

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **235721**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **420101**

(22) Data zgłoszenia: **03.01.2017**

(51) Int.Cl.

C07D 301/12 (2006.01)

C07D 303/04 (2006.01)

B01J 21/18 (2006.01)

(54)

Sposób utleniania limonenu

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

16.07.2018 BUP 15/18

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

05.10.2020 WUP 15/20

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(y) wynalazku:

**AGNIESZKA WRÓBLEWSKA, Szczecin, PL
BEATA MICHALKIEWICZ, Szczecin, PL
JAROSŁAW SERAFIN, Szczecin, PL
JACEK MŁODZIK, Borowo, PL
ALICJA GAWARECKA, Stargard, PL
PIOTR MIĄDLICKI, Szczecin, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Renata Zawadzka

PL 235721 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób utleniania limonenu za pomocą 60% roztworu wodnego nadtlenu wodoru, w obecności jako katalizatora węgla aktywnego otrzymanego z pulpy pomarańczowej, która jest odpadem po destylacji skórek pomarańczowych, w wyniku której otrzymuje się limonen.

W wyniku utleniania limonenu na katalizatorach z węgla aktywnego otrzymanego z pulpy pomarańczowej można otrzymać jako produkt główny alkohol perillowy, bardzo cenny związek dla przemysłu perfumeryjnego i kosmetycznego. Szczególną uwagę zwracają zastosowania tego związku w medycynie do leczenia nowotworów: piersi, prostaty, płuc, szyi, głowy czy jelita grubego. Do tej pory związek ten był otrzymywany do zastosowań medycznych z udziałem wybranych bakterii. Proponowany sposób pozwala poprzez łagodne utlenianie limonenu otrzymać ten bardzo cenny związek.

Drugim, szczególnie cennym alkoholem otrzymywanym w opisywanym procesie jest karweol. Również w przypadku tego związku szczególną uwagę zwraca jego aktywność farmakologiczna. Może on być stosowany w leczeniu nowotworów, np. piersi. Stwierdzono, że karweol reguluje przepływ przez błony komórkowe, co wpływa na przykład na procesy kurczenia się mięśni, transkrypcji, rozwoju komórkowego, czy uwalniania hormonów. Dlatego związek ten może być stosowany w lekach o działaniu przeciwzapalnym, przeciwutleniającym i przeciwbólowym. Ponadto karweol wykazuje również aktywność przeciwgrzybiczą, niszczy też niektóre gatunki drożdży.

Z literatury znane są katalizatory zawierające materiały węglowe stosowane w utlenianiu limonenu. W publikacji P. Oliveira i współpracowników w czasopiśmie *Catalysis Today* 102–103 (2005) 67–77 przedstawiono utlenianie limonenu przy zastosowaniu katalizatora otrzymanego z komercyjnego węgla aktywnego NORIT GAC 1240 PLUS i organicznych związków kobaltu. Jako utleniacz w tych badaniach stosowano wodoronadtlenek t-butylu. Reakcje prowadzono w reaktorze okresowym, w temperaturze 60°C pod ciśnieniem atmosferycznym, stosując mieszanie magnetyczne i nadmiar utleniacza (8-krotny w stosunku do limonenu). Utleniaczem w procesie był 70% roztwór wodoronadtlenku t-butylu w wodzie, a rozpuszczalnikiem mieszanina t-butanolu i acetonu w stosunku molowym 1:9. Produktami procesu były głównie: polimer 1,2-epoksyliimonenu, karwon i karweol.

A. Mavrogiorgou ze współpracownikami w czasopiśmie *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 393 (2014) 8–17 opisał katalizator, w którym fazę aktywną stanowiły kompleksy manganu z zasadami Schiffa osadzone na węglu aktywnym. Jako utleniacz w tych badaniach stosowano H₂O₂. Stosunek molowy katalizator : nadtlenu wodoru : CH₃COONH₄ : limonen = 1:2000:1000:1000. Reakcje prowadzono w temperaturze 20°C. W wyniku utleniania limonenu otrzymywano: 1,2-epoksyliimonen, 8,9-epoksyliimonen, karweol i karwon, przy czym głównym produktem był 1,2-epoksyliimonen.

