

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **235283**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **426054**

(22) Data zgłoszenia: **25.06.2018**

(51) Int. Cl.

C07C 35/18 (2006.01)

C07C 35/28 (2006.01)

C07C 45/27 (2006.01)

C07C 47/225 (2006.01)

C07C 49/627 (2006.01)

B01J 29/89 (2006.01)

(54)

Sposób utleniania α -pinenu w obecności katalizatora TS-1

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

02.01.2020 BUP 01/20

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

15.06.2020 WUP 07/20

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(y) wynalazku:

**AGNIESZKA WRÓBLEWSKA, Szczecin, PL
PIOTR MIĄDLICKI, Szczecin, PL
DOMINIKA KŁOSIN, Gryfino, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Monika Wielecka

PL 235283 B1

Opis wynalazku

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

Jeden z monoterpenów – α -pinen jest głównym składnikiem terpentu, ubocznego produktu, który otrzymuje w trakcie produkcji celulozy. Cena α -pinenu jest stosunkowo niska. Uważa się go za surowiec odnawialny o wielkim potencjale w produkcji leków, 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 verbenol i verbenon. Wprowadzenie do Co-ZSM-5 ligandów typu zasady Schiff'a 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 verbenol i verbenon. Proces prowadzono w obecności wodoronadtlenku tert-butyłu 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 wprowadza się 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, 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, który charakteryzuje się tym, że stosuje się katalizator TS-1 o zawartości tytanu od 3,08 do 9,92% wagowych, w ilości od 0,25 do 10% wagowych w mieszaninie reakcyjnej, przy czym proces prowadzi się w temperaturze 60–140°C, w czasie od 0,25 do 72 godzin. Do reaktora szklanego wprowadza się 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.

Nieoczekiwanie okazało się, że możliwe jest utlenienie α -pinenu w obecności katalizatora TS-1 za pomocą tlenu cząsteczkowego, a głównym produktem reakcji przy dłuższych czasach reakcji może być verbenol a nie tlenek alfa-pinenu.

Katalizatory TS-1 otrzymano metodą hydrotermalną opisaną w artykule, którego autorami są: A. Thangaraj, R. Kumar, P. Ratnasamy, *Direct catalytic hydroxylation of benzene with hydrogen peroxide over titanium-silicalite zeolites*, *Appl. Catal.* 57 (1990) L1-L3. W tej metodzie zastosowano następujące surowce: wodorotlenek tetrapropylaamoniowy (TPAOH) jako templat, o-krzemian tetraetylu (TEOS) jako źródło krzemu, o-tytanian tetrabutylu (TBOT), jako źródło tytanu i alkohol izopropylowy (IPA). W reaktorze szklanym o pojemności 1000 cm³ rozpuszczono stosując intensywne mieszanie 41,006 g TEOS, 16,75 g wody dejonizowanej i 22,6 g IPA. Następnie do tego roztworu wkroplono 14,4 g TPAOH, po czym bardzo powoli wkroplono mieszaninę 2,026 g TBOT i 5 g IPA. Całość utrzymywano przez 1 h w temperaturze 57°C. Po tym czasie wkroplono mieszaninę 57,51 g TPAOH i 40,1 g wody dejonizowanej. Tak otrzymaną mieszaninę utrzymywano, stosując intensywne mieszanie, w reaktorze szklanym w temperaturze 80°C przez 12 h, a następnie przeniesiono do autoklawu, w którym przebywała przez 7 dni w temperaturze 170°C (bez mieszania). Po tym czasie mieszaninę umieszczono w suszarce w temperaturze 100°C w celu odparowania rozpuszczalników. Otrzymane ciało stałe następnie roztarto i kalcynowano w temperaturze 550°C przez 12 godzin. Otrzymano gotowy produkt w postaci białego proszku. 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.

Sposób utleniania α -pinenu, według wynalazku, w obecności katalizatora TS-1, pod ciśnieniem atmosferycznym, z intensywnością mieszania 500 obr./minutę, charakteryzuje się tym, że stosuje się katalizator TS-1 o zawartości tytanu 5,42% wagowych w ilości 1% wagowego w mieszaninie reakcyjnej, przy czym proces prowadzi się w atmosferze tlenu, który jest podawany z szybkością 20 ml/min, w temperaturze 80°C, w czasie od 3 do 24 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) możliwe jest otrzymanie wysokich wydajności verbenolu (39% mol), przy jednocześnie wysokiej konwersji alfa-pinenu 99% mol. Verbenol jest cennym związkiem przemysłu kosmetycznego, perfumeryjnego i dla medycyny, a także jest stosowany w uprawie lasów sosnowych (feromon).

