

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 245167 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **437307**

(22) Data zgłoszenia: **2021.03.15**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2022.09.19 BUP 38/2022**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.05.27 WUP 22/2024**

(51) MKP:

C07D 301/12 (2006.01)

B01J 21/06 (2006.01)

-
- (73) Uprawniony z patentu:
**ZACHODNIOPOMORSKI UNIWERSYTET
TECHNOLOGICZNY W SZCZECINIE,
Szczecin, PL**
- (72) Twórca(-y) wynalazku:
**AGNIESZKA WRÓBLEWSKA, Szczecin, PL
MARCIN KUJBIDA, Gorzów Wielkopolski, PL
GRZEGORZ LEWANDOWSKI, Dobra, PL**
- (74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Justyna Zatorska, Szczecin, PL
-

(54) Tytuł:

Sposób epoksydacji 1,5,9-cyklododekatrienu w fazie ciekłej

PL 245167 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób epoksydacji 1,5,9-cyklododekatrienu (CDT) w fazie ciekłej, nadtlaniem wodoru, w obecności katalizatora Ti-MCM-41 i rozpuszczalnika. Jako główny produkt procesu epoksydacji otrzymuje się 1,2-epoksy-5,9-cyklododekadien (ECDD).

ECDD może zostać wykorzystany w produkcji usieciowanych polimerów, stosowanych w produkcji baterii, kondensatorów, usieciowanych gum akrylowych, powłok antystatycznych oraz powłok antybakteryjnych. ECDD znajduje również zastosowanie w produkcji takich monomerów, jak: laurolaktam i kwas dekanodikarboksylowy (sebacynowy). Jednym z ciekawszych obszarów możliwych zastosowań ECDD jest również przemysł perfumeryjny, gdyż ECDD może być wykorzystany jako składnik perfum o ziemistym i piżmowym zapachu. Gdy w związku tym przeprowadzi się izomeryzację grupy epoksydowej do ketonowej, to otrzymuje się 4,8-cyklododekadienon, który jest również składnikiem perfum o zapachu drzewno-piżmowym.

Lin i wsp. (Titanosilicate beads with hierarchical porosity: synthesis and application as epoxidation Catalysts. Chem. Eur. J. 16 (2010) 13509–13518) przeprowadzili reakcję epoksydowania CDT na katalizatorze tytanowo silikatowym, otrzymanym z zastosowaniem w roli templaty żywicy jonowymiennej Amberlite IRA-900 (jest to silnie zasadowa żywica z grupami benzylotrialkiloamoniowymi). W tej metodzie syntezy katalizatora najpierw przygotowano tytanowy silikat o cząstkach w kształcie kuleczek przez zmieszanie w temperaturze pokojowej 2,5 ml wodnego roztworu wodorotlenku tetrapropylamoniowego (TPAOH, 40%) z 7,5 ml wody, 0,2 g izopropanolanu tytanu i 5 ml o-krzemianem tetraetylu. Następnie powstałą mieszaninę przeniesiono do autoklawu, w którym prowadzono jej ogrzewanie w temperaturze 140°C przez 3 h. Później do roztworu tytanowego silikatu dodano kulki żywicy Amberlite IRA-900 przy zachowaniu stosunku wagowego roztwór/żywica 15:1. Tak otrzymaną mieszaninę mieszano w temperaturze pokojowej przez 24 godziny, a następnie przeniesiono do autoklawu i ogrzewano ją w autoklawie w temperaturze 60°C przez 24 godziny. Po krystalizacji w autoklawie kuleczki produktu przemywano kilka razy wodą, a następnie suszono w temperaturze 60°C. Kuleczki żywicy użyte w roli templatów i inne organiczne związki zostały usunięte przez kalcynację w temperaturze 550°C przez 6 h, co pozwoliło uzyskać porowaty tytanowy silikat opisany jako TiSil-HPB-60. Tak zmodyfikowany katalizator charakteryzował się obecnością makroporów o średnicy ok. 40–50 nm, które powstały dzięki zastosowaniu żywicy Amberlite IRA-900. Obecność tak dużych porów umożliwia epoksydowanie olefin charakteryzujących się dużą wielkością cząsteczki, takich jak, np. CDT. Reakcję prowadzono w zakapslowanej szklanej fiolce i przy zastosowaniu mieszania magnetycznego 500 rpm. Podczas badań stosunek molowy CDT/H₂O₂ wynosił 2:1, przy czym stosowano 50% roztwór wodny nadtlenu wodoru, temperatura reakcji wynosiła 60°C, czas reakcji 5 h, a jako rozpuszczalnik zastosowano acetonitryl. Podczas badań uzyskano konwersję CDT sięgającą 11,3% mol, a selektywność przemiany do ECDD wyniosła 95,6% mol.

