

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **235724**
(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **426729**

(22) Data zgłoszenia: **22.08.2018**

(51) Int.Cl.
C07C 5/22 (2006.01)
C07C 5/25 (2006.01)
B01J 21/16 (2006.01)

(54)

Sposób izomeryzacji limonenu

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

24.02.2020 BUP 05/20

(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
MONIKA RETAJCZYK, Ostrowice, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Monika Wielecka

PL 235724 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób izomeryzacji limonenu w obecności katalizatora, pod ciśnieniem atmosferycznym, w wyniku której otrzymuje się jako główny produkt terpinolen.

G.L.K. Hunter i W.B. Brogden (J. Org. Chem. 28(6) (1963) 1679–1682) opisali izomeryzację limonenu na żelu krzemionkowym (Fisher S157, 28–200 mesh), którą prowadzono w temperaturach: 100°C i 150°C. W temperaturze 100°C limonen izomeryzował do terpinolenu, alfa-terpinenu, gamma-terpinenu i izoterpinolenu. W temperaturze 150°C reakcja zachodziła bardzo szybko, a jako produkty otrzymywano: 1-p-menthen, t-2-p-menthen, 3-p-menthen, t-8-(9)-p-menthen i p-cymen. N.A. Comelli, E.N. Ponzi i M.I. Ponzi (Journal of the American Oil Chemists' Society 82(7) (2005) 531–535) opisali izomeryzację limonenu na siarczanie cyrkonu. Izomeryzację prowadzono w fazie ciekłej, a głównymi produktami po 20 minutach reakcji były: terpinolen, alfa-terpinen i gamma-terpinen. Wydłużanie czasu reakcji zmniejszało stężenia tych produktów. Terpinolen przekształcał się do m-cymenenu, a alfa-terpinen do p-cymenu. Reakcja izomeryzacji była prowadzona w temperaturach: 90°C, 120°C i 140°C.

M.A. Martin-Luengo, M. Yates, E. Saez Rojo, D. Huerta Arribas, D. Aguilar i E. Ruiz Hitzky (Appl. Catal. A: General 387 (2010) 141–146) opisali otrzymywanie p-cymenu i wodoru z limonenu na minerale z rodziny krzemianów – sepiolicie, który został zmodyfikowany tlenkami sodu, niklu, żelaza i manganu. Badania prowadzono w reaktorze mikrofalowym, gdzie umieszczano 200 mg ciała stałego zmieszanego wcześniej z 0,057 cm³ limonenu. Maksymalna temperatura reakcji wynosiła 165°C. Ta temperatura została wybrana po badaniach wstępnych, podczas których 5 cm³ limonenu i maksymalnie 500 mg ciała stałego (sepiolitu) umieszczano pod chłodnicą zwrotną w piecu mikrofalowym. W pierwszym etapie otrzymywano terpineny i terpinolen, które później ulegały odwodornieniu do p-cymenu. Na czystym sepiolicie, po czasie 20 minut, osiągnięto konwersję limonenu 31%, a selektywności produktów były następujące: alfa-terpinen – 20%, gamma-terpinen 10%, alfa-terpinolen 38% mol i p-cymen 32% mol. Na sepiolicie modyfikowanym tlenkiem sodu reakcja nie zachodziła, natomiast na sepiolitach modyfikowanych tlenkami niklu, żelaza i manganu jako jedyny produkt otrzymywano p-cymen, a konwersja limonenu po czasie 20 minut osiągała 100% mol. Z literatury znany jest sposób izomeryzacji limonenu na dwóch dostępnych komercyjnie rodzajach ferrytowych zeolitów K,Na-FER i NH₄-FER, opisany przez R. Rachwalika, M. Hungera i B. Sulikowskiego (Applied Catalysis A: General 427–428 (2012) 98–105). Wymienione wyżej zeolity przekształcono w ich formy wodoro- we, a następnie stosowano w procesie izomeryzacji. Izomeryzację prowadzono pod ciśnieniem atmosferycznym, w szklanym reaktorze zaopatrzonym w chłodnicę zwrotną, efektywne mieszan- dło (800 rpm) i kontroler temperatury. W typowej syntezie 5 ml limonenu ogrzewano do odpowiedniej temperatury i dodawano do niego w tej temperaturze odpowiednio przygotowany katalizator. Test katalityczny prowadzono w zakresie temperatur 40–75°C. Po odpowiednich czasach reakcji pobierano próbkę mieszaniny reakcyjnej do badań metodą GC (chromatografia gazowa). Jako główne produkty reakcji otrzymywano alfa-terpinen, gamma-terpinen, terpinolen i p-cymen, przy konwersji limonenu dla pierwszego z badanych katalizatorów od 1 do 6% mol w zależności od temperatury, i od 2% mol do 39% mol dla drugiego z badanych katalizatorów.