E. Herrero ze współpracownikami w czasopiśmie *Molecules* 5, 2000, 336–337 zaproponował materiał składający się z heteropolikwasów zawierających molibden oraz węgiel, jako katalizator do utleniania limonenu za pomocą H₂O₂. Reakcję utleniania prowadzono w reaktorze szklanym, stosując intensywne mieszanie i w temperaturze 70°C. Stosunek molowy limonen/H₂O₂ wynosił 4, stosowano naważkę 100 mg katalizatora i acetonitryl jako rozpuszczalnik. Produktami takiego procesu były 1,2-epoksyliimonen, karwon i diol 1,2-epoksyliimonenu.

Z polskiego zgłoszenia patentowego P.409677 znany jest sposób otrzymywania 1,2-tlenku limonenu i alkoholu perillowego w wyniku epoksydacji limonenu za pomocą 60% nadtlenu wodoru lub 6 M roztworu wodoronadtlenku t-butylu w dekanie jako utleniaczy na nanoporowatym materiale węglowym otrzymanym z melasy, w którym jako faza aktywna zostało zastosowane żelazo. Nanoporowaty kompozytowy materiał węglowy otrzymany z melasy zawierał żelazo w ilości od 0,01–50% masowych. Proces prowadzono w temperaturze 70°C, w czasie od 0,5 h do 48 h, w obecności metanolu jako rozpuszczalnika o stężeniu w mieszaninie reakcyjnej wynoszącym 90–95% wagowych, stosując katalizator w ilości 0,5–2,45% wagowych w mieszaninie reakcyjnej, przy czym stosunek molowy limonen : utleniacz = 1:2, a substraty wprowadzano do reaktora w następującej kolejności: katalizator, limonen, metanol i na końcu roztwór utleniacza.

Z polskiego zgłoszenia patentowego P.412605 znany jest sposób otrzymywania karweolu, karwonu i alkoholu perillowego w temperaturze 70°C, w wyniku epoksydacji limonenu za pomocą 60% nadtlenu wodoru lub roztworu wodoronadtlenku t-butylu o stężeniu 6 mol/dm³ na nanoporowatym materiale węglowym otrzymanym z melasy.

W zgłoszeniu P. 412905 przedstawiono sposób utleniania limonenu na węglach aktywnych otrzymanych w wyniku aktywacji węgla kamiennego kwasem siarkowym, stosowanych jako katalizator. Takie węgle aktywne charakteryzują się obecnością grup sulfonowych na powierzchni, które sprzy-

jają utlenianiu limonenu. W temperaturze 60–70°C, przy użyciu nadtlenu wodoru lub wodoronadtlenku t-butylu jako utleniaczy otrzymano 1,2-epoksyimonen, diol 1,2-epoksyimonen, alkoholu perillowy, karwon i karweol.

Z polskiego zgłoszenia patentowego P 411146 znany jest sposób epoksydacji limonenu w temperaturze 70°C, za pomocą nadtlenu wodoru lub wodoronadtlenku t-butylu jako utleniaczy z wykorzystaniem katalizatorów opartych na komercyjnych węglach aktywnych: WGEuro, WG12, FP-V i CWZ-22, w których jako faza aktywna zostało zastosowane żelazo. W opisanym zgłoszeniu jako główny produkt otrzymywano alkohol perillowy (w odróżnieniu od zgłoszeń patentowych P 409677, P 412605, gdzie związek ten był tylko jednym z wielu produktów). Zawartość żelaza w katalizatorze wahała się w granicach od 0,01–45% masowych.