Zhang i wsp. (Synthesis of bimodal mesoporous titanosilicate beads and their application as green epoxidation catalyst. Appl. Catal. A: General 490 (2015) 57–64) zastosowali w procesie epoksydacji CDT katalizator Ti-MCM-41 i katalizator tytanowo silikatowy otrzymywany z takich samych surowców i w taki sam sposób jak Ti-MCM-41, ale z dodatkiem żywicy Amberlite IRA-900 (katalizator nazwany BMB-TiSil). Synteza BMB-TiSil przebiegała w ten sposób, że najpierw 6 ml wodnego roztworu amoniaku (roztwór o stężeniu 25% wag.) i 6 ml roztworu wodnego nadtlenu wodoru (roztwór o stężeniu 30% wag.) mieszano z 0,55 g of bromku cetylotrimetyloamoniowego (CTAB) i 12,5 ml wody destylowanej. Następnie do otrzymanej mieszaniny dodawano bardzo powoli 0,1 g o-tytanianu tetrabutylu (TBOT) i 2,5 ml o-krzemianu tetraetylu (TEOS) otrzymując mieszaninę o lekko żółtym zabarwieniu. Później do tej mieszaniny dodano kuleczki żywicy Amberlite IRA-900 z zachowaniem stosunku wagowego mieszanina/żywica 15:1. Całość mieszano w temperaturze pokojowej przez 20 h, a następnie mieszaninę przeniesiono do autoklawu, gdzie ją ogrzewano w temperaturze 100°C przez 24 h. Po ochłodzeniu mieszaniny ciało stałe (materiał kompozytowy w kształcie kuleczek) oddzielono i przemyto kilkakrotnie wodą destylowaną, a na koniec wysuszono go w temperaturze 60°C. Ostatnim etapem była kalcynacja otrzymanego katalizatora w temperaturze 550°C przez 6 h. Katalizator Ti-MCM-41 został otrzymany tak samo, ale bez wprowadzania do mieszaniny żywicy Amberlite IRA-900. Epoksydację CDT prowadzono za pomocą wodnego roztworu nadtlenu wodoru o stężeniu 35% wag., w zakapslowanej szklanej fiolce, w temperaturze 60°C, w czasie 5 h i przy zastosowaniu szybkości mieszania 900 rpm, a jako rozpuszczalnik zastosowano acetonitryl. W tych warunkach na katalizatorze BMB-TiSil uzyskano konwersję CDT wynoszącą 25,2% mol, przy selektywności przemiany do ECDD wynoszącej 96,8% mol. W badaniach z użyciem Ti-MCM-41 konwersja CDT wyniosła 7,3% mol, a selektywność przemiany do ECDD osiągnęła wartość 97,3% mol.

