

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL** (11) **237108**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **424690**

(22) Data zgłoszenia: **27.02.2018**

(51) Int. Cl.

**C07D 301/04 (2006.01)**

**C07D 303/04 (2006.01)**

**B01J 29/89 (2006.01)**

(54)

**Sposób utleniania alfa-pinenu**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**09.09.2019 BUP 19/19**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**22.03.2021 WUP 06/21**

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(y) wynalazku:

**AGNIESZKA WRÓBLEWSKA, Szczecin, PL  
KAROL MIĄDLICKI, Szczecin, PL  
DOMINIKA KŁOSIN, Gryfino, PL**

**PL 237108 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób utleniania  $\alpha$ -pinenu w obecności katalizatora.

Jeden z monoterpenu –  $\alpha$ -pinen jest głównym składnikiem terpentyny, ubocznego produktu, który otrzymuje w trakcie produkcji celulozy. Cena  $\alpha$ -pinenu jest stosunkowo niska. Uważa się go za surowiec odnawialny o wielkim potencjale w produkcji leków, perfum i aromatów spożywczych.

W publikacji B. Qi, X.-H. Lu, S.-Y. Fang, J. Lei, Y.-L. Dong, D. Zhou, Q.-H. Xia, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 334 (2011) 44–51 przedstawiono metodę utleniania  $\alpha$ -pinenu przy zastosowaniu Co-ZSM-5 (ZSM-5 po wymianie jonowej sodu na kobalt). Proces prowadzono głównie w dimetyloformamidzie ale także w dimetyloacetamidzie, dioksanie, cykloheksanolu i toluenie, które służyły jako rozpuszczalniki. Wodorotlenek tert-butylu posłużył jako inicjator reakcji. Utleniaczem był tlen z powietrza, który doprowadzono przez barbotaż. Reakcja była prowadzona w temperaturze 50–100°C przez 5 godzin. Autorom udało się uzyskać konwersję  $\alpha$ -pinenu 68,3%. Głównym produktem utleniania był tlenek  $\alpha$ -pinenu (selektywność do 71,4%). Otrzymano również werbenol i werbenon. Wprowadzenie do Co-ZSM-5 ligandów typu zasady Schiff'a pozwoliło na zwiększenie konwersji  $\alpha$ -pinenu do 95,3% i selektywności do tlenku  $\alpha$ -pinenu do 88,4%. W publikacji B. Tang, X.-H. Lu, D. Zhou, J. Lei, Z.-H. Niu, J. Fan, Q.-H. Xia, *Catalysis Communications* 21 (2012) 68–71 opisano także badanie kobaltowych formy zeolitów Co-ZSM-5  $\beta$ , 3A, 4A, Y jako katalizatorów utleniania  $\alpha$ -pinenu. Przy zastosowaniu Co-ZSM-5 uzyskano najwyższą konwersję  $\alpha$ -pinenu równą 92,8%. Selektywność w stosunku do tlenku  $\alpha$ -pinenu wyniosła 86,1%. Pozostałymi produktami były werbenol i werbenon. Proces prowadzono w obecności wodoronadtlenku tert-butylu w dimetyloformamidzie jako rozpuszczalniku. Utleniaczem był tlen powietrza doprowadzany do środowiska reakcji przez barbotaż. Reakcją prowadzono przez 5 godzin w temperaturze 90°C.

W zgłoszeniu patentowym P 419524 opisano proces utleniania  $\alpha$ -pinenu na katalizatorze ZSM-5. Katalizator ZSM-5 stosowano w ilości 10% wag w mieszaninie reakcyjnej, przy czym proces prowadzono pod ciśnieniem atmosferycznym, w atmosferze powietrza, w temperaturze 40–120°C, w czasie od 1 do 48 godzin, stosując intensywność mieszania 500 obr/minutę. Do reaktora szklanego wprowadza się w pierwszej kolejności  $\alpha$ -pinen, a później katalizator. Jako produkty główne tego procesu otrzymano: tlenek  $\alpha$ -pinenu, diol tlenku  $\alpha$ -pinenu, sobrerol, verbenol, verbenon, karweol, myrtenol, myrtenal, pino-karweol, aldehyd kamfolenowy, 3-pinen-2-ol, izopinokamfenol.

