

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 243065 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **437458**

(22) Data zgłoszenia: **2021.03.30**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2022.10.03 BUP 40/2022**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.06.12 WUP 24/2023**

(51) MKP:

B01J 29/89 (2006.01)

C01B 39/00 (2006.01)

C07C 45/27 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**AGNIESZKA WRÓBLEWSKA, Szczecin, PL
JADWIGA TOŁPA, Gwizdów, PL
PIOTR MIĄDLICKI, Szczecin, PL**

(74) Pełnomocnik:

Monika Wielecka, Szczecin, PL

(54) Tytuł:

Sposób otrzymywania katalizatora tytanowo-silikatowego i jego zastosowanie

PL 243065 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania katalizatora tytanowo-silikatowego i jego zastosowanie. Sposób otrzymywania według wynalazku polega na modyfikacji znanego sposobu otrzymywania katalizatora TS-1.

W publikacji A. Thangaraja i współpracowników (Direct catalytic hydroxylation of benzene with hydrogen peroxide over titanium-silicalite zeolites, *Appl. Catal.* 57 (1990) L1-L3) opisana jest metoda syntezy katalizatora TS-1. Polega ona na tym, że do szklanego reaktora o pojemności 250 cm³ wprowadza się wodę dejonizowaną w ilości 12,587 g, a także 30,779 g o-krzemianu tetraetylu (TEOS) oraz 17,117 g alkoholu izopropylowego (IPA I), po czym całość dokładnie miesza się za pomocą mieszadła mechanicznego w temperaturze 50°C przez 15 min. Później do tak otrzymanej mieszaniny dodaje się 10,878 g wodorotlenku tetrapropylamoniowego (TPAOH I) i całość miesza się w temperaturze 50°C przez 30 min. Następnie do otrzymanego żelu dodaje się 3,779 g alkoholu izopropylowego (IPA II) oraz 2,553 g o-tytanianu tetrabutylu (TBOT) i zawartość reaktora miesza się w temperaturze 50°C przez 1 godzinę. W ostatnim etapie otrzymywania żelu krystalizacyjnego dodaje się jeszcze do niego 30,137 g wody dejonizowanej i 43,595 g wodorotlenku tetrapropylamoniowego (TPAOH II), po czym całość dokładnie miesza się za pomocą mieszadła mechanicznego w temperaturze 80°C przez 24 godziny. Krystalizację otrzymanego żelu krystalizacyjnego prowadzi się w autoklawie z wkładką teflonową w temperaturze 170°C i przez 168 godzin. Po krystalizacji i ochłodzeniu autoklawu, katalizator filtruje się, przemywa wodą dejonizowaną i suszy w temperaturze 100°C przez 24 godziny. Otrzymany materiał kalcynuje się w temperaturze 550°C przez 6 godzin. Kolejnym etapem w metodzie otrzymywania katalizatora jest jego aktywacja za pomocą przemywania roztworem octanu amonu w podwyższonej temperaturze oraz ponowna kalcynacja.

Z publikacji Zuo, Y., Zhang, T., Liu, M., Ji, Y., Song, C., & Guo, X. (2018). Mesoporous/Microporous Titanium Silicalite with Controllable Pore Diameter for Cyclohexene Epoxidation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57(2), 512–520 znana jest metoda otrzymywania katalizatora tytanowo-silikatowego MTS-1 przy zastosowaniu bromku heksadecylotrimetyloamoniowego (CTAB) jako templaty. Jako źródło krzemu zastosowano o-krzemian tetraetylu (TEOS), a jako źródło tytanu o-tytanian tetrabutylu (TBOT). Metoda syntezy polegała na zmieszaniu najpierw w kolbie TEOS (17,7 ml), CTAB (0-5,83 g), TPAOH (25 wt %, 7,15 g) i wody (25,9 ml), a następnie przeprowadzeniu hydrolizy w temperaturze 40°C przez 5 h. Następnie do kolby dodano roztwór TBOT (0,68 ml), alkoholu izopropylowego (6,5 ml), TPAOH (25% wag. 5,84 g) i wody. Skład molowy żelu był następujący: $n(\text{SiO}_2):n(\text{TiO}_2):n(\text{TPAOH}):n(\text{CTAB}):n(\text{H}_2\text{O}) = 1:0,025:0,2:(0-0,20):27$. W trzecim etapie otrzymany żel został przeniesiony do autoklawu wyposażonego we wkładkę teflonową i poddany krystalizacji w warunkach statycznych w temperaturze 170°C przez 72 h. Osad oddzielono przez odwirowanie, przemywano etanolem, suszono w 80°C przez całą noc i kalcynowano w 540°C przez 6 h.

