

(19)



URZĄD  
PATENTOWY  
RZECZYPOSPOLITEJ  
POLSKIEJ

(10) **PL 245908 B1**

(12)

## Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **441470**

(22) Data zgłoszenia: **2022.06.14**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.12.18 BUP 51/2023**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.10.28 WUP 44/2024**

(51) MKP:

**C07C 45/27** (2006.01)

**B01J 29/89** (2006.01)

**C07C 35/28** (2006.01)

**C07C 33/00** (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. Justyna Zatorska, Szczecin, PL**

(54) Tytuł:

**Sposób utleniania  $\alpha$ -pinenu w obecności katalizatora tytanowo-silikatowego otrzymanego z wykorzystaniem templatów**

**PL 245908 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób utleniania  $\alpha$ -pinenu w obecności katalizatora tytanowo-silikatowego otrzymanego z wykorzystaniem templatów.

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

W patencie PL 235283 opisano proces utleniania  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -pinen, a później katalizator.

W zgłoszeniu patentowym P.424690 opisano sposób utleniania  $\alpha$ -pinenu 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  $\alpha$ -pinen, a później katalizator. Głównym produktem reakcji był tlenek  $\alpha$ -pinenu, oprócz niego w większych ilościach tworzyły się: werbenol, werbenon, karweol, myrtenol, myrtenal i aldehyd kamfoleinowy.

W zgłoszeniu patentowym P.430504 opisano sposób utleniania  $\alpha$ -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  $\alpha$ -pinen, a później katalizator, natomiast na końcu rozpoczynano podawanie tlenu z butli przez bełkotkę szklaną. W opisywanym sposobie utleniania  $\alpha$ -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  $\alpha$ -pinenu (90% mol i 99% mol).

W zgłoszeniu patentowym P.430505 opisano sposób utleniania  $\alpha$ -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  $\alpha$ -pinen, a później katalizator, natomiast na końcu rozpoczynano podawanie tlenu z butli przez bełkotkę szklaną.

W zgłoszeniu patentowym P.435576 opisano sposób utleniania  $\alpha$ -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, przemycie 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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -pinen, później katalizator, na samym końcu doprowadzano tlen przez bełkotkę. Podczas badań najwyższą selektywność tlenku  $\alpha$ -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  $\alpha$ -pinenu osiągnęła wartość 21 mol%. Natomiast najwyższą konwersję  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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 godzin, 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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -pinen, później katalizator, na samym końcu doprowadzano tlen przez bełkotkę. Podczas badań najwyższą selektywność tlenku  $\alpha$ -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  $\alpha$ -pinenu osiągnęła wartość 19 mol%. Natomiast najwyższą konwersję  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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%.

W zgłoszeniu patentowym P.439588 opisano sposób utleniania  $\alpha$ -pinenu w obecności katalizatora tytanowo-silikatowego Ti-SBA-15. Utlenianie prowadzono pod ciśnieniem atmosferycznym. Do reaktora szklanego wprowadzano w pierwszej kolejności  $\alpha$ -pinen, później katalizator, a na samym końcu doprowadzano tlen przez bełkotkę stosując przepływ tlenu 40 ml/min. W badaniach stosowano katalizator tytanowo-silikatowy Ti-SBA-15 o zawartości tytanu wynoszącej 0,76% wag., w ilości 0,025–1,50% wagowych w mieszaninie reakcyjnej. Badania nad procesem utleniania prowadzono w zakresie temperatur 80–130°C i w czasie od 1 godziny do 24 godzin. Intensywność mieszania mieszaniny reakcyjnej wynosiła 500 obr/minutę. W zaproponowanej metodzie utleniania, w odpowiednio dobranych warunkach (długi czas reakcji – 24 h) osiągnięto wysokie konwersje  $\alpha$ -pinenu sięgające 71% mol, w stosunkowo łagodnych warunkach: temperatura 120°C, ilość katalizatora 0,05% wag. i ciśnienie atmosferyczne. Selektywności głównych produktów wynosiły odpowiednio: werbenon 38% mol, werbeno 3% mol, myrtenol 3% mol, a myrtenal 2% mol.