Nieoczekiwanie okazało się, że możliwe jest utlenienie  $\alpha$ -pinenu w obecności katalizatorów TS-1 o różnej zawartości tytanu i za pomocą tlenu z powietrza. Katalizator TS-1 posiada taką samą strukturę krystaliczną (typ MFI) jak katalizator ZSM-5, różni je tylko to, że katalizator TS-1 zawiera również atomy tytanu w swojej strukturze.

Katalizatory TS-1 otrzymano metodą hydrotermalną opisaną w artykule, którego autorami są: A. Thangaraj, R. Kumar, P. Ratnasamy, *Direct catalytic hydroxylation of benzene with hydrogen peroxide over titanium-silicalite zeolites*, *Appl. Catal.* 57 (1990) L1–L3. W tej metodzie zastosowano następujące surowce: wodorotlenek tetrapropylamoniowy (TPAOH) jako templat, o-krzemian tetraetylu (TEOS) jako źródło krzemu, o-tytanian tetrabutylu (TBOT), jako źródło tytanu i alkohol izopropylowy (IPA). W reaktorze szklanym o pojemności 1000 cm<sup>3</sup> rozpuszczono stosując intensywne mieszanie 41,006 g TEOS, 16,75 g wody dejonizowanej i 22,6 g IPA. Następnie do tego roztworu wkroplono 14,4 g TPAOH, po czym bardzo powoli wkroplono mieszaninę 2,026 g TBOT i 5 g IPA. Całość utrzymywano przez 1 h w temperaturze 57°C. Po tym czasie wkroplono mieszaninę 57,51 g TPAOH i 40,1 g wody dejonizowanej. Tak otrzymaną mieszaninę utrzymywano, stosując intensywne mieszanie, w reaktorze szklanym w temperaturze 80°C przez 12 h, a następnie przeniesiono do autoklawu, w którym przebywała przez 7 dni w temperaturze 170°C (bez mieszania). Po tym czasie mieszaninę umieszczono w suszarce w temperaturze 100°C w celu odparowania rozpuszczalników. Otrzymane ciało stałe następnie roztarto i kalcynowano w temperaturze 550°C przez 12 godzin. Otrzymano gotowy produkt w postaci białego proszku. Otrzymano 4 katalizatory TS-1 o następującej zawartości tytanu: 40 : 1, 30 : 1, 20 : 1 i 10 : 1 o następującej zawartości tytanu:

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.

Sposób utleniania  $\alpha$ -pinenu, według wynalazku, w obecności katalizatora, w atmosferze powietrza, pod ciśnieniem atmosferycznym, z intensywnością mieszania 500 obr/minutę, charakteryzuje się tym, że stosuje się katalizator TS-1 o zawartości tytanu od 3,08% wag do 9,92% wagowych, w ilości od

0,25% wag do 10% wagowych w mieszaninie reakcyjnej, przy czym proces prowadzi się w temperaturze 60–140°C, w czasie od 0,25 h do 72 h godzin. Do reaktora szklanego wprowadza się w pierwszej kolejności  $\alpha$ -pinen, a później katalizator.

Zaletą zaproponowanego sposobu jest to, że nie wymaga on inicjatora ani rozpuszczalnika ani nawet barbotażu powietrza, gdyż zachodzi tutaj autoksydacja  $\alpha$ -pinenu bezpośrednio tlenem z powietrza w wyniku oddziaływania cząsteczek  $\alpha$ -pinenu z powierzchnią katalizatora. Inną, istotną korzyścią zastosowanej metody katalitycznego utleniania  $\alpha$ -pinenu, jest otrzymywanie w niej takich produktów jak: tlenek  $\alpha$ -pinenu, diol tlenku  $\alpha$ -pinenu, verbenol, verbenon, karweol, myrtenol, myrtenal i aldehyd kamfolenowy – są to związki o wielu zastosowaniach praktycznych. Produkty utleniania  $\alpha$ -pinenu są ważnymi prekursorami przemysłu produkującego związki smakowe i zapachowe.

Sposób według wynalazku przedstawiono w przykładach wykonania.