W publikacji Zhu, Y., Hua, Z., Zhou, X., Song, Y., Gong, Y., Zhou, J., ... & Shi, J. (2013). CTAB-templated mesoporous TS-1 zeolites as active catalysts in a desulfurization process: The decreased hydrophobicity is more favourable in thiophene oxidation. *RSC Advances*, 3(13), 4193–4198 opisano katalizatory MTS-1, które zostały otrzymane bezpośrednią, hydrotermalną metodą przy użyciu bromku heksadecylotrimetyloamoniowego (CTAB) jako templaty i w obecności etanolu. Synteza MTS-1 tą metodą opiera się na opóźnionej hydrolizie alkoholany tytanu w alkoholu izopropylowym w obniżonej temperaturze, aby uniknąć tworzenia TiO_2 . Następnie prowadzi się w podwyższonych temperaturach starzenie otrzymanego żelu.

W publikacji Gao, X., Zhou, Y., Feng, L., Tian, F., Liu, X., Xu, J., & Li, Y. (2019). Direct low-temperature hydrothermal synthesis of uniform Pd nanoparticles encapsulated mesoporous TS-1 and its excellent catalytic capability. *Microporous and Mesoporous Materials*, 283, 82–87 opisano syntezę Pd/MTS-1. Pd/MTS-1 został otrzymany z żelu o następującym składzie: $\text{SiO}_2: 0,2 \text{ TPAOH}: 0,016 \text{ TiO}_2: 0,065 \text{ CTAB}: 0,88 \text{ IPA}: 8,7 \text{ ETOH}: 143\text{H}_2\text{O}: 00042 [\text{Pd}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2]\text{Cl}_2$. W metodzie tej 7,82 g TEOS zostało rozpuszczone w 17,5 g wody dejonizowanej, po czym całość była mieszana przez 30 min. Później dodano do tej mieszaniny 6,24 g roztworu TPAOH. Po mieszanii w 40°C przez 2 h, do mieszaniny ochłodzonej do temperatury 5°C dodano 0,2 g TBOT rozpuszczonego w 2 g IPA, jednocześnie stosując intensywne mieszanie aż stanie się ona klarowna. W międzyczasie przygotowano roztwór $[\text{Pd}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2]\text{Cl}_2$ przez rozpuszczenie 0,032 g PdCl_2 w 0,2 ml etylenodiaminy i 2 ml H_2O . Otrzymana mieszanina była następnie dodawana kroplami do wcześniej przygotowanej mieszaniny. Następnie mieszaninę poddawano starzeniu w 90°C przez 24 h, a następnie zmieszano z roztworem CTAB

(0,9 g CTAB rozpuszcza się w 75 g wody dejonizowanej) w temperaturze 80°C. Po mieszanii przez 6 h, otrzymana biała mieszanina została przeniesiona do naczynia teflonowego, dodano do niej 15 ml etanolu i prowadzono krystalizację hydrotermalną w temperaturze 100°C przez 192 h. Po krystalizacji produkt odwirowano, przemywano wodą i etanolem, suszono przez całą noc w temperaturze 100°C, a potem kalcynowano w atmosferze powietrza w 550°C przez 8 h.

W zgłoszeniu patentowym P435 576 opisano sposób otrzymywania katalizatora tytanowo-silikatowego, polegający na modyfikacji sposobu otrzymywania katalizatora TS-1. Sposób obejmował następujące czynności: wprowadzenie wody dejonizowanej, o-krzemianu tetraetylu oraz alkoholu izopropylowego do reaktora, mieszanie całości za pomocą mieszadła mechanicznego w temperaturze 50°C przez 15 min, a następnie dodanie wodorotlenku tetrapropylamoniowego i mieszanie otrzymanego żelu w temperaturze 50°C przez 30 minut, dodanie alkoholu izopropylowego oraz o-tytanianu tetrabutylu do żelu i mieszanie go w temperaturze 50°C przez 1 godzinę, następnie dodanie wody dejonizowanej i wodorotlenku tetrapropylamoniowego i dalsze mieszanie żelu za pomocą mieszadła mechanicznego w temperaturze 80°C przez 24 godziny, poddanie otrzymanego żelu krystalizacji, w temperaturze 170°C przez 168 godzin, odfiltrowanie katalizatora, przemycie wodą dejonizowaną i suszenie w temperaturze 100°C przez 24 godzin, na końcu kalcynowanie go w temperaturze 550°C przez 6 godzin. Istotą tego wynalazku było to, że do mieszaniny wody dejonizowanej, o-krzemianu tetraetylu oraz alkoholu izopropylowego i wodorotlenku tetrapropylamoniowego dodawano jeszcze bromek heksadecylotrimetyloamoniowy, przy czym stosunek molowy bromku heksadecylotrimetyloamoniowego do wodorotlenku tetrapropylamoniowego wynosi 5:1. Proces prowadzono bez etapu aktywacji polegającego na przemywaniu katalizatora roztworem octanu amonu w podwyższonej temperaturze oraz bez ponownej kalcynacji. Jako produkt otrzymano katalizator tytanowo-silikatowy MTS-1, który zastosowano w procesie utleniania α -pinenu. Proces ten prowadzono przy zawartości katalizatora MTS-1 w mieszaninie reakcyjnej w zakresie 0,025–1,5% wag., w temperaturze 110–140°C i w czasie reakcji od 15 minut do 24 godzin. Do reaktora szklanego wprowadzano w pierwszej kolejności α -pinen, później katalizator, na samym końcu doprowadzano tlen przez bełkotkę.