X. Li i wsp. (Titanium-containing desilicated MCM-41 with bimodal pore system as green epoxidation catalyst, *Mater. Lett.* 146 (2015) 84–86) opisali również zastosowanie w epoksydacji CDT katalizatora o strukturze MCM-41, który najpierw został poddany procesowi usuwania krzemu przez przemywanie roztworem NaOH, a następnie poddano go impregnacji odpowiednim źródłem tytanu. Taka modyfikacja metody otrzymywania pozwoliła otrzymać materiał nazwany BM-Ti-MCM-41 o znacznie większym rozmiarze porów w porównaniu do standardowego Ti-MCM-41 (odpowiednio 12,7 i 2,7 nm). Synteza materiału o strukturze MCM-41 przebiegała w ten sposób, że o-krzemian tetraetylu (TEOS) był powoli dodawany do homogenicznego roztworu zawierającego 6 ml wodnego roztworu amoniaku (roztwór o stężeniu 25% wag.), 12,5 ml wody destylowanej i 0,55 g bromku cetylotrimetyloamoniowego (CTAB). Tak otrzymaną mieszaninę mieszano przez 2 h w temperaturze otoczenia, a następnie przeniesiono ją do autoklawu, gdzie była ogrzewana w temperaturze 100°C przez 48 h. Otrzymane ciało stałe było odfiltrowywane, przemywane wodą dejonizowaną i suszone w temperaturze 60°C. Składniki organiczne (templaty) były usuwane przez kalcynację w temperaturze 550°C przez 6 h. W ten sposób otrzymano materiał MCM-41. W celu częściowego usunięcia krzemu z materiału MCM-41, 0,33 g tego materiału porowatego przemywano 10 ml wodnego roztworu NaOH (roztwór o stężeniu 0,15 M) w temperaturze 65°C przez 15 min. Następnie zawiesinę schłodzono w łaźni lodowej i mieszano ją przez kolejne 15 minut. Po oddzieleniu, przemyciu i wysuszeniu tak otrzymanego ciała stałego w temperaturze 60°C, otrzymano MCM-41 z częściowo usuniętym krzemem. W następnym etapie pierwotnie otrzymany MCM-41 i MCM-41 z częściowo usuniętym krzemem zostały poddane impregnacji tytanem za pomocą o-tytanianu tetrabutylu. Metodyka impregnacji polegała na dodaniu MCM-41 (lub MCM-41 z częściowo usuniętym krzemem) do roztworu zawierającego 0,142 g o-tytanianu tetrabutylu, 20 ml gliceryny i 1 ml roztworu wodnego wodorotlenku tetrapropyloamoniowego (TPAOH, roztwór o stężeniu 25% wag.). Tak otrzymana mieszanina była ogrzewana w temperaturze 80°C przez 24 h. Następnie ciało stałe odsączano, przemywano wodą dejonizowaną i kalcynowano w temperaturze 550°C przez 6 h, otrzymując katalizator Ti-MCM-41 (lub BM-Ti-MCM-41). Epoksydację CDT prowadzono za pomocą wodnego roztworu nadtlenu wodoru o stężeniu 35% wag., w zakapslowanej szklanej fiolce, w temperaturze 60°C, w czasie 5 h, a jako rozpuszczalnik zastosowano acetonitryl. Gdy epoksydację prowadzono na katalizatorze BM-Ti-MCM-41 konwersja CDT wyniosła 28,2% mol, natomiast na katalizatorze Ti-MCM-41 konwersja CDT była równa 20,8% mol.