#### Przykład 1

Badania prowadzono w reaktorze szklanym o pojemności 25 cm<sup>3</sup>, który był zaopatrzony w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne z funkcją grzejną oraz sterownikiem temperatury ( $\pm 1^\circ\text{C}$ ). Do reaktora wprowadzano 2,048 g  $\alpha$ -pinenu (98% Aldrich) oraz 0,159 g katalizatora TS-1 o zawartości Ti 3,39% wag (zawartość katalizatora w mieszaninie reakcyjnej wynosiła 5% wag). Reaktor umieszczano w łapie, a następnie zanurzano w łaźni olejowej i poddawano mieszanemu w temperaturze 60°C, pod ciśnieniem atmosferycznym i w atmosferze powietrza. Próbkę do analiz pobierano po 6 godzinach. Szybkość mieszania wynosiła 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 wykonano metodą GC aparatem FOCUS firmy Thermo z kolumną TR-FAME, wyposażonym w detektor płomieniowo-jonizacyjny. Warunki prowadzenia analiz były następujące: izotermicznie w temp. 60°C przez 7 minut, następnie wzrost temperatury 15°C/min do 240°C, następnie izotermicznie w temperaturze 240°C przez 4 minuty, temperatura dozownika 200°C, przepływ gazu nośnego 0,7 ml/min. Analiza ilościowa prowadzona była z wykorzystaniem metody wzorca zewnętrznego (krzywej wzorcowej). Dla każdego z oznaczonych produktów przygotowano krzywą kalibracyjną, składającą się z 8 punktów pomiarowych (każde ze stężeń przygotowywane było oddzielnie), w zakresie od 1 do 30% wag, współczynnik dopasowania R<sup>2</sup> dla każdej z krzywych był nie mniejszy niż 99,99%. 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 produktów: tlenku  $\alpha$ -pinenu 16% mol, diolu  $\alpha$ -pinenu 2% mol, verbenol 21% mol, verbenon 20% mol, karweol 1% mol, myrtenol 4% mol, myrtenal 5% mol, aldehyd kamfolenowy 15% mol i inne produkty utleniania 15% mol. Konwersja alfa-pinenu wyniosła 9% mol.

#### Przykład 2

Badania prowadzono w reaktorze szklanym o pojemności 25 cm<sup>3</sup>, który był zaopatrzony w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne z funkcją grzejną oraz sterownikiem temperatury ( $\pm 1^\circ\text{C}$ ). Do reaktora wprowadzano 2,950 g  $\alpha$ -pinenu (98% Aldrich) oraz 0,150 g katalizatora TS-1 o zawartości Ti 3,39% wag (zawartość katalizatora w mieszaninie reakcyjnej wynosiła 5% wag). Reaktor umieszczano w łapie, a następnie zanurzano w łaźni olejowej i poddawano mieszanemu w temperaturze 140°C, pod ciśnieniem atmosferycznym i w atmosferze powietrza. Próbkę do analiz pobierano po 6 godzinach. Szybkość mieszania wynosiła 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 wykonano metodą GC aparatem FOCUS firmy Thermo z kolumną TR-FAME, wyposażonym w detektor płomieniowo-jonizacyjny. Warunki prowadzenia analiz były następujące: izotermicznie w temp. 60°C przez 7 minut, następnie wzrost temperatury 15°C/min do 240°C, następnie izotermicznie w temp. 240°C przez 4 minuty, temperatura dozownika 200°C, przepływ gazu nośnego 0,7 ml/min. Analiza ilościowa prowadzona była z wykorzystaniem metody wzorca zewnętrznego (krzywej wzorcowej). Dla każdego z oznaczonych produktów przygotowano krzywą kalibracyjną, składającą się z 8 punktów pomiarowych (każde ze stężeń przygotowywane było oddzielnie), w zakresie od 1 do 30% wag, współczynnik dopasowania R<sup>2</sup> dla każdej z krzywych był nie mniejszy niż 99,99%. 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 produktów: tlenku  $\alpha$ -pinenu 24% mol, diolu  $\alpha$ -pinenu 1% mol, verbenol 8% mol, verbenon 28 mol, karweol 2% mol,

myrtenol 3% mol, myrtenal 6% mol, aldehyd kamfolenowy 14% mol i inne produkty utleniania 15% mol. Konwersja alfa-pinenu wyniosła 9% mol.

