

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 244073 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **439588**

(22) Data zgłoszenia: **2021.11.22**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.05.29 BUP 22/2023**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.11.27 WUP 48/2023**

(51) MKP:

B01J 29/89 (2006.01)

C07B 33/00 (2006.01)

C07C 45/34 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**AGNIESZKA WRÓBLEWSKA, Szczecin, PL
JADWIGA GRZESZCZAK, Gwizdów, PL
MARCIN KUJBIDA, Gorzów Wielkopolski, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Monika Wielecka, Szczecin, PL

(54) Tytuł:

Sposób utleniania alfa-pinenu w obecności katalizatora tytanowo-silikatowego

PL 244073 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób utleniania alfa-pineny w obecności katalizatora tytanowo-silikatowego.

Alfa-pinen (związek należący do grupy monoterenów), który jest głównym składnikiem terpeny. Cena α -pinenu jest stosunkowo niska. Uważa się go za surowiec odnawialny o wielkim potencjale w produkcji leków, perfum i aromatów spożywczych.

W opisie patentowym PL 235283 ujawniono 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 in. 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.424690 opisano sposób utleniania alfa-pineny 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 60–140°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.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 powierzchnię 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 powierzchnię 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.

W zgłoszeniu patentowym P.435576 opisano sposób utleniania α -pinenu na zmodyfikowanym katalizatorze tytanowo-silikatowym MTS-1. Sposób otrzymywania tego katalizatora obejmował: 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 tetrapropyloamoniowego oraz bromku heksadecylotrimetyloamoniowego 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 tetrapropyloamoniowego 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, przemywanie 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 tetrapropyloamoniowego dodawano jeszcze bromek heksadecylotrimetyloamoniowy, przy czym stosunek molowy bromku heksadecylotrimetyloamoniowego do wodorotlenku tetrapropyloamoniowego wynosił 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. Podczas badań najwyższą selektywność tlenu alfa-pinenu uzyskano w temperaturze 120°C, po czasie 2 h i dla ilości katalizatora wynoszącej 0,25% wag., wynosiła ona 32 mol%. W tych warunkach selektywności głównych produktów ubocznych procesu wynosiły: werbenol 19 mol%, werbenon 12 mol%, karwon 1 mol%, myrtenal 2 mol% i myrtenol 4 mol%, a konwersja alfa-pinenu osiągnęła wartość 21 mol%. Natomiast najwyższą konwersję alfa-pinenu uzyskano w temperaturze 120°C, po czasie 24 h i dla ilości katalizatora wynoszącej 0,25% wag., wynosiła ona 62 mol%. W tych warunkach selektywność alfa-pinenu wyniosła 0 mol%, a selektywności głównych produktów ubocznych procesu wynosiły: werbenol 3 mol%, werbenon 29 mol%, karwon 0 mol%, myrtenal 2 mol% i myrtenol 4 mol%.

W zgłoszeniu patentowym P.437458 opisano sposób utleniania α -pinenu na zmodyfikowanym katalizatorze tytanowo-silikatowym TS-1. Sposób otrzymywania tego katalizatora obejmował: wprowadzenie wody dejonizowanej, bromku heksadecylotrimetyloamoniowego, wodorotlenku tetrapropyloamoniowego, o-krzemianu tetraetylu do reaktora, mieszanie całości za pomocą mieszadła mechanicznego w temperaturze 40°C przez 5 godzin, a następnie dodanie wody dejonizowanej, wodorotlenku tetrapropyloamoniowego, o-tytanianu tetrabutylu oraz alkoholu izopropylowego i mieszanie całości w temperaturze 40°C przez 24 godziny, poddanie otrzymanego żelu krystalizacji w temperaturze 170°C przez 48 godzin, odfiltrowanie katalizatora, przemycie i suszenie w temperaturze 100°C przez 24 godziny, na końcu kalcynowanie go przez 6 godzin w temperaturze 550°C. 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 alfa-pinenu. Proces utleniania prowadzono przy zawartości katalizatora MTS-1 0,025–1,5% wag., w temperaturze 110–140°C i w czasie od 15 minut do 24 godzin. Do reaktora szklanego wprowadzano w pierwszej kolejności alfa-pinen, później katalizator, na samym końcu doprowadzano tlen przez bełkotkę. Podczas badań najwyższą selektywność tlenu alfa-pinenu uzyskano w temperaturze 130°C, po czasie 2 h i dla ilości katalizatora wynoszącej 0,25% wag., wynosiła ona 31 mol%. W tych warunkach selektywności głównych produktów ubocznych procesu wynosiły: werbenol 19 mol%, werbenon 10 mol%, karwon 3 mol%, myrtenal 2 mol% i myrtenol 5 mol%, a konwersja alfa-pinenu osiągnęła wartość 19 mol%. Natomiast najwyższą konwersję alfa-pinenu uzyskano w temperaturze 130°C, po czasie 24 h i dla ilości katalizatora wynoszącej 0,25% wag., wynosiła ona 53 mol%. W tych warunkach selektywność alfa-pinenu wyniosła 0 mol%, a selektywności głównych produktów ubocznych procesu wynosiły: werbenol 3 mol%, werbenon 22 mol%, karwon 1 mol%, myrtenal 2 mol% i myrtenol 5 mol%.