Z polskiego zgłoszenia patentowego P 414162 znany jest sposób utleniania limonenu na komercyjnych węglach aktywnych EuroPh, WG12, FP-V i CWZ-2. W wyniku reakcji utleniania limonenu w temperaturze 60–70°C za pomocą nadtlenu wodoru lub wodoronadtlenku t-butylu otrzymywano 1,2-epoksyimonen, diol 1,2-epoksyimonenu, alkohol perillowy, karwon i karweol w zależności od użytego utleniacza i katalizatora.

Z polskiego zgłoszenia patentowego P 416144 znany jest sposób utleniania limonenu na komercyjnych węglach aktywnych modyfikowanych plazmą. Utlenianie limonenu prowadzono w temperaturze 60–80°C za pomocą nadtlenu wodoru lub wodoronadtlenku t-butylu. Stosując takie katalizatory można otrzymać dwukrotnie wyższą selektywność przemiany do karweolu i alkoholu perillowego w stosunku do niemodyfikowanego EuroPh oraz zahamować tworzenie się diolu 1,2-epoksyimonenu i karwonu.

Z polskiego zgłoszenia patentowego P. 416376 znany jest sposób otrzymywania mikro- i mezoporowatych materiałów węglowych, polegający na mieszanii suchej pulpy pomarańczowej (odpadu po oddestylowaniu limonenu) z krzemionką w roli matrycy, suszeniu materiału i jego karbonizacji, usunięciu matrycy krzemowej, płukaniu i suszeniu otrzymanego materiału, przy czym pulpę pomarańczową miesza się z krzemionką w stosunku masowym od 0,1 do 25. Karbonizację prowadzi się w temperaturze 400–1000°C. Proces prowadzi się bez obecności aktywatora lub w jego obecności w postaci KOH lub NaOH.

Z polskiego zgłoszenia patentowego P.416571 znany jest sposób utleniania limonenu, za pomocą 60% roztworu wodnego nadtlenu wodoru lub 6 M roztworu wodoronadtlenku t-butylu w dekanie i metanolu jako rozpuszczalnika, w obecności jako katalizatora mikro- i mezoporowatych materiałów węglowych impregnowanych żelazem o zawartości żelaza w ilości 0,1–10% masowych. Utlenianie prowadzi się w temperaturach 100–140°C, w czasie od 6 h do 24 h, przy czym w mieszaninie reakcyjnej metanol stosuje się w stężeniu wynoszącym 63–69% wagowych.

Nieoczekiwanie okazało się, że do utleniania limonenu jako katalizator można wykorzystać mikro- i mezoporowate materiały węglowe, które produkuje się z pulpy pomarańczowej – odpadu z produkcji limonenu. Stwierdzono, że nie jest konieczne stosowanie żelaza jako fazy aktywnej. Jest to bardzo korzystne rozwiązanie, gdyż koszt takiego katalizatora będzie znacznie niższy, a pulpa, która do tej pory stanowiła odpad staje się surowcem do produkcji katalizatora umożliwiającego konwersję limonenu do alkoholu perillowego i karweolu, cennych związków dla przemysłu farmaceutycznego, kosmetycznego i perfumeryjnego.

Sposób utleniania limonenu, według wynalazku, za pomocą 60% roztworu wodnego nadtlenu wodoru, w obecności katalizatora i metanolu jako rozpuszczalnika, charakteryzuje się tym, że jako katalizator stosuje się porowaty materiał węglowy w ilości 4% wagowych w mieszaninie reakcyjnej, otrzymany z suchej pulpy pomarańczowej uzyskanej po wydestylowaniu limonenu, do której dodaje się wodę do pierwszego zwilżenia i miesza się z krzemionką w stosunku masowym od 0,1 do 25. Następnie materiał suszy się, poddaje karbonizacji, usuwa się matrycę krzemową i płucze się wodą. Utlenianie limonenu prowadzi się w temperaturze 80–120°C, w czasie 6 godzin, przy stosunku moliowym limonenu : utleniacz = 1:2, zaś metanol w mieszaninie reakcyjnej stosuje się w stężeniu wynoszącym 70% wagowych.