W zgłoszeniu patentowym P. 424690 opisano sposób utleniania α -pinenu w obecności katalizatora, pod ciśnieniem atmosferycznym, w atmosferze powietrza, z intensywnością mieszania 500 obr/minutę, w którym stosowano katalizator TS-1 (katalizator o takiej samej strukturze co ZSM-5, ale zawierający w swoim składzie tytan) o zawartości tytanu od 3,08 do 9,92% wag., w ilości od 0,25 do 10% wag. w mieszaninie reakcyjnej, przy czym proces prowadzono w temperaturze 60–40°C i w czasie od 0,25 do 72 godzin. Do reaktora szklanego wprowadzano w pierwszej kolejności α -pinen, a później katalizator. Głównym produktem reakcji był tlenek α -pinenu, oprócz niego w większych ilościach tworzyły się: werbenol, werbenon, karweol, myrtenol, myrtenal i aldehyd kamfoleinowy.

W zgłoszeniu patentowym P. 235283 opisano proces utlenienia α -pinenu w obecności katalizatora TS-1 za pomocą tlenu cząsteczkowego. W procesie tym głównym produktem reakcji przy dłuższych czasach reakcji był werbenol. Katalizatory TS-1 otrzymano metodą hydrotermalną opisaną przez A. Thangaraja i współpracowników (Direct catalytic hydroxylation of benzene with hydrogen peroxide over titanium-silicalite zeolites, Appl. Catal. 57 (1990) L1-L3). 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. Przy czym najbardziej aktywny w procesie utleniania α -pinenu okazał się katalizator TS-1 20:1 o zawartości tytanu 5,42% wag. Utlenianie w obecności katalizatora TS-1 prowadzono pod ciśnieniem atmosferycznym i z intensywnością mieszania 500 obr/minutę. Katalizator TS-1 stosowano w ilości 1% wag. w mieszaninie reakcyjnej, przy czym proces prowadzono w atmosferze tlenu, który był podawany z butli z szybkością 20 ml/min. Proces utleniania przebiegał w temperaturze 80°C i w czasie od 3 do 24 godzin. Do reaktora szklanego wprowadzano najpierw α -pinen, a później katalizator.

W zgłoszeniu patentowym P. 430504 opisano sposób utleniania α -pinenu w obecności katalizatora TS-1 o zawartości tytanu 5,42% wag., pod ciśnieniem atmosferycznym, z intensywnością mieszania 500 obr/minutę i za pomocą tlenu podawanego z butli przez bełkotkę szklaną bezpośrednio pod powierzchnie roztworu reakcyjnego. Katalizator TS-1 stosowano w ilości od 1,1% wag. do 5% wag. w mieszaninie reakcyjnej, przy czym tlen podawano z szybkością 40 ml/min. Proces prowadzono w temperaturze 75–100°C i w czasie reakcji od 6 do 48 godzin. Do reaktora szklanego wprowadzano w pierwszej kolejności α -pinen, a później katalizator, natomiast na końcu rozpoczynano podawanie tlenu z butli przez bełkotkę szklaną. W opisywanym sposobie utleniania α -pinenu przy dłuższych czasach reakcji

(24 h i 48 h) możliwe było otrzymanie wysokich selektywności przemiany do werbenonu (38% mol i 43% mol), przy jednocześnie wysokiej konwersji α -pinenu (90% mol i 99% mol).

