g limonenu oraz 0,750 g katalizatora Ti-SBA-16. Reaktor umieszczano w łapie, a następnie zanurzano w łaźni olejowej i włączano mieszanie (500 obr/min). Proces izomeryzacji limonenu badano w temperaturze 155°C, przy zawartości katalizatora 15% wag. oraz dla następujących czasów reakcji od 30 minut do 1380 minut. Analizy ilościowe wykonywano metodą GC, aparatem FOCUS firmy Thermo, wyposażonym w detektor płomieniowo-jonizacyjny i kolumnę kapilarną Rtx-WAX. W badanym zakresie czasów reakcji selektywności głównych produktów zmieniały się następująco: selektywność terpinolenu malała od 68 do 24% mol, selektywność gamma-terpinenu malała od 17% mol do 3% mol, a selektywność alfa-terpinenu rosła od 2% mol do 4% mol. Konwersja limonenu w miarę wydłużania czasu reakcji rosła od 13 do 56% mol.

Przykład 2

Do reaktora szklanego o pojemności 25 cm³, który był zaopatrzony w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne z funkcją grzania wprowadzano 5,000 g limonenu oraz 0,250 g katalizatora Ti-SBA-16. Reaktor umieszczano w łapie, a następnie zanurzano w łaźni olejowej i włączano mieszanie (500 obr/min). Proces izomeryzacji limonenu badano w temperaturze 165°C, przy zawartości katalizatora 5% wag. oraz dla następujących czasów reakcji od 30 minut do 1380 minut. Analizy ilościowe wykonywano metodą GC, aparatem FOCUS firmy Thermo, wyposażonym w detektor płomieniowo-jonizacyjny i kolumnę kapilarną Rtx-WAX. W badanym zakresie czasów reakcji selektywności głównych produktów zmieniały się następująco: selektywność terpinolenu rosła nieznacznie od 6 do 11% mol, selektywność gamma-terpinenu malała od 2% mol do 4% mol, a selektywność alfa-terpinenu wynosiła 0% mol. Konwersja limonenu w miarę wydłużania czasu reakcji rosła od 12 do 22% mol.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób izomeryzacji limonenu w obecności katalizatora tytanowo-silikatowego, w ilości 5–15% wagowy w mieszaninie reakcyjnej, pod ciśnieniem atmosferycznym, **znamienny tym**, że jako katalizator tytanowo-silikatowy stosuje się katalizator Ti-SBA-16, który zawiera 9,7% wag. tytanu, przy czym proces prowadzi się w temperaturze 155–165°C, w czasie od 30 do 1380 minut.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces prowadzi się stosując intensywność mieszania 500 obr/min.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do reaktora wprowadza się w pierwszej kolejności limonen, a później katalizator.