W procesie otrzymywania katalizatora karbonizację prowadzi się w temperaturze 400–1000°C. Korzystnie do pulpy pomarańczowej przed dodaniem krzemionki dodaje się aktywator w postaci KOH lub NaOH, w stosunku masowym do suchej pulpy pomarańczowej od 0,2 do 2. Matrycę usuwa się stosując 7% masowych kwas fluorowodorowy, następnie materiał płucze się wodą do uzyskania odczynu obojętnego. Utlenianie limonenu prowadzi się pod ciśnieniem autogenicznym w autoklawie wyposażonym we wkładkę teflonową. Surowce w procesie utleniania wprowadza się w następującej

kolejności: katalizator, metanol, limonen i na końcu utleniacz. Podczas utleniania stosuje się intensywność mieszania wynoszącą 500 obrotów/minutę.

Zaletą proponowanego sposobu utleniania jest zastosowanie w nim otrzymywanego z odpadów katalizatora. Stosując temperaturę 80°C można otrzymać z wysoką selektywnością alkohol perillowy i karweol. Obydwa te związki mają szerokie zastosowania: w medycynie, w przemyśle perfumeryjnym (przygotowywanie kompozycji zapachowych) i kosmetycznym. Zastosowana metoda utleniania z wykorzystaniem autoklawu jest bezpieczniejsza niż z użyciem reaktora szklanego.

Sposób według wynalazku przedstawiono w przykładach wykonania.

Przykład I

Porowaty materiał węglowy, który zastosowano jako katalizator do utleniania limonenu otrzymano w następujący sposób. Do suchej pulpy pomarańczowej uzyskanej po wydestylowaniu limonenu z rozdrobnionych skórek pomarańczowych dodano wodę do tak zwanego pierwszego zwilżenia zmieszano z matrycą krzemionkową w postaci cząstek o średnicy 7 nm (Aerosil 300) w stosunku masowym pulpa : krzemionka 1:0,1. Materiał suszono w temperaturze 80°C przez 2 godziny, następnie w 160°C przez okres 16 godzin. Karbonizację prowadzono w temperaturze 750°C. Matrycę krzemową usuwano stosując kąpiel w roztworze zawierającym 7% masowych kwasu fluorowodorowego przez 24 h. Kwas wypłukano wodą destylowaną do uzyskania obojętnego odczynu przesącza. Materiał suszono w temperaturze 200°C przez około 12 h. W wyniku analizy SEM i XRD stwierdzono otrzymanie porowatego materiału węglowego. Powierzchnia właściwa wyznaczona na podstawie wielopunktowej metody BET wyniosła 250 m²/g.

Do autoklawu wyposażonego we wkładkę teflonową i mieszadło magnetyczne wprowadzano substraty w następującej kolejności: 0,127 g katalizatora, 0,522 g limonenu, 2,139 g metanolu i na końcu utleniacz to jest 60% roztwór wodny nadtlenu wodoru w ilości 0,658 g. Później autoklaw zamykano szczelnie i podgrzewano do temperatury 80°C. Ogrzewanie prowadzono przez 6 h przy intensywności mieszania wynoszącej 500 obrotów/minutę. Po zakończeniu procesu pobierano próbki do analiz chromatograficznych, a także do jodometrycznego oznaczania nieprzereagowanego nadtlenu wodoru. Stosunek molowy limonenu do nadtlenu wodoru 1:2, stężenie metanolu 70% wag., a ilość katalizatora 4% wag. Po czasie reakcji wynoszącym 6 h selektywności produktów przyjmowały następujące wartości: selektywność 1,2-epoksyimonenu 6% mol, selektywność diolu 1,2-epoksyimonenu 17% mol, selektywność karwonu 13% mol, selektywność karweolu 17% mol, a selektywność alkoholu perillowego 47% mol. Konwersja limonenu wynosiła 4% mol, a konwersja nadtlenu wodoru wynosiła 33 mol.