#### Przykład 3

Badania prowadzono w reaktorze szklanym o pojemności 25 cm<sup>3</sup>, który był zaopatrzony w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne z funkcją grzejącą oraz sterownikiem temperatury ( $\pm 1^\circ\text{C}$ ). Do reaktora wprowadzano 2,949 g  $\alpha$ -pinenu (98% Aldrich) oraz 0,008 g katalizatora TS-1 o zawartości Ti 3,39% wag (zawartość katalizatora w mieszaninie reakcyjnej wynosiła 0,25% wag). Reaktor umieszczano w łapie, a następnie zanurzano w łaźni olejowej i poddawano mieszanemu w temperaturze 80°C, pod ciśnieniem atmosferycznym i w atmosferze powietrza. Próbkę do analiz pobierano po 6 godzinach. Szybkość mieszania wynosiła 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 wykonano metodą GC aparatem FOCUS firmy Thermo z kolumną TR-FAME, wyposażonym w detektor płomieniowo-jonizacyjny. Warunki prowadzenia analiz były następujące: izotermicznie w temp. 60°C przez 7 minut, następnie wzrost temperatury 15°C/min do 240°C, następnie izotermicznie w temp. 240°C przez 4 minuty, temperatura dozownika 200°C, przepływ gazu nośnego 0,7 ml/min. Analiza ilościowa prowadzona była z wykorzystaniem metody wzorca zewnętrznego (krzywej wzorcowej). Dla każdego z oznaczonych produktów przygotowano krzywą kalibracyjną, składającą się z 8 punktów pomiarowych (każde ze stężeń przygotowywane było oddzielnie), w zakresie od 1 do 30% wag, współczynnik dopasowania R<sup>2</sup> dla każdej z krzywych był nie mniejszy niż 99,99%. 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 produktów: tlenku  $\alpha$ -pinenu 30% mol, diolu  $\alpha$ -pinenu 2% mol, verbenol 17% mol, verbenon 18 mol, karweol 1% mol, myrtenol 3% mol, myrtenal 5% mol, aldehyd kamfolenowy 9% mol i inne produkty utleniania 14% mol. Konwersja alfa-pinenu wyniosła 16% mol.

#### Przykład 4

Badania prowadzono w reaktorze szklanym o pojemności 25 cm<sup>3</sup>, który był zaopatrzony w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne z funkcją grzejącą oraz sterownikiem temperatury ( $\pm 1^\circ\text{C}$ ). Do reaktora wprowadzano 2,949 g  $\alpha$ -pinenu (98% Aldrich) oraz 0,302 g katalizatora TS-1 o zawartości Ti 3,39% wag (zawartość katalizatora w mieszaninie reakcyjnej wynosiła 10% wag). Reaktor umieszczano w łapie, a następnie zanurzano w łaźni olejowej i poddawano mieszanemu w temperaturze 80°C, pod ciśnieniem atmosferycznym i w atmosferze powietrza. Próbkę do analiz pobierano po 6 godzinach. Szybkość mieszania wynosiła 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 wykonano metodą GC aparatem FOCUS firmy Thermo z kolumną TR-FAME, wyposażonym w detektor płomieniowo-jonizacyjny. Warunki prowadzenia analiz były następujące: izotermicznie w temp. 60°C przez 7 minut, następnie wzrost temperatury 15°C/min do 240°C, następnie izotermicznie w temp. 240°C przez 4 minuty, temperatura dozownika 200°C, przepływ gazu nośnego 0,7 ml/min. Analiza ilościowa prowadzona była z wykorzystaniem metody wzorca zewnętrznego (krzywej wzorcowej). Dla każdego z oznaczonych produktów przygotowano krzywą kalibracyjną, składającą się z 8 punktów pomiarowych (każde ze stężeń przygotowywane było oddzielnie), w zakresie od 1 do 30% wag, współczynnik dopasowania R<sup>2</sup> dla każdej z krzywych był nie mniejszy niż 99,99%. 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 produktów: tlenku  $\alpha$ -pinenu 23% mol, diolu  $\alpha$ -pinenu 1% mol, verbenol 20% mol, verbenon 20 mol, karweol 1% mol, myrtenol 3% mol, myrtenal 5% mol, aldehyd kamfolenowy 11 mol i inne produkty utleniania 15% mol. Konwersja alfa-pinenu wyniosła 15% mol.