W zgłoszeniu patentowym P. 430505 opisano sposób utleniania α -pinenu w obecności katalizatora TS-1 o zawartości tytanu 5,42% wag., pod ciśnieniem atmosferycznym, z intensywnością mieszania 500 obr/minutę i za pomocą tlenu podawanego z butli przez bełkotkę szklaną bezpośrednio pod powierzchnie roztworu reakcyjnego. Katalizator TS-1 stosowano w ilości od 0,1% wag. do 0,99% wag. w mieszaninie reakcyjnej, przy czym tlen podawano z szybkością 40 ml/min. Proces prowadzono w temperaturze 75°C i w czasie od 1 do 6 godzin. Do reaktora szklanego wprowadzano w pierwszej kolejności α -pinen, a później katalizator, natomiast na końcu rozpoczynano podawanie tlenu z butli przez bełkotkę szklaną.

Sposób otrzymywania katalizatora tytanowo-silikatowego MTS-1, według wynalazku, polegający na modyfikacji sposobu otrzymywania katalizatora TS-1 obejmujące następujące czynności: wprowadzenie wody dejonizowanej, bromku heksadecylotrimetyloamoniowego, wodorotlenku tetrapropylamoniowego, o-krzemianu tetraetylu do reaktora, mieszanie całości za pomocą mieszadła mechanicznego w temperaturze 40°C przez 5 godzin, a następnie dodanie wody dejonizowanej, wodorotlenku tetrapropylamoniowego, o-tytanianu tetrabutylu oraz alkoholu izopropylowego i mieszanie całości w temperaturze 40°C przez 24 godziny, poddanie otrzymanego żelu krystalizacji w temperaturze 170°C, odfiltrowanie katalizatora, przemycie i suszenie, na końcu kalcynowanie go przez 6 godzin, charakteryzuje się tym, że bromek heksadecylotrimetyloamoniowy dodaje się do żelu krystalizacyjnego przy stosunku molowym bromku heksadecylotrimetyloamoniowego do wodorotlenku tetrapropylamoniowego wynoszącym 1:3. Proces krystalizacji prowadzi się przez 48 godzin, zaś po odfiltrowaniu katalizator przemywa się wodą dejonizowaną, suszy w temperaturze 100°C przez 24 godzin i poddaje kalcynacji w temperaturze 550°C. Proces prowadzi się bez etapu aktywacji polegającego na przemywaniu roztworem octanu amonu w podwyższonej temperaturze oraz ponownej kalcynacji.

Zastosowanie katalizatora według zastrz. 1 do utleniania α -pinenu, charakteryzuje się tym, że katalizator MTS-1 stosuje się w mieszaninie reakcyjnej w ilości 0,025–1,5% wagowych, proces prowadzi się w temperaturze 110–140°C, w czasie od 15 minut do 24 godzin, a do reaktora szklanego wprowadza się w pierwszej kolejności α -pinen, później katalizator, na samym końcu doprowadza się tlen przez bełkotkę.

Zaletą sposobu według wynalazku jest wytworzenie mezoporowatej struktury w materiale TS-1 dzięki zastosowaniu bromku heksadecylotrimetyloamoniowego w mieszaninie z wodorotlenkiem tetrapropylamoniowym jako tempalatów. Zwiększyło to jego aktywność w reakcjach z udziałem dużych cząsteczek organicznych i umożliwiło zrezygnowanie z etapu aktywacji otrzymanego katalizatora – okazał się wystarczająco wysoko aktywny bez aktywacji octanem amonu.

Zastosowanie katalizatora MTS-1 w porównaniu do katalizatora TS-1 stosowanego dotychczas pozwoliło w najkorzystniejszych warunkach znacząco skrócić czas prowadzenia syntez z 6 h do 2 h oraz zmniejszyć ilość stosowanego katalizatora z 1% wag. do 0,25% wag. Zastosowanie katalizatora MTS-1 w wymienionych wyżej najkorzystniejszych warunkach pozwoliło zwiększyć selektywność przemiany do tlenku α -pinenu z 29% mol (katalizator TS-1) do 31% mol (katalizator MTS-1). Podobnie wzrosła selektywność przemiany do verbenolu z 15 do 22% mol. Tlenek α -pinenu jest cennym surowcem dla przemysłu polimerowego, natomiast werbenon i werbenol oraz myrtenal i myrtenol są bardzo cennymi związkami dla przemysłu kosmetycznego, perfumeryjnego i dla medycyny. W porównaniu do katalizatora MTS-1 opisanego w zgłoszeniu patentowym P435 576, mimo znaczącego obniżenia zawartości Ti (z 6,156% wag. do 3,219% wag.) aktywności katalizatorów były bardzo zbliżone. Tytan stanowi centrum aktywne katalizatora, a nasze wyniki pokazują, że już zawartość Ti około 3% wag., jest wystarczająca do efektywnego przeprowadzenia procesu utleniania alfa-pinenu.