C.A. Sanchez-Vazquez, T.D. Sheppard, J.R.G. Evans, H.C. Hailes (RSC Advances 4 (2014) 61652–61655) opisali reakcję odwodornienia limonenu do alfa-dimetylostyrenu (DMS). W tej reakcji jako produkty uboczne tworzyły się p-cymen, terpinolen, gamma-terpinen i alfa-terpinen. Reakcje prowadzono na katalizatorach palladowych, w bezwodnym DMF-ie, w obecności różnych związków o charakterze zasadowym, jako katalizator zastosowano CuCl₂, a reakcje prowadzono w temperaturze 70–120°C. W zależności od użytego związku o charakterze zasadowym otrzymywano różne konwersje limonenu (od 2 do 98%). Najwyższą selektywność DMS (65,4%) otrzymano przy konwersji limonenu 75% mol. Selektywności innych związków wynosiły: 14,3% – p-cymen, a terpinolen – 14,3%. Przetestowano również zastosowanie innych rozpuszczalników w tej reakcji: eteru cyklopentylo- metylowego, 2-metylotetrahydrofuranu i acetonitrylu. W tych rozpuszczalnikach tworzyły się niewielkie ilości DMS, natomiast tworzyły się p-cymen (w eterze cyklopentylo- metylowym), terpinolen i alfa-terpinen (w 2-metylotetrahydrofuranie), a w acetonitrylu tylko DMS (przy konwersji limonenu 7%). Konwersje limonenu dla eteru cyklopentylo- metylowego i 2-metylotetrahydrofuranu zmieniały się od 3 do 55%.

H. Cuig, J. Zhang, Z. Luo, Ch. Zhao (RSC Advances 6 (2016) 66695–66704) opisali otrzymywanie p-cymenu na katalizatorze Pd/HZSM-5 w obecności i pod nieobecność wodoru. Do syntezy stosowano 10 ml limonenu, 0,2 g katalizatora (Pd/HZSM-5) i 80 ml n-dodekanu, które umieszczano

w autoklawie. Autoklaw najpierw przedmuchiwano azotem, a później napełniona go odpowiednią ilością azotu lub wodoru, w zależności od warunków prowadzenia reakcji. Reakcje prowadzono w temperaturze 260°C, przy szybkości mieszania 650 r.p.m. W reakcjach prowadzonych bez wodoru tworzyły się najpierw izomery limonenu: alfa-terpinen, gamma-terpinen, terpinolen i alfa-felandren, które później ulegały odwodornieniu do p-cymenu. Zwiększenie ilości dodawanego do autoklawu wodoru powodowało wzrost ilości tworzącego się p-cymenu, ale jednocześnie wzrastała ilość tworzących się w procesie produktów uwodornienia, co zmniejszało selektywność tworzenia p-cymenu.