#### Przykład 5

Badania prowadzono w reaktorze szklanym o pojemności 25 cm<sup>3</sup>, który był zaopatrzony w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne z funkcją grzejącą oraz sterownikiem temperatury ( $\pm 1^\circ\text{C}$ ). Do reaktora wprowadzano 4,929 g  $\alpha$ -pinenu (98% Aldrich) oraz 0,055 g katalizatora TS-1 o zawartości Ti 3,39% wag (zawartość katalizatora w mieszaninie reakcyjnej wynosiła 1% wag). Reaktor umieszczano w łapie, a następnie zanurzano w łaźni olejowej i poddawano mieszanemu w temperaturze 80°C, pod ciśnieniem atmosferycznym i w atmosferze powietrza. Próbkę do analiz pobierano po: 0,25 h, 0,5 h, 1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 5 h, 6 h, 8 h, 24 h, 48 h i 72 h. Szybkość mieszania wynosiła 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 wykonano metodą GC aparatem FOCUS firmy Thermo z kolumną TR-FAME, wyposażonym w detektor płomieniowo-jonizacyjny. Warunki prowadzenia analiz były następujące: izotermicznie w temp. 60°C przez 7 minut, następnie wzrost temperatury 15°C/min do 240°C, następnie izotermicznie w temp. 240°C przez 4 minuty, temperatura dozownika 200°C, przepływ gazu nośnego 0,7 ml/min. Analiza ilościowa prowadzona była z wykorzystaniem metody wzorca zewnętrznego (krzywej wzorcowej). Dla każdego z oznaczonych produktów przygotowano krzywą kalibracyjną, składającą się z 8 punktów pomiarowych (każde ze stężeń przygotowywane było oddzielnie), w zakresie od 1 do 30% wag, współczynnik dopasowania  $R^2$  dla każdej z krzywych był nie mniejszy niż 99,99%. Dla każdej z przeprowadzonych syntez sporządzono bilans masowy, uwzględniający takie funkcje procesu jak: konwersja  $\alpha$ -pinenu oraz selektywności odpowiednich produktów. Dla czasu reakcji 0,25 h uzyskano następujące wartości selektywności produktów: tlenku  $\alpha$ -pinenu 33% mol, diolu  $\alpha$ -pinenu 2% mol, verbenol 16% mol, verbenon 18 mol, karweol 1% mol, myrtenol 4% mol, myrtenal 6% mol, aldehyd kamfolenowy 15 mol, inne produkty utleniania 5% mol, a konwersja alfa-pinenu wyniosła 4% mol. Dla czasu reakcji 72 h uzyskano następujące wartości selektywności produktów: tlenku  $\alpha$ -pinenu 1% mol, diolu  $\alpha$ -pinenu 1% mol, verbenol 19% mol, verbenon 18 mol, karweol 3% mol, myrtenol 3% mol, myrtenal 2% mol, aldehyd kamfolenowy 6% mol, inne produkty utleniania 49 mol, a konwersja alfa-pinenu wyniosła 54% mol.