Rozwiązanie według wynalazku przedstawiono w przykładach wykonania i na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia schemat blokowy otrzymywania katalizatora MTS-1, natomiast fig. 2 przedstawia widmo XRD katalizatora MTS-1.

Przykład 1

Katalizator MTS-1 został zsyntezowany przy zastosowaniu zmodyfikowanej metody opisanej przez Y. Zuo i współpracowników (Zuo, Y., Zhang, T., Liu, M., Ji, Y., Song, C., & Guo, X. (2018). Mesoporous/Microporous Titanium Silicalite with Controllable Pore Diameter for Cyclohexene Epoxidation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57(2), 512–520).

Do szklanego reaktora o pojemności 250 cm³ wprowadzano wodę dejonizowaną w ilości 50,208 g, a także 4,383 g bromku heksadecylotrimetyloamoniowego (CTAB), 17,857 g wodorotlenku tetrapropylamoniowego (TPAOH) oraz 33,000 g o-krzemianu tetraetylu (TEOS) po czym całość dokładnie mieszano za pomocą mieszadła mechanicznego w temperaturze 40°C przez 5 godzin, przy czym stosunek molowy bromku heksadecylotrimetyloamoniowego do wodorotlenku tetrapropylamoniowego wynosi 1:3. Później do tak otrzymanej mieszaniny dodawano wodę dejonizowaną w ilości 23,026 g, 14,622 g wodorotlenku tetrapropylamoniowego (TPAOH), 1,362 g o-tytanianu tetrabutylu (TBOT) oraz 10,297 g alkoholu izopropylowego (IPA) i całość mieszano w temperaturze 40°C przez 24 godziny. Krystalizację otrzymanego żelu krystalizacyjnego prowadzono w autoklawie z wkładką teflonową w temperaturze 170°C i przez 48 godzin. Po krystalizacji i ochłodzeniu autoklawu, katalizator filtrowano, przemywano wodą dejonizowaną i suszono w temperaturze 100°C przez 24 godziny. Na koniec otrzymany materiał kalcynowano w temperaturze 550°C przez 6 godzin.

Badania wykonane metodą XRF pokazały, że otrzymany katalizator MTS-1 zawierał: 0,343% Al, 42,407% Si, 0,044% Ca, 3,219% Ti, 0,011% V, 0% Cr, 0,017% Fe, 0,001% Zn, 0,024% Rh, 0,067% Ag.

Przykład 2

Katalizator MTS-1 został zsyntezowany jak w przykładzie pierwszym i zastosowano go do utleniania α -pinenu.

Proces prowadzono w reaktorze szklanym o pojemności 50 cm³, który był zaopatrzony w chłodnicę zwrotną, mieszadło magnetyczne z funkcją grzejną oraz sterownik temperatury ($\pm 1^\circ\text{C}$), a także bełkotkę szklaną do podawania tlenu. Do reaktora wprowadzano 9,817 g α -pinenu (98% Aldrich) oraz 0,051 g katalizatora MTS-1, którego zawartość w mieszaninie reakcyjnej wynosiła 0,5% wag. Reakcję prowadzono w temperaturze 110°C, w czasie 1 h, przy przepływie tlenu 40 ml/min. i przy szybkości mieszania 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 jakościową i ilościową mieszanin poreakcyjnych wykonywano metodą chromatografii gazowej (GC) aparatem FOCUS firmy Thermo z kolumną RTX-1701, wyposażonym w detektor płomieniowo-jonizacyjny. Warunki prowadzenia analiz były następujące: izotermicznie w temp. 50°C przez 2 minuty, wzrost temperatury z szybkością 6°C/min do 120°C, izotermicznie w temp. 120°C przez 4 minuty, następnie wzrost temperatury z szybkością 15°C/min do 240°C, temperatura dozownika 200°C, a przepływ gazu nośnego 1,2 ml/min. Analiza ilościowa prowadzona była z wykorzystaniem metody normalizacji wewnętrznej.

Dla każdej z przeprowadzonych syntez sporządzono bilans masowy, uwzględniający takie funkcje procesu jak: konwersja α -pinenu oraz selektywności odpowiednich produktów. W badanych warunkach uzyskano następujące wartości selektywności głównych produktów: tlenek α -pinenu 26% mol, werbenol 16% mol, werbenon 23% mol, myrtenal 4% mol, myrtenol 3% mol, a konwersja α -pinenu wyniosła 9% mol.

Przykład 3

Katalizator MTS-1 został zsyntezowany jak w przykładzie pierwszym i zastosowano go do utleniania α -pinenu.