Przykład II

Porowaty materiał węglowy, który zastosowano jako katalizator do utleniania limonenu otrzymano jak w przykładzie pierwszym, z tym, że do suchej pulpy pomarańczowej dodano wody do tzw. „pierwszego zwilżenia” czy „początkowej wilgotności” oraz suchy, zmielony NaOH, a następnie zmieszano z matrycą krzemionkową w stosunku masowym pulpa pomarańczowa : kulki krzemowe : NaOH równym 1:0,1:1, a temperatura karbonizacji wynosiła 550°C. W wyniku analizy SEM i XRD stwierdzono otrzymanie porowatego materiału węglowego. Powierzchnia właściwa wyznaczona na podstawie wielopunktowej metody BET wyniosła 202 m²/g.

Do autoklawu wyposażonego we wkładkę teflonową i mieszadło magnetyczne wprowadzano substraty w następującej kolejności: 0,123 g katalizatora, 0,503 g limonenu, 2,172 g metanolu i na końcu utleniacz tzn. 60% roztwór wodny nadtlenu wodoru w ilości 0,599 g. Później autoklaw zamykano szczelnie i podgrzewano do temperatury 100°C. Ogrzewanie prowadzono przez 6 h przy intensywności mieszania wynoszącej 500 obrotów/minutę. Po zakończeniu procesu pobierano próbki do analiz chromatograficznych, a także do jodometrycznego oznaczania nieprzereagowanego nadtlenu wodoru. Stosunek molowy limonenu do nadtlenu wodoru 1:2, stężenie metanolu 70% wag., a ilość katalizatora 4% wag. Po czasie reakcji wynoszącym 6 h selektywności produktów przyjmowały następujące wartości: selektywność 1,2-epoksyimonenu 4% mol, selektywność diolu 1,2-epoksyimonenu 20% mol, selektywność karwonu 11% mol, selektywność karweolu 13% mol, a selektywność alkoholu perillowego 53% mol. Konwersja limonenu wynosiła 16% mol, a konwersja nadtlenu wodoru wynosiła 25 mol.

Przykład III

Porowaty materiał węglowy, który zastosowano jako katalizator do utleniania limonenu otrzymano jak w przykładzie pierwszym, z tym, że do suchej pulpy pomarańczowej dodano wody do tzw. „pierwszego zwilżenia” czy „początkowej wilgotności” oraz suchy, zmielony KOH, a następnie zmieszano z matrycą krzemionkową. Stosunek masowy pulpa pomarańczowa : krzemionka : KOH wynosi 1:0,1:1, zaś temperatura karbonizacji wynosiła 750°C.

W wyniku analizy SEM i XRD stwierdzono otrzymanie porowatego materiału węglowego. Powierzchnia właściwa wyznaczona na podstawie wielopunktowej metody BET wyniosła 2002 m²/g.

Do autoklawu wyposażonego we wkładkę teflonową i mieszadło magnetyczne wprowadzano substraty w następującej kolejności: 0,129 g katalizatora, 0,500 g limonenu, 2,724 g metanolu i na końcu utleniacz tzn. 60% roztwór wodny nadtlenu wodoru w ilości 0,672 g. Później autoklaw zamykano szczelnie i podgrzewano do temperatury 120°C. Ogrzewanie prowadzono przez 6 h przy intensywności mieszania wynoszącej 500 obrotów/minutę. Po zakończeniu procesu pobierano próbki do analiz chromatograficznych, a także do jodometrycznego oznaczania nieprzereagowanego nadtlenu wodoru. Stosunek molowy limonenu do nadtlenu wodoru 1:2, stężenie metanolu 70% wag., a ilość katalizatora 4% wag. Po czasie reakcji wynoszącym 6 h selektywności produktów przyjmowały następujące wartości: selektywność 1,2-epoksyimonenu 3% mol, selektywność diolu 1,2-epoksyimonenu 22% mol, selektywność karwonu 8% mol, selektywność karweolu 8% mol, a selektywność alkoholu perillowego 59% mol. Konwersja limonenu wynosiła 27% mol, a konwersja nadtlenu wodoru wynosiła 84 mol.