#### Przykład 6

Badania prowadzono w reaktorze szklanym o pojemności 25 cm<sup>3</sup>, który był zaopatrzony w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne z funkcją grzejną oraz sterownikiem temperatury ( $\pm 1^\circ\text{C}$ ). Do reaktora wprowadzano 2,946 g  $\alpha$ -pinenu (98% Aldrich) oraz 0,034 g katalizatora TS-1 o zawartości Ti 9,92% wag (zawartość katalizatora w mieszaninie reakcyjnej wynosiła 1% wag). Reaktor umieszczano w łapie, a następnie zanurzano w łaźni olejowej i poddawano mieszaniną w temperaturze 80°C, pod ciśnieniem atmosferycznym i w atmosferze powietrza. Czas reakcji wynosił 6 h. Szybkość mieszania wynosiła 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 wykonano metodą GC aparatem FOCUS firmy Thermo z kolumną TR-FAME, wyposażonym w detektor płomieniowo-jonizacyjny. Warunki prowadzenia analiz były następujące: izotermicznie w temp. 60°C przez 7 minut, następnie wzrost temperatury 15°C/min do 240°C, następnie izotermicznie w temp. 240°C przez 4 minuty, temperatura dozownika 200°C, przepływ gazu nośnego 0,7 ml/min. Analiza ilościowa prowadzona była z wykorzystaniem metody wzorca zewnętrznego (krzywej wzorcowej). Dla każdego z oznaczonych produktów przygotowano krzywą kalibracyjną, składającą się z 8 punktów pomiarowych (każde ze stężeń przygotowywane było oddzielnie), w zakresie od 1 do 30% wag, współczynnik dopasowania  $R^2$  dla każdej z krzywych był nie mniejszy niż 99,99%. Dla każdej z przeprowadzonych syntez sporządzono bilans masowy, uwzględniający takie funkcje procesu jak: konwersja  $\alpha$ -pinenu oraz selektywności odpowiednich produktów. Dla czasu reakcji 6 h uzyskano następujące wartości selektywności produktów: tlenku  $\alpha$ -pinenu 30% mol, diolu  $\alpha$ -pinenu 1% mol, verbenol 19% mol, verbenon 18 mol, karweol 1% mol, myrtenol 2% mol, myrtenal 3% mol, aldehyd kamfolenowy 9% mol, inne produkty utleniania 18% mol, a konwersja alfa-pinenu wyniosła 15% mol.

#### Przykład 7

Badania prowadzono w reaktorze szklanym o pojemności 25 cm<sup>3</sup>, który był zaopatrzony w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne z funkcją grzejną oraz sterownikiem temperatury ( $\pm 1^\circ\text{C}$ ). Do reaktora wprowadzano 2,965 g  $\alpha$ -pinenu (98% Aldrich) oraz 0,031 g katalizatora TS-1 o zawartości Ti 3,08% wag (zawartość katalizatora w mieszaninie reakcyjnej wynosiła 1% wag). Reaktor umieszczano w łapie, a następnie zanurzano w łaźni olejowej i poddawano mieszaniną w temperaturze 80°C, pod ciśnieniem atmosferycznym i w atmosferze powietrza. Czas reakcji wynosił 6 h.

Szybkość mieszania wynosiła 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 wykonano metodą GC aparatem FOCUS firmy Thermo z kolumną TR-FAME, wyposażonym w detektor płomieniowo-jonizacyjny. Warunki prowadzenia analiz były następujące: izotermicznie w temp. 60°C przez 7 minut, następnie wzrost temperatury 15°C/min do 240°C, następnie izotermicznie w temp. 240°C przez 4 minuty, temperatura dozownika 200°C, przepływ gazu nośnego 0,7 ml/min. Analiza ilościowa prowadzona była

z wykorzystaniem metody wzorca zewnętrznego (krzywej wzorcowej). Dla każdego z oznaczonych produktów przygotowano krzywą kalibracyjną, składającą się z 8 punktów pomiarowych (każde ze stężeń przygotowywane było oddzielnie), w zakresie od 1 do 30% wag, współczynnik dopasowania  $R^2$  dla każdej z krzywych był nie mniejszy niż 99,99%. Dla każdej z przeprowadzonych syntez sporządzono bilans masowy, uwzględniający takie funkcje procesu jak: konwersja  $\alpha$ -pinenu oraz selektywności odpowiednich produktów. Dla czasu reakcji 6 h uzyskano następujące wartości selektywności produktów: tlenku  $\alpha$ -pinenu 31% mol, diolu  $\alpha$ -pinenu 1% mol, verbenol 19% mol, verbenon 17 mol, karweol 1% mol, myrtenol 8% mol, myrtenal 3% mol, aldehyd kamfolenowy 9% mol, inne produkty utleniania 12% mol, a konwersja alfa-pinenu wyniosła 19% mol.

### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób utleniania  $\alpha$ -pinenu w obecności katalizatora, pod ciśnieniem atmosferycznym, w atmosferze powietrza, z intensywnością mieszania 500 obr/minutę, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator TS-1 o zawartości tytanu od 3,08 do 9,92% wagowych, w ilości od 0,25 do 10% wagowych w mieszaninie reakcyjnej, przy czym proces prowadzi się w temperaturze 60–140°C, w czasie od 0,25 do 72 godzin.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do reaktora szklanego wprowadza się w pierwszej kolejności  $\alpha$ -pinen, a później katalizator.