Cheng i wsp. (Easily recoverable titanosilicate zeolite beads with hierarchical porosity: Preparation and application as oxidation catalysts. *J. Catal.* 333 (2016) 139–148) opisali zastosowanie w epoksydacji CDT katalizatora tytanowo-silikatowego oznaczonego jako HPB-TS-1. Katalizator ten otrzymano z udziałem żywicy Amberlite IRA-900. Najpierw przygotowano tytanowo-silikatowy roztwór przez zmieszanie wodnego roztworu wodorotlenku tetrapropyloamoniowego (TPAOH, stężenie roztworu 50%, ilość roztworu 2,0 ml), wody (8,0 ml), izopropanolanu tytanu (0,2 g) i o-krzemianu tetraetylu (5 ml) w temperaturze 40°C. Następnie do tak otrzymanego roztworu tytanowo-silikatowego dodano kuleczki żywicy Amberlite IRA-900 przy zachowaniu stosunku wagowego roztwór: żywica 20:1. Tak otrzymaną mieszaninę mieszano w temperaturze 40°C przez 24 h, a następnie przeniesiono ją do autoklawu i utrzymywano w warunkach hydrotermalnych, stosując następujący program temperaturowy: 60°C przez 24 h, wzrost temperatury od 60 do 100°C z szybkością 10°C/h, 100°C przez 19 h, wzrost temperatury od 100 do 165°C z szybkością 16°C/h i na końcu 165°C do 24 h. Po ochłodzeniu mieszaniny, odfiltrowano ciało stałe o kulistych cząstkach. Produkt przemywano kilka razy wodą, a następnie suszono w temperaturze 60°C. Po etapie suszenia kuleczki poddawano przemywaniu roztworem wodnym kwasu azotowego (roztwór o stężeniu 2 M) w temperaturze 120°C przez 24 h w celu wymycia związków tytanu zaokludowanych w porach. Następnie kuleczki żywicy użyte w roli templatów i inne organiczne związki zostały usunięte przez kalcynację w atmosferze powietrza w temperaturze 550°C przez 6 h. W ten sposób otrzymano hierarchiczny porowaty zeolit TS-1, mający postać kuleczek – HPB-TS-1. Epoksydację CDT na tym katalizatorze prowadzono za pomocą wodnego roztworu nadtlenu wodoru o stężeniu 35% wag., w zakapslowanej szklanej fiolce, w temperaturze 60°C, w czasie 5 h, a jako rozpuszczalnik zastosowano acetonitryl. W trakcie prowadzenia epoksydacji mieszanina reakcyjna była wytrząsana. Podczas badań autorzy uzyskali konwersję CDT równą 15,6% mol, natomiast selektywność ECDD wyniosła 97,0% mol.

Sposób epoksydacji 1,5,9-cyklododekatrienu w fazie ciekłej, nadtlaniem wodoru, w obecności katalizatora Ti-MCM-41 i rozpuszczalnika, według wynalazku, charakteryzuje się tym, że stosuje się katalizator Ti-MCM-41 o zawartości 4,51% wagowych tytanu, w ilości od 5 do 15% wagowych. Jako

rozpuszczalnik stosuje się mieszaninę izopropanolu i etylobenzenu lub mieszaninę acetonitrylu i etylobenzenu w ilości od 60 do 80% wagowych, przy czym 95% tej masy stanowi izopropanol lub acetonitryl, a 5% etylobenzen. Etylobenzen stosuje się jako rozpuszczalnik i wzorzec wewnętrzny do analiz chromatograficznych. Proces epoksydacji prowadzi się 60% roztworem wodnym nadtlenu wodoru, w temperaturze 60–90°C, przy stosunku molowym 1,5,9-cykłododekatrienu do nadtlenu wodoru od 0,5 do 2, w czasie od 15 minut do 240 minut, w atmosferze powietrza i pod ciśnieniem atmosferycznym. Korzystnie proces epoksydacji 1,5,9-cykłododekatrienu prowadzi się stosując intensywność mieszania 500 obr/min.

Korzystnie do reaktora wprowadza się roztwór wodny nadtlenu wodoru, a w następnej kolejności 1,5,9-cykłododekatrien, etylobenzen i izopropanol lub acetonitryl, a na końcu katalizator Ti-MCM-41.

Reaktor wyposażony w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne umieszcza się w łaźni olejowej. W sposobie według wynalazku zastosowano katalizator Ti-MCM-41 otrzymany metodą opisaną przez Grün'a i wsp. (Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials: Control of porosity and morphology. *Micropor. Mesopor. Mater.* 27 (1999) 207–216).

Zaletą sposobu epoksydacji 1,5,9-cykłododekatrienu jest to, że stosuje się w nim katalizator Ti-MCM-41 otrzymany prostą metodą, nie wymagającą stosowania hydrotermalnej krystalizacji oraz użycia dodatkowych templatów, zwiększających ilość i wielkość mezoporów. Sam proces epoksydacji jest prowadzony pod ciśnieniem atmosferycznym i w bardzo prostej aparaturze, tzn. w szklanych reaktorach i przy wykorzystaniu mieszadeł magnetycznych. Zastosowanie katalizatora Ti-MCM-41 w epoksydacji CDT pozwala uzyskać wysoką konwersję CDT, wyższą niż w znanych wcześniej rozwiązaniach.