Ze zgłoszenia patentowego P. 421984 znany jest sposób izomeryzacji limonenu w obecności katalizatora Ti-SBA-15, otrzymanego metodą bezpośrednią według przepisu F. Berube i współpracowników (F. Berube, A. Khadhraoui, M.T. Janicke, F. Kleitz, S. Kaliaguine, *Optimizing Silica Synthesis for the Preparation of Mesoporous Ti-SBA-15 Epoxidation Catalysts*, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 6977–6985), który zawierał 2,53% wag. Ti. Izomeryzację prowadzono pod ciśnieniem atmosferycznym, katalizator stosowano w ilości 5–15% wagowy w mieszaninie reakcyjnej. Proces izomeryzacji prowadzono w temperaturze 140–160°C, w czasie od 0,5 do 23 godzin, stosując intensywność mieszania 500 obr/min. Do reaktora wprowadzano w pierwszej kolejności limonen, a później katalizator.

Ze zgłoszenia patentowego P. 423815 znany jest sposób izomeryzacji limonenu w obecności jako katalizatora katalizatora tytanowo-silikatowego Ti-MCM-41 otrzymanego metodą bezpośrednią według przepisu R. Peng i współpracowników (Rui Peng, Dan Zhao, Nada M. Dimitrijevic, Tijana Rajh, and Ranjit T. Koodali, *Room temperature synthesis of Ti-MCM-48 and Ti-MCM-41 mesoporous materials and their performance on photocatalytic splitting of water*, *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116 (1), pp 1605–1613 i zawierający około 1,5% wag. Ti. Izomeryzację limonenu prowadzono w temperaturze 150–170°C i pod ciśnieniem atmosferycznym, a katalizator Ti-MCM-41 stosowano w ilości 10–15% wagowy w mieszaninie reakcyjnej. Proces izomeryzacji prowadzono w czasie od 0,5 do 24 godzin, stosując intensywność mieszania 500 obr/min. Do reaktora wprowadzano w pierwszej kolejności limonen, a później katalizator. W metodzie tej otrzymywano wysokie konwersje limonenu (do 99% mol), a głównymi produktami procesu były (w zależności od czasu prowadzenia izomeryzacji): alfa-terpinen, gamma-terpinen, alfa-terpinolen, izoterpinolen, alfa-felandren, beta-felandren, p-cymen, alfa-pinen, izolimonen i p-mentadien.

Ze zgłoszenia patentowego P.423548 znany jest sposób izomeryzacji limonenu w obecności montmorylonitu jako katalizatora, pod ciśnieniem atmosferycznym, który charakteryzuje się tym, że jako źródło montmorylonitu stosuje się bentonit, który oczyszcza się umieszczając go w wodzie destylowanej i mieszając w celu uzyskania 10% dyspersji, którą poddaje się wirowaniu, oddziela ciało stałe, suszy się i rozciera na proszek, przy czym tak otrzymany montmorylonit stosuje się w ilości 15% wagowych w mieszaninie reakcyjnej.

Klinoptylolit jest materiałem porowatym należącym do grupy zeolitów (odmiana heulandytu). Występuje w formie skupień ziarnistych, ziemistych, łuskowych, a także włóknistych. Jego kryształy mają kształt tabliczek lub płytek. Jest to materiał kruchy i przezroczysty i tworzy się w wyniku działalności utworów hydrotermalnych i na skutek przeobrażenia szkliwa, tufów i pyłów wulkanicznych. Niekiedy można go znaleźć w skałach osadowych – jest składnikiem bentonitów, a także niektórych ilowców. Współwystępuje z montmorylonitem.

Nieoczekiwanie okazało się, że klinoptylolit jest bardzo aktywnym katalizatorem izomeryzacji limonenu.

Sposób izomeryzacji limonenu, według wynalazku, w obecności katalizatora, pod ciśnieniem atmosferycznym, charakteryzuje się tym, że jako katalizator stosuje się klinoptylolit w ilości 5–15% wagowy w mieszaninie reakcyjnej. Proces izomeryzacji prowadzi się w temperaturze 155–175°C, w czasie od 15 minut do 24 godzin, stosując intensywność mieszania 500 obr/min. Do reaktora wprowadza się w pierwszej kolejności limonen, a później katalizator.