Proces prowadzono w reaktorze szklanym o pojemności 50 cm³, który był zaopatrzony w chłodnicę zwrotną, mieszadło magnetyczne z funkcją grzejną oraz sterownik temperatury ($\pm 1^\circ\text{C}$), a także bełkotkę szklaną do podawania tlenu. Do reaktora wprowadzano 9,856 g α -pinenu (98% Aldrich) oraz 0,050 g katalizatora MTS-1, którego zawartość w mieszaninie reakcyjnej wynosiła 0,5% wag. Reakcję prowadzono w temperaturze 140°C, w czasie 1 h, przy przepływie tlenu 40 ml/min. i przy szybkości mieszania 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 jakościową i ilościową mieszanin poreakcyjnych wykonywano metodą chromatografii gazowej (GC) aparatem FOCUS firmy Thermo z kolumną RTX-1701, wyposażonym w detektor płomieniowo-jonizacyjny. Warunki prowadzenia analiz były następujące: izotermicznie w temp. 50°C przez 2 minuty, wzrost temperatury z szybkością 6°C/min do 120°C, izotermicznie w temp. 120°C przez 4 minuty, następnie wzrost temperatury z szybkością 15°C/min do 240°C, temperatura dozownika 200°C, a przepływ gazu nośnego 1,2 ml/min. Analiza ilościowa prowadzona była z wykorzystaniem metody normalizacji wewnętrznej.

Dla każdej z przeprowadzonych syntez sporządzono bilans masowy, uwzględniający takie funkcje procesu jak: konwersja α -pinenu oraz selektywności odpowiednich produktów. W badanych warunkach uzyskano następujące wartości selektywności głównych produktów: tlenek α -pinenu 30% mol, werbenol 19% mol, werbenon 14% mol, myrtenal 3% mol, myrtenol 5% mol, a konwersja α -pinenu wyniosła 16% mol.

Przykład 4

Katalizator MTS-1 został zsyntezowany jak w przykładzie pierwszym i zastosowano go do utleniania α -pinenu.

Proces prowadzono w reaktorze szklanym o pojemności 50 cm³, który był zaopatrzony w chłodnicę zwrotną, mieszadło magnetyczne z funkcją grzejną oraz sterownik temperatury ($\pm 1^\circ\text{C}$), a także bełkotkę szklaną do podawania tlenu. Do reaktora wprowadzano 9,826 g α -pinenu (98% Aldrich) oraz 0,0023 g katalizatora MTS-1, którego zawartość w mieszaninie reakcyjnej wynosiła 0,025% wag. Reakcję prowadzono w temperaturze 130°C, w czasie 2 h, przy przepływie tlenu 40 ml/min. i przy szybkości mieszania 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 jakościową i ilościową mieszanin poreakcyjnych wykonywano metodą chromatografii gazowej (GC) aparatem FOCUS firmy Thermo z kolumną RTX-1701, wyposażonym w detektor płomieniowo-jonizacyjny. Warunki prowadzenia analiz były następujące: izotermicznie w temp. 50°C przez 2 minuty, wzrost temperatury z szybkością 6°C/min do 120°C, izotermicznie w temp. 120°C przez 4 minuty, następnie wzrost temperatury z szybkością 15°C/min do 240°C, temperatura dozownika 200°C, a przepływ gazu nośnego 1,2 ml/min. Analiza ilościowa prowadzona była z wykorzystaniem metody normalizacji wewnętrznej.

Dla każdej z przeprowadzonych syntez sporządzono bilans masowy, uwzględniający takie funkcje procesu jak: konwersja α -pinenu oraz selektywności odpowiednich produktów. W badanych warunkach uzyskano następujące wartości selektywności głównych produktów: tlenek α -pinenu 15% mol, werbenol 20% mol, werbenon 15% mol, myrtenal 3% mol, myrtenol 3% mol, a konwersja α -pinenu wyniosła 41% mol.

Przykład 5

Katalizator MTS-1 został zsyntezowany jak w przykładzie pierwszym i zastosowano go do utleniania α -pinenu.

Proces prowadzono w reaktorze szklanym o pojemności 50 cm³, który był zaopatrzony w chłodnicę zwrotną, mieszadło magnetyczne z funkcją grzejną oraz sterownik temperatury ($\pm 1^\circ\text{C}$), a także bełkotkę szklaną do podawania tlenu. Do reaktora wprowadzano 9,834 g α -pinenu (98% Aldrich) oraz 0,1525 g katalizatora MTS-1, którego zawartość w mieszaninie reakcyjnej wynosiła 1,5% wag.