Problemem technicznym do rozwiązania jest opracowanie takiej metodyki syntezy katalizatorów tytanowo-silikatowych, aby można było wykorzystać w ich syntezie tanie templaty pochodzenia naturalnego, w tym odpadowe, których zastosowanie pozwalałoby otrzymać nowe katalizatory tytanowo-silikatowe o większej aktywności w procesie utleniania  $\alpha$ -pinenu – zmniejszenie oporów w dyfuzji cząsteczek  $\alpha$ -pinenu do porów katalizatora, w których znajdują się centra aktywne tytanu i na których zachodzi proces utleniania  $\alpha$ -pinenu i dzięki temu osiągnąć zwiększenie konwersji surowca organicznego.

Sposób utleniania  $\alpha$ -pinenu w obecności katalizatora tytanowo-silikatowego otrzymanego z wykorzystaniem templaty, według wynalazku, pod ciśnieniem atmosferycznym, z intensywnością mieszania 500 obr/minutę, w atmosferze tlenu, do reaktora szklanego w pierwszej kolejności wprowadza się  $\alpha$ -pinen, a później katalizator, uzyskując mieszaninę reakcyjną, na samym końcu doprowadza się tlen przez bełkotkę stosując przepływ tlenu 40 ml/min charakteryzuje się tym, że proces utleniania prowadzi się w temperaturze od 80 do 130°C, a jako katalizator tytanowo-silikatowy stosuje się katalizator o zawartości tytanu 2,820% wagowych, w mieszaninie reakcyjnej w ilości 0,10–1,50% wagowych. Katalizator otrzymuje się z wykorzystaniem templaty w postaci odpadowych, zmielonych ziaren kawy poprzez umieszczenie 8,089 g surfaktantu Pluronic P123, 168,880 g wody dejonizowanej i 4,7 cm<sup>3</sup> kwasu solnego o stężeniu 35% w szklanym reaktorze znajdującym się w łaźni olejowej o temperaturze 35°C, zaopatrzonym w chłodnicę zwrotną oraz mieszadło mechaniczne. Następnie zawartość reaktora miesza się do uzyskania klarownego roztworu, po czym dodaje się mieszaninę 17,522 g o-krzemianu tetraetylu, 0,808 g o-tytanianu tetraizopropylu i 13,333 g odpadowych fusów kawy, gdzie stosunek masowy ciecz (suma mas dodanych wcześniej reagentów, które miały postać ciekłą) : odpadowe fusy wynosił 15 : 1. Odpadowe fusy kawy stanowią zmielone ziarna kawy po procesie parzenia, które suszy się w temperaturze pokojowej, a następnie przemywa się acetonem do momentu usunięcia zanieczyszczeń rozpuszczalnych w acetonie i suszy się w temperaturze 100°C w atmosferze powietrza, następnie zawartość reaktora miesza się 24 godziny, po czym wyłącza się mieszanie i pozostawia zawartość reaktora na kolejne 24 godziny, odsącza się otrzymany osad, który przemywa się wodą dejonizowaną, po czym suszy się w temperaturze 100°C przez 24 godziny, a następnie kalcynuje się w 550°C przez 5 godzin.

Korzystnie proces utleniania prowadzi się w czasie od 1 godziny do 24 godzin.

Zaletą zaproponowanego sposobu utleniania jest otrzymywanie w nim w odpowiednio dobranych warunkach (długi czas reakcji – 24 h) wysokich konwersji  $\alpha$ -pinenu sięgających 100% mol (na katalizatorze Ti-SBA-15 w podobnych warunkach konwersja  $\alpha$ -pinenu sięgała maksymalnie około 70% mol), w stosunkowo łagodnych warunkach: temperatura 120°C, ilość katalizatora 0,5% 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 utleniania  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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.

Rozwiązanie to obniża znacząco koszty związane z syntezą katalizatora i pozwala użyć do jego otrzymania odpadowe i odnawialne surowce pochodzenia naturalnego, których użycie zwiększa aktywność tak otrzymanego katalizatora.

Sposób według wynalazku przedstawiono w przykładach wykonania.

