

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL** (11) **233634**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **416570**

(22) Data zgłoszenia: **22.03.2016**

(51) Int.Cl.

B01J 37/00 (2006.01)

B01J 23/745 (2006.01)

B01J 21/08 (2006.01)

B01J 21/18 (2006.01)

C11B 9/00 (2006.01)

(54)

Sposób wytwarzania katalizatora do utleniania limonenu

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

25.09.2017 BUP 20/17

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

29.11.2019 WUP 11/19

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(y) wynalazku:

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

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Renata Zawadzka

PL 233634 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania katalizatora do utleniania limonenu.

Z polskiego zgłoszenia patentowego P 409677 znany jest sposób epoksydacji limonenu, w którym jako katalizator stosuje się nanoporowaty materiał węglowy otrzymany 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. W zgłoszeniu P 412905 przedstawiono sposób utleniania limonenu na węglach aktywnych otrzymany w wyniku aktywacji węgla kamiennego kwasem siarkowym, stosowanych jako katalizator. Takie węgle aktywne charakteryzują się obecnością grup sulfonowych na powierzchni, które sprzyjają utlenianiu limonenu. 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. 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-epoksylimonen, diol 1,2-epoksylimonenu, alkoholu perillowego, karwon i karweol w zależności od użytego utleniacza i katalizatora. Z polskiego zgłoszenia patentowego P 416 144 znany jest sposób utleniania limonenu na komercyjnych węglach aktywnych modyfikowanych plazmą. 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-epoksylimonenu i karwonu.

Skórki pomarańczy są bardzo cennym odpadem z przemysłu produkującego soki owocowe, mogłyby być zastosowane jako pasza dla zwierząt, ale lepszą drogą ich zagospodarowania jest ich rozdrobnienie mechaniczne po dodaniu odpowiedniej ilości wody i poddanie tak otrzymanej, gęstej zawiesiny destylacji z wodą. Jako destylat otrzymuje się dwie warstwy: organiczną i wodną, które się bardzo dobrze rozdzielają. Warstwa organiczna zawiera w 97–99% (w zależności od użytego surowca) limonenu, który może być bezpośrednio użyty do syntez w chemii organicznej lub w przemyśle perfumeryjnym i kosmetycznym jako środek zapachowy. Pulpę pomarańczową, to jest pozostałość po wydestylowaniu limonenu z rozdrobnionych mechanicznie w wodzie skórek pomarańczy, jest bardzo cennym odpadem. Może ona być na przykład zastosowana w syntezie nanoporowatych węgli. W zgłoszeniu patentowym P 416376 ujawniono sposób otrzymywania mikro- i mezoporowatych materiałów węglowych polegający na mieszaniu materiału węglowego z krzemionką w roli matrycy, suszeniu materiału i jego karbonizacji, usunięciu matrycy krzemowej, płukaniu i suszeniu otrzymanego materiału, który charakteryzuje się tym, że jako materiał węglowy stosuje się suchą pulpę pomarańczową uzyskaną po wydestylowaniu limonenu z rozdrobnionych skórek pomarańczy, do której dodaje się wodę do pierwszego zwilżenia. 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 w obecności aktywatora w postaci KOH lub NaOH, w stosunku masowym do suchej pulpy od 0,2 do 2. Matrycę usuwa się stosując roztwór zawierający 7% masowych kwasu fluorowodorowego, następnie materiał płucze się wodą do uzyskania odczynu obojętnego.

Nieoczekiwanie okazało się, że materiały uzyskane sposobem według zgłoszenia patentowego P 416376 po zaimpregnowaniu ich żelazem katalizują proces utleniania limonenu.

Sposób wytwarzania katalizatora do utleniania limonenu, według wynalazku, charakteryzuje się tym, że miesza się krzemionkę w roli matrycy i materiał węglowy w postaci suchej pulpy pomarańczowej uzyskanej po wydestylowaniu limonenu z rozdrobnionych skórek pomarańczy, do której dodaje się wodę do pierwszego zwilżenia. Pulpę pomarańczową miesza się z krzemionką w stosunku masowym od 0,1 do 25, następnie suszy się materiał i poddaje karbonizacji, usuwa się matrycę krzemową i płucze się otrzymany materiał. Następnie otrzymany materiał miesza się $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i wodą, a otrzymaną zawiesinę poddaje się działaniu fal ultradźwiękowych, następnie suszy się i kalcynuje w temperaturze 350–1000°C w atmosferze gazu inertnego takiego jak azot lub dowolny gaz szlachetny uzyskując mezoporowaty materiał węglowy impregnowany żelazem o jego zawartości 0,1–10% masowych. Karbonizację prowadzi się w temperaturze 400–1000°C.