Dla każdej z przeprowadzonych syntez sporządzono bilans masowy, uwzględniający takie funkcje procesu jak: konwersja α -pinenu oraz selektywności odpowiednich produktów. W badanych warunkach uzyskano następujące wartości selektywności głównych produktów: tlenek α -pinenu 18% mol, werbenol 20% mol, werbenon 13% mol, myrtenal 2% mol, myrtenol 3% mol, a konwersja α -pinenu wyniosła 34% mol.

Przykład 6

Katalizator MTS-1 został zsyntezowany jak w przykładzie pierwszym i zastosowano do utleniania α -pinenu.

Badania wpływu czasu w zakresie 15 minut do 24 h prowadzono w reaktorze szklanym o pojemności 50 cm³, który był zaopatrzony w chłodnicę zwrotną, mieszadło magnetyczne z funkcją grzejną oraz sterownik temperatury ($\pm 1^\circ\text{C}$), a także bełkotkę szklaną do podawania tlenu. Do reaktora wprowadzano 24,529 g α -pinenu (98% Aldrich) oraz 0,063 g katalizatora MTS-1, którego zawartość w mieszaninie reakcyjnej wynosiła 0,25% wag. Reakcję prowadzono w temperaturze 130°C, przy przepływie tlenu 40 ml/min. i przy szybkości mieszania 500 obr./min. Pobieraną próbkę mieszaniny poreakcyjnej 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 jakościową i ilościową mieszanin poreakcyjnych wykonywano metodą chromatografii gazowej (GC) aparatem FOCUS firmy Thermo z kolumną RTX-1701, wyposażonym w detektor płomieniowo-jonizacyjny. Warunki prowadzenia analiz były następujące: izotermicznie w temp. 50°C przez 2 minuty, wzrost temperatury z szybkością 6°C/min do 120°C, izotermicznie w temp. 120°C przez 4 minuty, następnie wzrost temperatury z szybkością 15°C/min do 240°C, temperatura dozownika 200°C, a przepływ gazu

nośnego 1,2 ml/min. Analiza ilościowa prowadzona była z wykorzystaniem metody normalizacji wewnętrznej. Dla każdej z przeprowadzonych syntez sporządzono bilans masowy, uwzględniający takie funkcje procesu jak: konwersja α -pinenu oraz selektywności odpowiednich produktów. Dla czasu reakcji 15 minut uzyskano następujące wartości selektywności głównych produktów: tlenek α -pinenu 21% mol, werbenol 13% mol, werbenon 16% mol, myrtenal 3% mol, myrtenol 3% mol, a konwersja α -pinenu wyniosła 2% mol.

Dla czasu reakcji 2 h (najkorzystniejszy czas) uzyskano następujące wartości selektywności głównych produktów: tlenek α -pinenu 30% mol, werbenol 19% mol, werbenon 10% mol, myrtenal 2% mol, myrtenol 5% mol, a konwersja α -pinenu wyniosła 19% mol.

Dla czasu reakcji 24 h uzyskano następujące wartości selektywności głównych produktów: tlenek α -pinenu 0% mol, werbenol 3% mol, werbenon 22% mol, myrtenal 2% mol, myrtenol 6% mol, a konwersja α -pinenu wyniosła 55% mol.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania katalizatora tytanowo-silikatowego MtS-1, polegający na modyfikacji sposobu otrzymywania katalizatora TS-1 obejmującego następujące czynności: wprowadzenie wody dejonizowanej, bromku heksadecylotrimetyloamoniowego, wodorotlenku tetrapropylamoniowego, o-krzemianu tetraetylu do reaktora, mieszanie całości za pomocą mieszadła mechanicznego w temperaturze 40°C przez 5 godzin, a następnie dodanie wody dejonizowanej, wodorotlenku tetrapropylamoniowego, o-tytanianu tetrabutylu oraz alkoholu izopropylowego i mieszanie całości w temperaturze 40°C przez 24 godziny, poddanie otrzymanego żelu krystalizacji w temperaturze 170°C, odfiltrowanie katalizatora, przemycie i suszenie, na końcu kalcynowanie go przez 6 godzin, **znamienny tym**, że bromek heksadecylotrimetyloamoniowy dodaje się do żelu krystalizacyjnego przy stosunku molowym bromku heksadecylotrimetyloamoniowego do wodorotlenku tetrapropylamoniowego wynoszącym 1:3, proces krystalizacji prowadzi się przez 48 godzin, zaś po odfiltrowaniu katalizator przemywa się wodą dejonizowaną, suszy w temperaturze 100°C przez 24 godzin i poddaje kalcynacji w temperaturze 550°C, przy czym proces prowadzi się bez etapu aktywacji polegającego na przemywaniu roztworem octanu amonu w podwyższonej temperaturze oraz ponownej kalcynacji.
2. Zastosowanie katalizatora według zastrz. 1 do utleniania α -pinenu, **znamiennie tym**, że katalizator MTS-1 stosuje się w mieszaninie reakcyjnej w ilości 0,025–1,5% wagowych, proces prowadzi się w temperaturze 110–140°C, w czasie od 15 minut do 24 godzin, a do reaktora szklanego wprowadza się w pierwszej kolejności α -pinen, później katalizator, na samym końcu doprowadza się tlen przez bęłkotkę.