### Przykład 1

Katalizator tytanowo-silikatowy otrzymano metodą opisaną dla katalizatora Ti-SBA-15 – F. Berube i in. J. Phys. Chem. C, 112 (37) (2008), pp. 14403–14411. Przy czym w metodzie tej wprowadzono modyfikację polegającą na użyciu dodatkowych templatów w postaci zmielonych, użytych wcześniej do zaparzenia fusów kawy. Przed użyciem w syntezie katalizatora fusy były odpowiednio przygotowywane, polegało to na tym, że najpierw poddawano je suszeniu na powietrzu, potem były one kilkakrotnie przymywane acetonem w celu usunięcia zanieczyszczeń rozpuszczalnych w acetonie, a następnie fusy były suszone w suszarce w temperaturze 100°C. Później do reaktora szklanego zaopatrzonego w chłodnicę zwrotną oraz mieszadło mechaniczne i umieszczonego w łaźni olejowej o temp. 35°C dodawano kolejno: 8,089 g Pluronic P123, 168,880 g wody dejonizowanej i 4,7 cm<sup>3</sup> HCl, zawartość reaktora mieszano aż do momentu uzyskania klarownego roztworu, po czym dodawano mieszaninę o-krzemianu tetraetylu (17,522 g) i o-tytanianu tetraizopropylu (0,808 g) oraz 13,333 g przygotowanych wcześniej odpowiednio odpadowych fusów kawy (stosunek masowy ciecz : odpadowe fusy wynosił 15 : 1), zawartość reaktora mieszano przez 24 h, a następnie wyłączono mieszanie i pozostawiono zawartość reaktora na kolejne 24 h, po tym czasie osad odsączano, przemywano wodą dejonizowaną, suszono w 100°C przez 24 h i kalcynowano w 550°C przez 5 h.

Katalizator tak otrzymany zawierał 2,820% wag. tytanu.

### Przykład 2

Katalizator tytanowo-silikatowy zsyntezowany jak w przykładzie pierwszym i zastosowano go do utleniania  $\alpha$ -pinenu.

Proces prowadzono w reaktorze szklanym o pojemności 25 cm<sup>3</sup>, 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 9,874 g  $\alpha$ -pinenu (98% Aldrich) oraz 0,053 g katalizatora, 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  $\alpha$ -pinenu oraz selektywności odpowiednich produktów. W badanych warunkach uzyskano następujące wartości selektywności głównych produktów: tlenek  $\alpha$ -pinenu 9% mol, werbenol 11% mol, werbenon 23% mol, myrtenal 4% mol, myrtenol 2% mol, a konwersja  $\alpha$ -pinenu wyniosła 3% mol.

### Przykład 3

Katalizator tytanowo-silikatowy zsyntezowany jak w przykładzie pierwszym i zastosowano go do utleniania  $\alpha$ -pinenu.

Proces prowadzono w reaktorze szklanym o pojemności 25 cm<sup>3</sup>, 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 9,834 g  $\alpha$ -pinenu (98% Aldrich) oraz 0,051 g katalizatora, 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  $\alpha$ -pinenu oraz selektywności odpowiednich produktów. W badanych warunkach uzyskano następujące wartości selektywności głównych produktów: tlenek  $\alpha$ -pinenu 29% mol, werbenol 17% mol, werbenon 14% mol, myrtenal 2% mol, myrtenol 4% mol, a konwersja  $\alpha$ -pinenu wyniosła 34% mol.

#### Przykład 4

Katalizator tytanowo-silikatowy zsyntezowany jak w przykładzie pierwszym i zastosowano go do utleniania  $\alpha$ -pinenu.

Proces prowadzono w reaktorze szklanym o pojemności 25 cm<sup>3</sup>, 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 9,804 g  $\alpha$ -pinenu (98% Aldrich) oraz 0,010 g katalizatora, którego zawartość w mieszaninie reakcyjnej wynosiła 0,1% 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  $\alpha$ -pinenu oraz selektywności odpowiednich produktów. W badanych warunkach uzyskano następujące wartości selektywności głównych produktów: tlenek  $\alpha$ -pinenu 20% mol, werbenol 22% mol, werbenon 30% mol, myrtenal 5% mol, myrtenol 3% mol, a konwersja  $\alpha$ -pinenu wyniosła 26% mol.

#### Przykład 5

Katalizator tytanowo-silikatowy zsyntezowany jak w przykładzie pierwszym i zastosowano go do utleniania  $\alpha$ -pinenu.

Proces prowadzono w reaktorze szklanym o pojemności 25 cm<sup>3</sup>, 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 9,804 g  $\alpha$ -pinenu (98% Aldrich) oraz 0,152 g katalizatora, 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  $\alpha$ -pinenu oraz selektywności odpowiednich produktów. W badanych warunkach uzyskano następujące wartości selektywności głównych produktów: tlenek  $\alpha$ -pinenu 11% mol, werbenol 15% mol, werbenon 12% mol, myrtenal 3% mol, myrtenol 4% mol, a konwersja  $\alpha$ -pinenu wyniosła 13% mol.