Zaletą sposobu izomeryzacji według wynalazku jest otrzymywanie w nim stosunkowo wysokich konwersji limonenu (do 97% mol). Ponadto izomeryzacja ta jest prowadzona pod ciśnieniem atmosferycznym i nie wymaga użycia aparatury ciśnieniowej, np. autoklawów. Inną, istotną korzyścią zastosowanej metody izomeryzacji limonenu, jest otrzymywanie wysokich selektywności terpinolenu.

Związek ten jest cennym związkiem zapachowym w kosmetyce i w chemii gospodarczej, może być stosowany jako dodatek do żywności i półprodukt do syntez cennych związków organicznych. Substrat stosowany do izomeryzacji – limonen, może być pozyskiwany z odpadów jakimi są skórki pomarańczy, dlatego jest on tanim i łatwo dostępnym surowcem.

Sposób według wynalazku przedstawiono w przykładach wykonania, w których wykorzystano klinoptylolit zawierający 71,0% wag. SiO_2 , 11,8% wag. Al_2O_3 , 0,10% wag. TiO_2 , 1,7% wag. Fe_2O_3 , 0,4% wag. Na_2O , 2,4% wag. K_2O , 3,4% wag. CaO i 1,4% wag. MgO . Badania składu wykonano metodą XRF.

Przykład 1

Do reaktora szklanego o pojemności 25 cm³, który był zaopatrzony w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne z funkcją grzania wprowadzano 5,000 g limonenu oraz 0,250 g klinoptylolitu. Reaktor umieszczano w łaźni, a następnie zanurzano w łaźni olejowej i włączano mieszanie (500 obr/min). Proces izomeryzacji limonenu badano w temperaturze 155°C, przy zawartości katalizatora 5% wag. oraz dla następujących czasów reakcji: 15 minut, 30 minut, 60 minut, 120 minut, 180 minut, 240 minut, 300 minut i 1440 minut. Analizy ilościowe wykonywano metodą GC, aparatem FOCUS firmy Thermo, wyposażonym w detektor płomieniowo-jonizacyjny i kolumnę kapilarną Rtx-WAX. W badanym zakresie czasów reakcji selektywności głównych produktów zmieniały się następująco: selektywność terpinolenu rosła od 16 do 45% mol, selektywność gamma-terpinenu wynosiła 0% mol, selektywność alfa-terpinenu wynosiła 0% mol, a selektywność p-cymenu wynosiła 0% mol. Konwersja limonenu w miarę wydłużania czasu reakcji rosła od 6 do 20% mol.

Przykład 2

Do reaktora szklanego o pojemności 25 cm³, który był zaopatrzony w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne z funkcją grzania wprowadzano 5,000 g limonenu oraz 0,750 g klinoptylolitu. Reaktor umieszczano w łaźni, a następnie zanurzano w łaźni olejowej i włączano mieszanie (500 obr/min). Proces izomeryzacji limonenu badano w temperaturze 175°C, przy zawartości katalizatora 15% wag. oraz dla następujących czasów reakcji: 15 minut, 30 minut, 60 minut, 120 minut, 180 minut, 240 minut, 300 minut i 1440 minut. Analizy ilościowe wykonywano metodą GC, aparatem FOCUS firmy Thermo, wyposażonym w detektor płomieniowo-jonizacyjny i kolumnę kapilarną Rtx-WAX. W badanym zakresie czasów reakcji selektywności głównych produktów zmieniały się następująco: selektywność terpinolenu malała od 70 do 10% mol, selektywność gamma-terpinenu rosła od 10 do 26% mol, selektywność alfa-terpinenu rosła od 10 do 27% mol, a selektywność p-cymenu rosła od 3 do 44% mol, konwersja limonenu w miarę wydłużania czasu reakcji rosła od 31 do 96% mol.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób izomeryzacji limonenu w obecności katalizatora, pod ciśnieniem atmosferycznym, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się klinoptylolit w ilości 5–15% wagowej w mieszaninie reakcyjnej.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces prowadzi się w temperaturze 155–175°C, w czasie od 15 minut do 24 godzin.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces prowadzi się stosując intensywność mieszania 500 obr/min.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do reaktora wprowadza się w pierwszej kolejności limonen, a później katalizator.