Otrzymywanie katalizatora prowadzi się w obecności aktywatora w postaci KOH lub NaOH, w stosunku masowym do suchej pulpy od 0,2 do 2.

Matrycę krzemionkową usuwa się stosując 7% masowych kwas fluorowodorowy, następnie materiał płucze się wodą do uzyskania odczynu obojętnego.

Zaletą rozwiązania jest wykorzystanie katalizatora na bazie odpadu, którym jest pulpa pomarańczowa – pozostałość podestylacyjna, po wydestylowaniu limonenu z rozdrobnionych skórek pomarańczy. Skórki pomarańczy, które same są odpadem, ale jednocześnie służą jako cenne źródło naturalnego limonenu, są więc tutaj nie tylko źródłem surowca do procesu utleniania, ale również same stanowią cenny surowiec do otrzymania katalizatora do utleniania tego surowca (limonenu).

Sposób według wynalazku przedstawiono w przykładach wykonania, przy czym przykłady 1–4 ilustrują wytwarzanie katalizatora, a przykłady 5–7 ilustrują utlenianie limonenu na katalizatorze według wynalazku.

Przykład I

Jako matrycę stosowano krzemionkę w postaci mikrokulek o średnicy 360 nm otrzymanych powszechnie znaną metodą (Nanoscale. 2011, 3(4),1632). Źródłem węgla była sucha pulpa pomarańczowa. Do suchego prekursora węgla dodano wody do tzw. „pierwszego zwilżenia” czy „początkowej wilgotności” i mieszało z matrycą krzemionkową (stosunek masowy pulpa:krzemionka =17,5). Materiał suszono w temperaturze 80°C przez 2 godziny, następnie w 160°C przez okres 16h. Karbonizację prowadzono w temperaturze 750°C. Matrycę krzemową usuwano stosując kąpiel w kwasie HF (7% mas.) przez 24h. Kwas wypłukano wodą destylowaną do uzyskania obojętnego odczynu przesącza. Materiał suszono w temp 200°C przez 12h. W ten sposób otrzymany mezoporowaty węgiel mieszało z $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ w stosunku masowym 20:1 i dodano wodę. Stosunek masowy $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}$ wynosił 7. Zawiesinę mieszało mieszadłem magnetycznym przez 1 h. Następnie poddano działaniu fal ultradźwiękowych przez 1 h. Stały materiał suszono przez 24 h w temperaturze 100°C i kalcynowano przez 1 h w temperaturze 550°C w atmosferze azotu. Zawartość żelaza w tym katalizatorze wynosiła 1% mas.

Przykład II

Postępowano podobnie jak w przykładzie I z tą różnicą, że jako matrycę stosowano krzemionkę w postaci cząstek o średnicy 7 nm (Aerosil 300), stosunek masowy suchej pulpy do krzemionki wynosił 0,1, karbonizację prowadzono w temperaturze 400°C, a $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zastosowano w takiej ilości aby otrzymać katalizator zawierający 0,1% mas. Fe. Kalcynację prowadzono w temperaturze 350°C w atmosferze argonu.

Przykład III

Postępowano podobnie jak w przykładzie I z tą różnicą, że jako matrycę stosowano krzemionkę w postaci cząstek o średnicy 14 nm (Aerosil 150), stosunek masowy suchej pulpy do krzemionki wynosił 25, karbonizację prowadzono w temperaturze 1000°C, a $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zastosowano w takiej ilości aby otrzymać katalizator zawierający 10% mas. Fe. Kalcynację prowadzono w temperaturze 1000°C w atmosferze argonu.

Przykład IV

Postępowano podobnie jak w przykładzie I z tą różnicą, stosunek masowy suchej pulpy do krzemionki wynosił 10, karbonizację prowadzono w temperaturze 800°C, a $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zastosowano w takiej ilości aby otrzymać katalizator zawierający 4% mas. Fe. Kalcynację prowadzono w temperaturze 650°C.