### Przykład 6

Katalizator tytanowo-silikatowy zsyntezowany jak w przykładzie pierwszym i zastosowano go do utleniania  $\alpha$ -pinenu.

Proces prowadzono w reaktorze szklanym o pojemności 25 cm<sup>3</sup>, 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 19,673 g  $\alpha$ -pinenu (98% Aldrich) oraz 0,107 g katalizatora, którego zawartość w mieszaninie reakcyjnej wynosiła 0,5% 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  $\alpha$ -pinenu oraz selektywności odpowiednich produktów. W badanych warunkach uzyskano następujące wartości selektywności głównych produktów: tlenek  $\alpha$ -pinenu 23% mol, werbenol 2% mol, werbenon 4% mol, myrtenal 2% mol, myrtenol 4% mol, a konwersja  $\alpha$ -pinenu wyniosła 12% mol.

### Przykład 7

Katalizator tytanowo-silikatowy zsyntezowany jak w przykładzie pierwszym i zastosowano go do utleniania  $\alpha$ -pinenu.

Proces prowadzono w reaktorze szklanym o pojemności 25 cm<sup>3</sup>, 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 19,673 g  $\alpha$ -pinenu (98% Aldrich) oraz 0,107 g katalizatora, którego zawartość w mieszaninie reakcyjnej wynosiła 0,5% wag. Reakcję prowadzono w temperaturze 120°C, w czasie 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  $\alpha$ -pinenu oraz selektywności odpowiednich produktów. W badanych warunkach uzyskano następujące wartości selektywności głównych produktów: tlenek  $\alpha$ -pinenu 0% mol, werbenol 38% mol, werbenon 3% mol, myrtenal 2% mol, myrtenol 4% mol, a konwersja  $\alpha$ -pinenu wyniosła 100 mol.

## Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób utleniania  $\alpha$ -pinenu w obecności katalizatora tytanowo-silikatowego otrzymanego z wykorzystaniem templaty, pod ciśnieniem atmosferycznym, z intensywnością mieszania 500 obr/minutę, w atmosferze tlenu, do reaktora szklanego w pierwszej kolejności wprowadza się  $\alpha$ -pinen, a później katalizator, uzyskując mieszaninę reakcyjną, na samym końcu doprowadza się tlen przez bełkotkę stosując przepływ tlenu 40 ml/minutę **znamienny tym**, że proces utleniania prowadzi się w temperaturze od 80 do 130°C, a jako katalizator tytanowo-silikatowy stosuje się katalizator o zawartości tytanu 2,820% wagowych, w mieszaninie

reakcyjnej w ilości 0,10–1,50% wagowych, przy czym katalizator otrzymuje się z wykorzystaniem templaty w postaci odpadowych, zmielonych ziaren kawy poprzez umieszczenie 8,089 g surfaktantu Pluronic P123, 168,880 g wody dejonizowanej i 4,7 cm<sup>3</sup> kwasu solnego o stężeniu 35% w szklanym reaktorze znajdującym się w łaźni olejowej o temperaturze 35°C, zaopatrzonym w chłodnicę zwrotną oraz mieszadło mechaniczne, następnie zawartość reaktora miesza się do uzyskania klarownego roztworu, po czym dodaje się mieszaninę 17,522 g o-krzemianu tetraetylu, 0,808 g o-tytanianu tetraizopropylu i 13,333 g odpadowych fusów kawy, gdzie stosunek masowy ciecz : odpadowe fusy wynosił 15 : 1, przy czym odpadowe fusy kawy stanowią zmielone ziarna kawy po procesie parzenia, które suszy się w temperaturze pokojowej, a następnie przemywa się acetonem do momentu usunięcia zanieczyszczeń rozpuszczalnych w acetonie i suszy się w temperaturze 100°C w atmosferze powietrza, następnie zawartość reaktora miesza się 24 godziny, po czym wyłącza się mieszanie i pozostawia zawartość reaktora na kolejne 24 godziny, odsącza się otrzymany osad, który przemywa się wodą dejonizowaną, po czym suszy się w temperaturze 100°C przez 24 godziny, a następnie kalcynuje się w 550°C przez 5 godzin.

2. Sposób utleniania  $\alpha$ -pinenu według zastrz. 1, **znamiennym tym**, że proces utleniania prowadzi się w czasie od 1 godziny do 24 godzin.