Sposób według wynalazku przedstawiony jest w przykładach wykonania, przy czym przykład 1 otrzymywania katalizatora Ti-MCM-41.

Przykład 1

Katalizator Ti-MCM-41 otrzymano metodą opisaną w artykule: Grün, M.; Unger, K.K.; Matsumoto, A.; Tsutsumi, K. Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials: Control of porosity and morphology. *Micropor. Mesopor. Mater.* 27 (1999) 207–216.

Do reaktora szklanego zaopatrzonego w mieszadło mechaniczne wprowadzano kolejno następujące surowce: 324,1 g wody dejonizowanej, 17,71 g bromku cetylotrimetyloamoniowego – CTAB ($\geq 97\%$, Merck), 132,02 g wodnego roztworu amoniaku (roztwór o stężeniu 30% wag., Chempur) oraz 422,1 g etanolu (99,8%, POCh Gliwice). Zawartość reaktora mieszano przez 15 min, a następnie dodano, stosując wkraplanie, 33,11 g o-krzemianu tetraetylu (98%, Aldrich) i 1,755 g o-tytanianu tetraetylu ($\geq 97,0\%$, Fluka). Otrzymany żel był mieszany przez 2 h, a następnie pozostawiony bez mieszania na 16 h w temperaturze pokojowej. Po tym czasie katalizator odfiltrowano, przemyto wodą dejonizowaną, wysuszone w temperaturze 100°C przez 24 h i wykalcynowano w 550°C. Otrzymano katalizator Ti-MCM-41 o zawartości tytanu wynoszącej 4,51% wag.

Przykład 2

Do reaktora szklanego o pojemności 10 cm³ wprowadzano: 0,4086 g 60% roztworu wodnego H₂O₂, 1,1292 g CDT, 0,3066g etylobenzenu (rozpuszczalnik i wzorzec wewnętrzny do chromatografii) i 5,7811 g izopropanolu (rozpuszczalnik). Następnie z tak otrzymanej mieszaniny pobierano próbkę o objętości 0,2 ml, rozcieńczano ją izopropanolem (0,2 ml) i poddawano analizie chromatograficznej. Na końcu do reaktora dodawano katalizator Ti-MCM-41 w ilości 0,4033 g. Następnie reaktor umieszczano w łaźni olejowej i montowano chłodnicę zwrotną. Zawartość reaktora była mieszana mieszadłem magnetycznym z intensywnością 500 rpm. Dla czasów reakcji równych odpowiednio: 15, 30, 60, 120, 180 i 240 min. pobierano próbkę mieszaniny reakcyjnej, odwirowywano ją, a fazę ciekłą przenoszono do fiolki i rozcieńczano izopropanolem (1–1 v/v). Tak otrzymane próbki roztworu reakcyjnego poddawano analizie chromatograficznej. Proces epoksydacji CDT badano w temperaturze 60°C, przy stosunku molowym CDT/H₂O₂ równym 1, dla stężenia rozpuszczalnika 80% wag. (po obliczeniu potrzebnej masy rozpuszczalnika, 95% tej masy stanowił izopropanol, a 5% tej masy stanowił etylobenzen) i przy zawartości katalizatora 5% wag. W badanych warunkach dla czasu reakcji 15 minut uzyskano następujące wartości głównych funkcji opisujących proces: selektywność ECDD 73,44% mol, wydajność ECDD 3,29% mol, natomiast konwersja CDT wyniosła 4,49% mol.

Przykład 3

Do reaktora szklanego o pojemności 10 cm³ wprowadzano: 0,3964 g 60% roztworu wodnego H₂O₂, 1,1304 g CDT, 0,3163 g etylobenzenu (rozpuszczalnik i wzorzec wewnętrzny do chromatografii) i 5,7785 g izopropanolu (rozpuszczalnik). Następnie z tak otrzymanej mieszaniny pobierano próbkę o objętości 0,2 ml, rozcieńczano ją izopropanolem (0,2 ml) i poddawano analizie chromatograficznej.