Sposób według wynalazku przedstawiono w przykładzie wykonania.

Badania prowadzono w reaktorze szklanym o pojemności 25 cm³, który był zaopatrzony w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne z funkcją grzejącą oraz sterownikiem temperatury ($\pm 1^\circ\text{C}$), a także bełkotkę szklaną do podawania tlenu. Do reaktora wprowadzano 9,824 g α -pinenu (98% Aldrich) oraz 0,105 g katalizatora TS-1, którego zawartość w mieszaninie reakcyjnej wynosiła 1% wag. Reaktor umieszczano w łapie, a następnie zanurzano w łaźni olejowej i poddawano mieszaniną w temperaturze 80°C, pod ciśnieniem atmosferycznym. Reakcje prowadziło się w atmosferze tlenu, który był podawany z szybkością 20 ml/min. Próbkę do analiz pobierano po 3, 6 i 24 godzinach. Szybkość mieszania wynosiła 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 TR-FAME, wyposażonym w detektor płomieniowo-jonizacyjny. Warunki prowadzenia analiz były następujące: izotermicznie w temp. 60°C przez 7 minut, następnie wzrost temperatury 15°C/min do 240°C, następnie izotermicznie w temp. 240°C przez 4 minuty, temperatura dozownika 200°C, przepływ gazu nośnego 0,7 ml/min. Analiza ilościowa prowadzona była z wykorzystaniem metody wzorca zewnętrznego (krzywej wzorcowej). Dla każdego z oznaczonych produktów przygotowano krzywą kalibracyjną, składającą się z 8 punktów pomiarowych (każde ze stężeń przygotowywane było oddzielnie), w zakresie od 1 do 30% wag., współczynnik dopasowania R^2 dla każdej z krzywych był nie mniejszy niż 99,99%. Dla każdej z przeprowadzonych syntez sporządzono bilans masowy, uwzględniający takie funkcje procesu jak: konwersja α -pinenu oraz selektywności odpowiednich produktów. W badanych warunkach dla czasu reakcji 3 h uzyskano następujące wartości selektywności produktów: tlenku α -pinenu 32% mol, diolu α -pinenu 2% mol, verbenol 12% mol, verbenon 18% mol, karweol 1% mol, myrtenol 2% mol, myrtenal 2% mol, aldehyd kamfolenowy 4% mol i inne produkty utleniania 27% mol, a konwersja alfa-pinenu wyniosła 14% mol.

W badanych warunkach dla czasu reakcji 6 h uzyskano następujące wartości selektywności produktów: tlenku α -pinenu 37% mol, diolu α -pinenu 2% mol, verbenol 14% mol, verbenon 19% mol, karweol 1% mol, myrtenol 2% mol, myrtenal 2% mol, aldehyd kamfolenowy 3% mol i inne produkty utleniania 20% mol, a konwersja alfa-pinenu wyniosła 30% mol.

W badanych warunkach dla czasu reakcji 24 h uzyskano następujące wartości selektywności produktów: tlenku α -pinenu 0% mol, diolu α -pinenu 1% mol, verbenol 39% mol, verbenon 2% mol, karweol 1% mol, myrtenol 1% mol, myrtenal 1% mol, aldehyd kamfolenowy 1% mol i inne produkty utleniania 56% mol, a konwersja alfa-pinenu wyniosła 99% mol.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób utleniania α -pinenu w obecności katalizatora TS-1, pod ciśnieniem atmosferycznym, z intensywnością mieszania 500 obr./minutę, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator TS-1 o zawartości tytanu 5,42% wagowych w ilości 1% wagowego w mieszaninie reakcyjnej, przy czym proces prowadzi się w atmosferze tlenu, który jest podawany z szybkością 20 ml/min, w temperaturze 80°C, w czasie od 3 do 24 godzin.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do reaktora szklanego wprowadza się w pierwszej kolejności α -pinen, a później katalizator.