Przykład IV

Katalizator otrzymywano podobnie jak w przykładzie II z tą różnicą, że stosunek masowy pulpa pomarańczowa : kulki krzemowe : NaOH był równy 1:0,1:0,2, a temperatura karbonizacji wynosiła 400°C. W wyniku analizy SEM i XRD stwierdzono otrzymanie porowatego materiału węglowego. Powierzchnia właściwa wyznaczona na podstawie wielopunktowej metody BET wyniosła 120 m²/g.

Do autoklawu wyposażonego we wkładkę teflonową i mieszadło magnetyczne wprowadzano substraty w następującej kolejności: 0,126 g katalizatora, 0,502 g limonenu, 2,720 g metanolu i na końcu utleniacz tzn. 60% roztwór wodny nadtlenu wodoru w ilości 0,676 g. Później autoklaw zamykano szczelnie i podgrzewano do temperatury 120°C. Ogrzewanie prowadzono przez 6 h przy intensywności mieszania wynoszącej 500 obrotów/minutę. Po zakończeniu procesu pobierano próbki do analiz chromatograficznych, a także do jodometrycznego oznaczania nieprzereagowanego nadtlenu wodoru. Stosunek molowy limonenu do nadtlenu wodoru 1:2, stężenie metanolu 70% wag., a ilość katalizatora 4% wag. Po czasie reakcji wynoszącym 6 h selektywności produktów przyjmowały następujące wartości: selektywność 1,2-epoksyimonenu 10% mol, selektywność diolu 1,2-epoksyimonenu 18% mol, selektywność karwonu 6% mol, selektywność karweolu 6% mol, a selektywność alkoholu perillowego 60% mol. Konwersja limonenu wynosiła 2% mol, a konwersja nadtlenu wodoru wynosiła 10 mol.

Przykład V

Katalizator otrzymywano podobnie jak w przykładzie III z tą różnicą, że stosunek masowy pulpa pomarańczowa : kulki krzemowe : KOH był równy 1:0,1:2, a temperatura karbonizacji wynosiła 1000°C. W wyniku analizy SEM i XRD stwierdzono otrzymanie porowatego materiału węglowego. Powierzchnia właściwa wyznaczona na podstawie wielopunktowej metody BET wyniosła 90 m²/g.

Do autoklawu wyposażonego we wkładkę teflonową i mieszadło magnetyczne wprowadzano substraty w następującej kolejności: 0,122 g katalizatora, 0,501 g limonenu, 2,728 g metanolu i na końcu utleniacz tzn. 60% roztwór wodny nadtlenu wodoru w ilości 0,673 g. Później autoklaw zamykano szczelnie i podgrzewano do temperatury 100°C. Ogrzewanie prowadzono przez 6 h przy intensywności mieszania wynoszącej 500 obrotów/minutę. Po zakończeniu procesu pobierano próbki do analiz chromatograficznych, a także do jodometrycznego oznaczania nieprzereagowanego nadtlenu wodoru. Stosunek molowy limonenu do nadtlenu wodoru 1:2, stężenie metanolu 70% wag., a ilość katalizatora 4% wag. Po czasie reakcji wynoszącym 6 h selektywności produktów przyjmowały następujące wartości: selektywność 1,2-epoksyimonenu 9% mol, selektywność diolu 1,2-epoksyimonenu 20% mol, selektywność karwonu 7% mol, selektywność karweolu 6% mol, a selektywność alkoholu perillowego 58% mol. Konwersja limonenu wynosiła 1% mol, a konwersja nadtlenu wodoru wynosiła 12 mol.