Na końcu do reaktora dodawano katalizator Ti-MCM-41 w ilości 0,4009 g. Następnie reaktor umieszczano w łaźni olejowej i montowano chłodnicę zwrotną. Zawartość reaktora była mieszana mieszadłem magnetycznym z intensywnością 500 rpm. Dla czasów reakcji równych odpowiednio: 15, 30, 60, 120, 180 i 240 min. pobierano próbkę mieszaniny reakcyjnej, odwirowywano ją, a fazę ciekłą przenoszono do fiolki i rozcieńczano izopropanolem (1–1 v/v). Tak otrzymane próbki roztworu reakcyjnego poddawano analizie chromatograficznej. Proces epoksydacji CDT badano w temperaturze 90°C, przy stosunku molowym CDT/H₂O₂ równym 1, dla stężenia rozpuszczalnika 80% wag. (po obliczeniu potrzebnej masy rozpuszczalnika, 95% tej masy stanowił izopropanol, a 5% tej masy stanowił etylobenzen) i przy zawartości katalizatora 5% wag. W badanych warunkach dla czasu reakcji 240 minut uzyskano następujące wartości głównych funkcji opisujących proces: selektywność ECDD 70,14% mol, wydajność ECDD 14,23% mol, natomiast konwersja CDT wyniosła 20,28% mol.

Przykład 4

Do reaktora szklanego o pojemności 10 cm³ wprowadzano: 0,6246 g 60% roztworu wodnego H₂O₂, 0,8981 g CDT, 0,3165 g etylobenzenu (rozpuszczalnik i wzorzec wewnętrzny do chromatografii) i 5,7851 g izopropanolu (rozpuszczalnik). Następnie z tak otrzymanej mieszaniny pobierano próbkę o objętości 0,2 ml, rozcieńczano ją izopropanolem (0,2 ml) i poddawano analizie chromatograficznej. Na końcu do reaktora dodawano katalizator Ti-MCM-41 w ilości 0,4062 g. Następnie reaktor umieszczano w łaźni olejowej i montowano chłodnicę zwrotną. Zawartość reaktora była mieszana mieszadłem magnetycznym z intensywnością 500 rpm. Dla czasów reakcji równych odpowiednio: 15, 30, 60, 120, 180 i 240 min. pobierano próbkę mieszaniny reakcyjnej, odwirowywano ją, a fazę ciekłą przenoszono do fiolki i rozcieńczano izopropanolem (1–1 v/v). Tak otrzymane próbki roztworu reakcyjnego poddawano analizie chromatograficznej. Proces epoksydacji CDT badano w temperaturze 80°C, przy stosunku molowym CDT/H₂O₂ równym 0,5, dla stężenia rozpuszczalnika 80% wag. (po obliczeniu potrzebnej masy rozpuszczalnika, 95% tej masy stanowił izopropanol, a 5% tej masy stanowił etylobenzen) i przy zawartości katalizatora 5% wag. W badanych warunkach dla czasu reakcji 240 minut uzyskano następujące wartości głównych funkcji opisujących proces: selektywność ECDD 56,38% mol, wydajność ECDD 20,75% mol, natomiast konwersja CDT wyniosła 36,79% mol.