Problemem technicznym do rozwiązania jest odpowiedni dobór katalizatora tytanowo-silikatowego w procesie utleniania alfa-pinenu, który pozwoliłby na zmniejszenie oporów w dyfuzji cząsteczek alfa-pinenu do porów katalizatora, w których znajdują się centra aktywne tytanu i na których zachodzi proces utleniania alfa-pinenu.

Sposób utleniania alfa-pinenu w obecności katalizatora tytanowo-silikatowego, według wynalazku, pod ciśnieniem atmosferycznym, z intensywnością mieszania 500 obr/minutę, w atmosferze tlenu, przy czym do reaktora szklanego wprowadza się w pierwszej kolejności α -pinen, później katalizator, a na samym końcu doprowadza się tlen przez bełkotkę stosując przepływ tlenu 40 ml/min, charakteryzuje się tym, że jako katalizator tytanowo-silikatowy stosuje się Ti-SBA-15 o zawartości tytanu wynoszącej 0,76% wagowych, w ilości 0,025–1,50% wagowych w mieszaninie reakcyjnej.

Korzystnie proces utleniania prowadzi się w temperaturze 80–130°C, w czasie od 1 godziny do 24 godzin.

Zaletą zaproponowanego sposobu izomeryzacji jest otrzymywanie w nim w odpowiednio dobranych warunkach (długi czas reakcji) wysokich konwersji alfa-pinenu sięgających 71% mol, w stosun-