Przykład VI

Postępowano podobnie jak w przykładzie III z tą różnicą, że stosunek masowy pulpa pomarańczowa : kulki krzemowe : KOH był równy 1:0,1:1,5, a temperatura karbonizacji wynosiła 650°C. W wyniku analizy SEM i XRD stwierdzono otrzymanie porowatego materiału węglowego. Powierzchnia właściwa wyznaczona na podstawie wielopunktowej metody BET wyniosła 90 m²/g. W wyniku analizy SEM i XRD stwierdzono otrzymanie porowatego materiału węglowego. Powierzchnia właściwa wyznaczona na podstawie wielopunktowej metody BET wyniosła 290 m²/g.

Do autoklawu wyposażonego we wkładkę teflonową i mieszadło magnetyczne wprowadzano substraty w następującej kolejności: 0,132 g katalizatora, 0,504 g limonenu, 2,722 g metanolu i na końcu utleniacz tzn. 60% roztwór wodny nadtlenu wodoru w ilości 0,678 g. Później autoklaw zamykano szczelnie i podgrzewano do temperatury 120°C. Ogrzewanie prowadzono przez 6 h przy intensywności mieszania wynoszącej 500 obrotów/minutę. Po zakończeniu procesu pobierano próbki do analiz chromatograficznych, a także do jodometrycznego oznaczania nieprzereagowanego nadtlenu wodoru. Stosunek molowy limonenu do nadtlenu wodoru 1:2, stężenie metanolu 70% wag., a ilość katalizatora 4% wag. Po czasie reakcji wynoszącym 6 h selektywności produktów przyjmowały następujące wartości: selektywność 1,2-epoksyliimonenu 5% mol, selektywność diolu 1,2-epoksyliimonenu 23% mol, selektywność karwonu 7% mol, selektywność karweolu 8% mol, a selektywność alkoholu perillowego 57% mol. Konwersja limonenu wynosiła 33% mol, a konwersja nadtlenu wodoru wynosiła 87% mol.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób utleniania limonenu za pomocą 60% roztworu wodnego nadtlenu wodoru, w obecności katalizatora i metanolu jako rozpuszczalnika, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się porowaty materiał węglowy w ilości 4% wagowych w mieszaninie reakcyjnej, otrzymany z suchej pulpy pomarańczowej uzyskanej po wydestylowaniu limonenu, do której dodaje się wodę do pierwszego zwilżenia i miesza się z krzemionką w stosunku masowym od 0,1 do 25, następnie materiał suszy się, poddaje karbonizacji, usuwa się matrycę krzemową i płucze się wodą, przy czym utlenianie limonenu prowadzi się w temperaturze 80–120°C, w czasie 6 godzin, przy stosunku molowym limonen : utleniacz = 1:2, zaś metanol w mieszaninie reakcyjnej stosuje się w stężeniu wynoszącym 70% wagowych.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że karbonizację prowadzi się w temperaturze 400–1000°C.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do pulpy pomarańczowej przed dodaniem krzemionki dodaje się aktywator w postaci KOH lub NaOH, w stosunku masowym do suchej pulpy pomarańczowej od 0,2 do 2.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że matrycę usuwa się stosując 7% masowych kwas fluorowodorowy, następnie materiał płucze się wodą do uzyskania odczynu obojętnego.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że utlenianie prowadzi się pod ciśnieniem autogenicznym w autoklawie wyposażonym we wkładkę teflonową.
6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że surowce w procesie utleniania wprowadza się w następującej kolejności: katalizator, metanol, limonen i na końcu utleniacz.
7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że podczas utleniania stosuje się intensywność mieszania wynoszącą 500 obrotów/minutę.