Przykład 5

Do reaktora szklanego o pojemności 10 cm³ wprowadzano: 0,2297 g 60% roztworu wodnego H₂O₂, 1,3011 g CDT, 0,3059 g etylobenzenu (rozpuszczalnik i wzorzec wewnętrzny do chromatografii) i 5,7805 g izopropanolu (rozpuszczalnik). Następnie z tak otrzymanej mieszaniny pobierano próbkę o objętości 0,2 ml, rozcieńczano ją izopropanolem (0,2 ml) i poddawano analizie chromatograficznej. Na końcu do reaktora dodawano katalizator Ti-MCM-41 w ilości 0,4026 g. Następnie reaktor umieszczano w łaźni olejowej i montowano chłodnicę zwrotną. Zawartość reaktora była mieszana mieszadłem magnetycznym z intensywnością 500 rpm. Dla czasów reakcji równych odpowiednio: 15, 30, 60, 120, 180 i 240 min. pobierano próbkę mieszaniny reakcyjnej, odwirowywano ją, a fazę ciekłą przenoszono do fiolki i rozcieńczano izopropanolem (1–1 v/v). Tak otrzymane próbki roztworu reakcyjnego poddawano analizie chromatograficznej. Proces epoksydacji CDT badano w temperaturze 80°C, przy stosunku molowym CDT/H₂O₂ równym 2, dla stężenia rozpuszczalnika 80% wag. (po obliczeniu potrzebnej masy rozpuszczalnika, 95% tej masy stanowił izopropanol, a 5% tej masy stanowił etylobenzen) i przy zawartości katalizatora 5% wag. W badanych warunkach dla czasu reakcji 180 minut uzyskano następujące wartości głównych funkcji opisujących proces: selektywność ECDD 98,19% mol, wydajność ECDD 12,77% mol, natomiast konwersja CDT wyniosła 13,01% mol.

Przykład 6

Do reaktora szklanego o pojemności 10 cm³ wprowadzano: 0,7895 g 60% roztworu wodnego H₂O₂, 2,2537 g CDT, 0,2349 g etylobenzenu (rozpuszczalnik i wzorzec wewnętrzny do chromatografii) i 4,3494 g izopropanolu (rozpuszczalnik). Następnie z tak otrzymanej mieszaniny pobierano próbkę o objętości 0,2 ml, rozcieńczano ją izopropanolem (0,2 ml) i poddawano analizie chromatograficznej. Na końcu do reaktora dodawano katalizator Ti-MCM-41 w ilości 0,4024 g. Następnie reaktor umieszczano w łaźni olejowej i montowano chłodnicę zwrotną. Zawartość reaktora była mieszana mieszadłem magnetycznym z intensywnością 500 rpm. Dla czasów reakcji równych odpowiednio: 15, 30, 60, 120, 180 i 240 min. pobierano próbkę mieszaniny reakcyjnej, odwirowywano ją, a fazę ciekłą przenoszono do fiolki i rozcieńczano izopropanolem (1–1 v/v). Tak otrzymane próbki roztworu reakcyjnego poddawano analizie chromatograficznej. Proces epoksydacji CDT badano w temperaturze 80°C, przy stosunku molowym CDT/H₂O₂ równym 1, dla stężenia rozpuszczalnika 60% wag. (po obliczeniu potrzebnej

masy rozpuszczalnika, 95% tej masy stanowił izopropanol, a 5% tej masy stanowił etylobenzen) i przy zawartości katalizatora 5% wag. W badanych warunkach dla czasu reakcji 120 minut uzyskano następujące wartości głównych funkcji opisujących proces: selektywność ECDD 53,76% mol, wydajność ECDD 14,46% mol, natomiast konwersja CDT wyniosła 26,90% mol.

Przykład 7

Do reaktora szklanego o pojemności 10 cm³ wprowadzano: 0,3542 g 60% roztworu wodnego H₂O₂, 1,0089 g CDT, 0,2710 g etylobenzenu (rozpuszczalnik i wzorzec wewnętrzny do chromatografii) i 5,1729 g izopropanolu (rozpuszczalnik). Następnie z tak otrzymanej mieszaniny pobierano próbkę o objętości 0,2 ml, rozcieńczano ją izopropanolem (0,2 ml) i poddawano analizie chromatograficznej. Na końcu do reaktora dodawano katalizator Ti-MCM-41 w ilości 1,2075 g. Następnie reaktor umieszczano w łaźni olejowej i montowano chłodnicę zwrotną. Zawartość reaktora była mieszana mieszadłem magnetycznym z intensywnością 500 rpm. Dla czasów reakcji równych odpowiednio: 15, 30, 60, 120, 180 i 240 min. pobierano próbkę mieszaniny reakcyjnej, odwirowywano ją, a fazę ciekłą przenoszono do fiolki i rozcieńczano izopropanolem (1–1 v/v). Tak otrzymane próbki roztworu reakcyjnego poddawano analizie chromatograficznej. Proces epoksydacji CDT badano w temperaturze 80°C, przy stosunku molowym CDT/H₂O₂ równym 1, dla stężenia rozpuszczalnika 80% wag. (po obliczeniu potrzebnej masy rozpuszczalnika, 95% tej masy stanowił izopropanol, a 5% tej masy stanowił etylobenzen) i przy zawartości katalizatora 15% wag. W badanych warunkach dla czasu reakcji 240 minut uzyskano następujące wartości głównych funkcji opisujących proces: selektywność ECDD 87,41% mol, wydajność ECDD 19,90% mol, natomiast konwersja CDT wyniosła 22,76% mol.