Przykład V

Utlenianie limonenu na katalizatorze z przykładu I prowadzono w ten sposób, że do wkładki teflonowej naważono najpierw kolejno: 0,255g katalizatora, 4,307g metanolu, 1,003g limonenu oraz 1,173g 60% roztworu wodnego nadtlenu wodoru. Następnie wkładkę z odważonymi surowcami umieszczono w autoklawie stalowym. Utlenianie prowadzono w temperaturze 140°C przez 6 godzin. Po reakcji mieszaninę poreakcyjną odwirowywano w celu oddzielania katalizatora. Roztwór poreakcyjny poddawano analizom metoda chromatografii gazowej oraz oznaczano również nie przereagowany nadtlenu wodoru metodą jodometryczną. Selektywności otrzymanych produktów były następujące: 1,2-epoksylimonen 0% mol, diol 1,2-epoksylimonenu 17% mol, karwon 10% mol, karweol 30% mol i alkohol perillowy 43% mol. Konwersja limonenu wyniosła 50% mol, a efektywna konwersja nadtlenu wodoru wynosiła 26% mol.

Przykład VI

Utlenianie limonenu na katalizatorze z przykładu II prowadzono w ten sposób, że do wkładki teflonowej naważono najpierw kolejno: 0,268g katalizatora, 4,289g metanolu, 1,005g limonenu oraz 1,174g 60% roztworu wodnego nadtlenu wodoru. Następnie wkładkę z odważonymi surowcami

umieszczono w autoklawie stalowym. Utlenianie prowadzono w temperaturze 100°C przez 6 godzin. Po reakcji mieszaninę poreakcyjną odwirowywano w celu oddzielania katalizatora. Roztwór poreakcyjny poddawano analizom metodą chromatografii gazowej oraz oznaczano również nie przereagowany nadtlenku wodoru metodą jodometryczną. Selektywności otrzymanych produktów były następujące: 1,2-epoksyimonen 0% mol, diol 1,2-epoksyimonenu 12% mol, karwon 0% mol, karweol 35% mol i alkohol perillowy 53% mol. Konwersja limonenu wyniosła 10% mol, a efektywna konwersja nadtlenku wodoru wynosiła 12% mol.

Przykład VII

Utlenianie limonenu na katalizatorze z przykładu III prowadzono w ten sposób, że do wkładki teflonowej naważono najpierw kolejno: 0,245g katalizatora, 4,293g metanolu, 1,020g limonenu oraz 1,181g 60% roztworu wodnego nadtlenku wodoru. Następnie wkładkę z odważonymi surowcami umieszczono w autoklawie stalowym. Utlenianie prowadzono w temperaturze 140°C przez 24 godziny. Po reakcji mieszaninę poreakcyjną odwirowywano w celu oddzielania katalizatora. Roztwór poreakcyjny poddawano analizom metodą chromatografii gazowej oraz oznaczano również nie przereagowany nadtlenek wodoru metodą jodometryczną. Selektywności otrzymanych produktów były następujące: 1,2-epoksyimonen 0% mol, diol 1,2-epoksyimonenu 31% mol, karwon 6% mol, karweol 25% mol i alkohol perillowy 38% mol. Konwersja limonenu wyniosła 50% mol, a efektywna konwersja nadtlenku wodoru wynosiła 26% mol.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania katalizatora do utleniania limonenu, **znamienny tym**, że miesza się krzemionkę w roli matrycy i materiał węglowy w postaci suchej pulpy pomarańczowej uzyskanej po wydestylowaniu limonenu z rozdrobnionych skórek pomarańczy, do której dodaje się wodę do pierwszego zwilżenia, przy czym pulpę pomarańczową miesza się z krzemionką w stosunku masowym od 0,1 do 25, następnie suszy się materiał i poddaje karbonizacji, usuwa się matrycę krzemową i płucze się otrzymany materiał, następnie miesza się go z $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i wodą, a otrzymaną zawiesinę poddaje się działaniu fal ultradźwiękowych, następnie suszy się i kalcynuje w temperaturze 350–1000°C w atmosferze gazu inertnego uzyskując mezoporowaty materiał węglowy impregnowany żelazem o jego zawartości 0,1–10% masowych.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że karbonizację prowadzi się w temperaturze 400–1000°C.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces prowadzi się w obecności aktywatora w postaci KOH lub NaOH, w stosunku masowym do suchej pulpy 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.