kowo łagodnych warunkach: temperatura 120°C, ilość katalizatora 0,05% wag. i ciśnienie atmosferyczne. W procesie stosuje się reaktory szklane, które są tańsze niż reaktory wykonane np. ze stali nierdzewnej, nie wymagane jest tutaj użycie reaktorów ciśnieniowych. Inną, istotną korzyścią zastosowanej metody izomeryzacji alfa-pinenu, jest otrzymywanie w niej dużych ilości cennych produktów, takich jak: werbenol, werbenon, myrtenal, myrtenol, karwon, aldehyd kamfoleinowy, trans-pinokarweol, pinanediol i karweol (w zależności od warunków, w których prowadzony jest proces utleniania). Tlenek alfa-pinenu stanowi substrat w syntezie związków zapachowych, takich jak: aldehyd kamfoleinowy, trans-karweol oraz pinokarweol. Związek ten stanowi też cenny półprodukt dla przemysłu polimerowego. Aldehyd kamfoleinowy jest wykorzystywany w przemyśle spożywczym jako dodatek i polepszacz do żywności. Ponadto aldehyd kamfoleinowy jest ważnym produktem pośrednim w syntezie różnych związków zapachowych. Jako przykład można podać santalol – składnik olejku z drzewa sandałowego, ceniony składnik perfum. Tlenek alfa-pinenu, werbenol oraz werbenon stosowane są do produkcji substancji zapachowych, leków oraz sztucznych aromatów. Werbenon jest stosowany w przemyśle perfumeryjnym, farmaceutycznym oraz spożywczym jako dodatek do przypraw, herbat, perfum i leków ziołowych. Ponadto wykazuje on aktywność przeciwbakteryjną. Werbenon stanowi substrat w syntezie taksolu – leku stosowanego w leczeniu nowotworów. Jest on też składnikiem odpowiadającym za właściwości smakowe i zapachowe malin, truskawek, rozmarynu, mięty zielonej oraz kopru. Werbenol posiada wysoką aktywność przeciwnowotworową i może być stosowany w przemyśle farmaceutycznym. Związek ten jest obecny w napojach bezalkoholowych, w mięsie i w lodach, gdzie pełni rolę aromatu spożywczego. Zastosowanie katalizatora Ti-SBA-1, który należy do katalizatorów mezoporowatych, a jego średnica otworów wejściowych do porów wynosi 5,4 nm (10-krotnie większa średnica niż porów katalizatora TS-1), pozwala na uzyskanie mniejszych oporów w dyfuzji cząsteczek alfa-pinenu do porów katalizatora, w których znajdują się centra aktywne tytanu i na których zachodzi proces utleniania alfa-pinenu. Dzięki temu katalizator jest bardziej aktywny. Zastosowanie katalizatora Ti-SBA-15 pozwoliło na użycie znacznie mniejszych ilości katalizatora Ti-SBA-15 w badanym procesie w porównaniu do wcześniej stosowanych ilości katalizatora TS-1 (w najkorzystniejszych warunkach nastąpiło zmniejszenie ilości katalizatora z 0,25 do 0,05% wag.). Pozostałe, najkorzystniejsze parametry utleniania miały zbliżone wartości, tzn. temperatura i czas prowadzenia utleniania (120–130°C i czas 2–3 h). W najkorzystniejszych warunkach selektywność przemiany do tlenku alfa-pinenu osiągnęła wartość zbliżoną do wartości uzyskiwanej na katalizatorze TS-1 – około 30% mol, przy konwersji sięgającej 33 mol%. Zastosowanie 5-krotnie mniejszej ilości katalizatora Ti-SBA-15 niż TS-1 pozwala więc uzyskać podobną selektywność przemiany do tlenku alfa-pinenu i konwersję alfa-pinenu. Rozwiązanie to obniża znacząco koszty związane ze stosowaniem katalizatora Ti-SBA-15 (niższy koszt syntezy lub zakupu katalizatora tytanowo-silikatowego). Dodatkową zaletą stosowania katalizatora Ti-SBA-15 jest to, że jego synteza jest bardziej przyjazna dla środowiska naturalnego, gdyż do syntezy Ti-SBA-15 stosuje się w roli template kopolimer tlenku etylenu i tlenku propylenu, a nie związek amoniowy, tak jak w przypadku katalizatora TS-1. Kalcynacja TS-1, podczas której zachodzi rozkład związku amoniowego, powoduje emisję amin do atmosfery, co jest szkodliwe dla środowiska.

Sposób według wynalazku przedstawiono w przykładach wykonania.

Przykład 1

Katalizator Ti-SBA-15 otrzymano metodą hydrotermalną według przepisu F. Berube i in. J. Phys. Chem. C, 112 (37) (2008), pp. 14403–14411. Katalizator tak otrzymany zawierał 0,76% wag. tytanu.

18 g template (biodegradowalny, trójblokowy kopolimer tlenku etylenu i tlenku propylenu, Pluronic P123) rozpuszczono w temperaturze 35°C w mieszaninie 376 g wody i 10,5 HCl (37% roztwór wodny). Następnie, do tego roztworu szybko dodano mieszaninę 39,0 g TEOS i TiPOT (1,80 g dla Si:Ti = 30:1). Otrzymaną mieszaninę energicznie mieszano i utrzymywano w temperaturze 35°C przez 24 h, po czym otrzymany żel krystalizacyjny pozostawiono bez mieszania na kolejne 24 h w temperaturze 35°C. Powstały katalizator filtrowano, przemywano wodą dejonizowaną, a następnie suszono w temperaturze 100°C przez 24 h. Na koniec otrzymany materiał kalcynowano przez 5 h w temperaturze 550°C. W ten sposób otrzymano materiał Ti-SBA-15 w postaci białego proszku. Badania wykonane metodą XRF pokazały, że otrzymany katalizator MTS-1 zawierał: 0,76% wag. tytanu.