Przykład 8

Do reaktora szklanego o pojemności 10 cm³ wprowadzano: 0,3960 g 60% roztworu wodnego H₂O₂, 1,1280 g CDT, 0,3064 g etylobenzenu (rozpuszczalnik i wzorzec wewnętrzny do chromatografii) i 5,7761 g acetonitrylu (rozpuszczalnik). Następnie z tak otrzymanej mieszaniny pobierano próbkę o objętości 0,2 ml, rozcieńczano ją izopropanolem (0,2 ml) i poddawano analizie chromatograficznej. Na końcu do reaktora dodawano katalizator Ti-MCM-41 w ilości 0,4031 g. Następnie reaktor umieszczano w łaźni olejowej i montowano chłodnicę zwrotną. Zawartość reaktora była mieszana mieszadłem magnetycznym z intensywnością 500 rpm. Dla czasów reakcji równych odpowiednio: 15, 30, 60, 120, 180 i 240 min. pobierano próbkę mieszaniny reakcyjnej, odwirowywano ją, a fazę ciekłą przenoszono do fiolki i rozcieńczano izopropanolem (1–1 v/v). Tak otrzymane próbki roztworu reakcyjnego poddawano analizie chromatograficznej. Proces epoksydacji CDT badano w temperaturze 80°C, przy stosunku molowym CDT/H₂O₂ równym 1, dla stężenia rozpuszczalnika 80% wag. (po obliczeniu potrzebnej masy rozpuszczalnika, 95% tej masy stanowił acetonitryl, a 5% tej masy stanowił etylobenzen) i przy zawartości katalizatora 5% wag. W badanych warunkach dla czasu reakcji 240 minut uzyskano następujące wartości głównych funkcji opisujących proces: selektywność ECDD 51,19% mol, wydajność ECDD 15,15% mol, natomiast konwersja CDT wyniosła 29,59% mol.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób epoksydacji 1,5,9-cyklododekatrienu w fazie ciekłej, nadtlaniem wodoru, w obecności katalizatora Ti-MCM-41 i rozpuszczalnika, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator Ti-MCM-41 o zawartości 4,51% wagowych tytanu, w ilości od 5 do 15% wagowych, a jako rozpuszczalnik stosuje się mieszaninę izopropanolu i etylobenzenu lub mieszaninę acetonitrylu i etylobenzenu w ilości od 60 do 80% wagowych, przy czym 95% tej masy stanowi izopropanol lub acetonitryl, a 5% etylobenzen, zaś proces epoksydacji prowadzi się 60% roztworem wodnym nadtlenu wodoru, w temperaturze 60–90°C, przy stosunku molowym 1,5,9-cyklododekatrienu do nadtlenu wodoru od 0,5 do 2, w czasie od 15 minut do 240 minut, w atmosferze powietrza i pod ciśnieniem atmosferycznym.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces epoksydacji 1,5,9-cyklododekatrienu prowadzi się stosując intensywność mieszania 500 obr/min.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do reaktora wprowadza się roztwór wodny nadtlenu wodoru, a w następnej kolejności 1,5,9-cyklododekatrien, etylobenzen i izopropanol lub acetonitryl, a na końcu katalizator Ti-MCM-41.