Rysunki

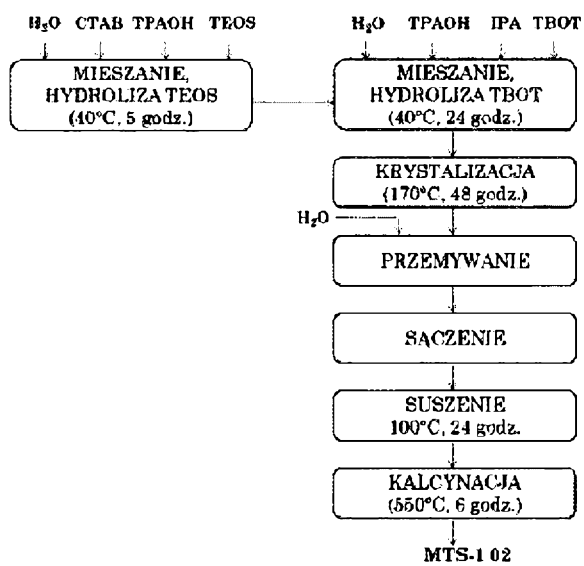


Fig.1

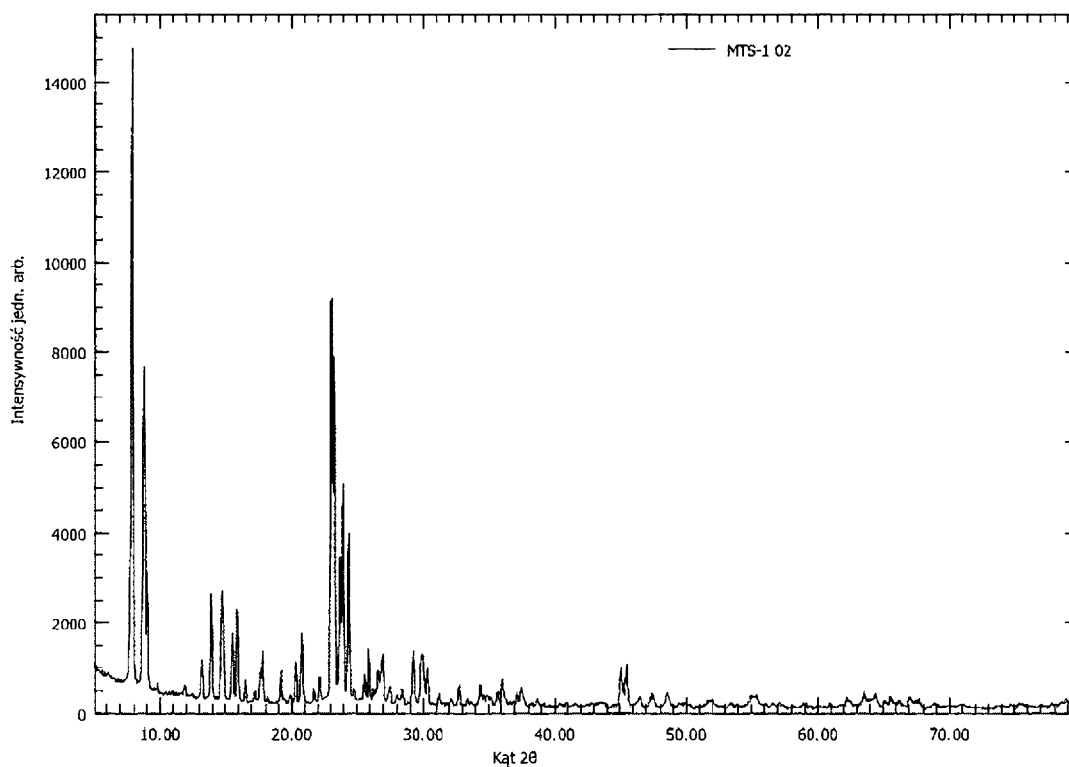


Fig.2