Przykład 2

Katalizator Ti-SBA-15 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 grzejącą oraz sterownik temperatury ($\pm 1^\circ\text{C}$), a także bełkotkę szklaną do podawania tlenu. Do reaktora wprowadzano 9,814 g α -pinenu (98% Aldrich) oraz 0,056 g katalizatora Ti-SBA-15, którego zawartość w mieszaninie reakcyjnej wynosiła 0,5% wag. Reakcję prowadzono w temperaturze 80°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 5% mol, werbenol 7% mol, werbenon 14% mol, myrtenal 2% mol, myrtenol 2% mol, a konwersja α -pinenu wyniosła 3% mol.

Przykład 3

Katalizator Ti-SBA-15 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 grzejącą oraz sterownik temperatury ($\pm 1^\circ\text{C}$), a także bełkotkę szklaną do podawania tlenu. Do reaktora wprowadzano 9,818 g α -pinenu (98% Aldrich) oraz 0,057 g katalizatora Ti-SBA-15, którego zawartość w mieszaninie reakcyjnej wynosiła 0,5% wag. Reakcję prowadzono w temperaturze 130°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 19% mol, werbenol 17% mol, werbenon 10% mol, myrtenal 2% mol, myrtenol 4% mol, a konwersja α -pinenu wyniosła 13% mol.

Przykład 4

Katalizator Ti-SBA-15 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 grzejącą oraz sterownik temperatury ($\pm 1^\circ\text{C}$), a także bełkotkę szklaną do podawania tlenu. Do reaktora wprowadzano 9,814 g α -pinenu (98% Aldrich) oraz 0,0027 g katalizatora Ti-SBA-15, którego zawartość w mieszaninie reakcyjnej wynosiła 0,025% wag. Reakcję prowadzono w temperaturze 120°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 32% mol, werbenol 17% mol, werbenon 11% mol, myrtenal 2% mol, myrtenol 3% mol, a konwersja α -pinenu wyniosła 22% mol.

Przykład 5

Katalizator Ti-SBA-15 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 9,920 g α -pinenu (98% Aldrich) oraz 0,1590 g katalizatora Ti-SBA-15, którego zawartość w mieszaninie reakcyjnej wynosiła 1,5% wag. Reakcję prowadzono w temperaturze 120°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 12% mol, werbenol 14% mol, werbenon 9% mol, myrtenal 2% mol, myrtenol 3% mol, a konwersja α -pinenu wyniosła 14% mol.

Przykład 6

Katalizator Ti-SBA-15 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 19,606 g α -pinenu (98% Aldrich) oraz 0,0137 g katalizatora Ti-SBA-15, którego zawartość w mieszaninie reakcyjnej wynosiła 0,05% wag. Reakcję prowadzono w temperaturze 120°C, w czasie od 1 h do 24 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 dla czasu reakcji wynoszącego 1 h uzyskano następujące wartości selektywności głównych produktów: tlenek α -pinenu 28% mol, werbenol 17% mol, werbenon 12% mol, myrtenal 2% mol, myrtenol 5% mol, a konwersja α -pinenu wyniosła 14% mol.

W badanych warunkach dla czasu reakcji wynoszącego 24 h uzyskano następujące wartości selektywności głównych produktów: tlenek α -pinenu 0% mol, werbenol 3% mol, werbenon 38% mol, myrtenal 2% mol, myrtenol 3% mol, a konwersja α -pinenu wyniosła 71% mol.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób utleniania alfa-pinenu w obecności katalizatora tytanowo-silikatowego, pod ciśnieniem atmosferycznym, z intensywnością mieszania 500 obr/minutę, w atmosferze tlenu, przy czym do reaktora szklanego wprowadza się w pierwszej kolejności α -pinen, później katalizator, a na samym końcu doprowadza się tlen przez bełkotkę stosując przepływ tlenu 40 ml/min, **znamienny tym**, że jako katalizator tytanowo-silikatowy stosuje się Ti-SBA-15 o zawartości tytanu 0,76% wagowych, w ilości 0,025–1,50% wagowych w mieszaninie reakcyjnej.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces utleniania prowadzi się w temperaturze 80–130°C, w czasie od 1 godziny do 24 godzin.