

mgr Monika Radkowska

Rozprawa doktorska

„IZOMERYZACJA ZWIĄZKÓW POCHODZENIA NATURALNEGO NA  
KATALIZATORACH TYTANOWO-SILIKATOWYCH I WYBRANYCH POROWATYCH  
MINERAŁACH”

„THE ISOMERISATION OF COMPOUNDS OF NATURAL ORIGIN ON  
TITANIUM-SILICATE CATALYSTS AND SELECTED POROUS MINERALS”

Rozprawa doktorska  
napisana pod kierunkiem:

prof. dr hab. inż. Agnieszki Wróblewskiej

promotor pomocniczy:

dr inż. Edyta Kucharska

Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej

Katedra Inżynierii Materiałów Katalitycznych i Sorpcyjnych

Szczecin, 2023

## Spis skrótów i oznaczeń stosowanych w pracy:

**SFE** - z ang. supercritical fluid extraction, czyli ekstrakcja płynem w stanie nadkrytycznym,

**TEOS** - o-krzemian tetraetylu,

**PEO<sub>106</sub> PPO<sub>70</sub> PEO<sub>106</sub>** - poli(tlenek etylenu)<sub>106</sub> -poli(tlenek propylenu)<sub>70</sub>-poli(tleneketylenu)<sub>106</sub>,

**Pluronic F127** – poli(tlenek etylenu)<sub>106</sub> -poli(tlenek propylenu)<sub>70</sub>-poli(tleneketylenu)<sub>106</sub>,

**Pluronic P123** - poli(tlenek etylenu)<sub>20</sub> -poli(tlenek propylenu)<sub>70</sub>-poli(tleneketylenu)<sub>20</sub>,

**TiPOT** - ortotytanian tetraizopropylu,

**TBOT** - ortotytanian tetrabutylu,

**CTABr** - bromek cetylotrimetyloamoniowy,

**EDX** - z ang. energy dispersive X-ray spectrometer (spektroskopia rentgenowska z dyspersją energii),

**SBU** - z ang. secondary building unit, czyli wtórna jednostka strukturalna.

## Spis treści:

1. STRESZCZENIE (wersja polska i wersja angielska).....	6
2. WSTĘP.....	8
3. CZĘŚĆ LITERATUROWA .....	10
3.1. CZYM SĄ OLEJKI ETERYCZNE?.....	10
3.2. METODY OTRZYMYWANIA OLEJKÓW ETERYCZNYCH NA PRZYKŁADZIE OLEJKU POMARAŃCZOWEGO .....	11
3.2.1. WYTŁACZANIE .....	12
3.2.2. EKSTRAKcja CIECZĄ W WARUNKACH NADKRYTYCZNYCH .....	14
3.2.3. METODA MIKROFALOWEJ DYFUZJI I GRAWITACJI (MGH).....	16
3.2.4. OTRZYMYWANIE OLEJKU ETERYCZNEGO METODĄ DESTYLACJI Z PARĄ WODNĄ..	17
3.2.5. OTRZYMYWANIE OLEJKU ETERYCZNEGO METODĄ DESTYLACJI PROSTEJ .....	18
3.3. LIMONEN .....	20
3.3.1. ZASTOSOWANIA LIMONENU.....	20
3.3.2. PRODUKTY IZOMERYZACJI LIMONENU .....	24
3.3.3. IZOMERYZACJA LIMONENU .....	27
3.4. OLEJEK ETERYCZNY Z KMINKU ZWYCZAJNEGO .....	33
3.5. KARWON .....	34
3.5.1. ZASTOSOWANIA S-KARWONU .....	34
3.5.2. IZOMERYZACJA S-KARWONU .....	38
3.6. AKTYWNOŚĆ MIKROBIOLOGICZNA S-KARWONU I KARWAKROLU .....	41
3.6.1. WŁAŚCIWOŚCI ANTYMIKROBIOLOGICZNE KARWONU .....	41
3.6.2. WŁAŚCIWOŚCI ANTYMIKROBIOLOGICZNE KARWAKROLU .....	42
3.7. WŁAŚCIWOŚCI PRZECIWUTLENIAJĄCE .....	45
3.7.1. MECHANIZM DEZAKTYWACJI RODNIKA DPPH.....	46
3.8. CHARAKTERYSTYKA KATALIZATORÓW STOSOWANYCH W BADANIACH KATALITYCZNYCH NAD IZOMERYZACJĄ LIMONENU I S-KARWONU .....	48
8.1. MATERIAŁ POROWATY Ti-MCM-41 .....	50
8.2. MATERIAŁ POROWATY Ti-SBA-15 .....	52
8.3. MATERIAŁ POROWATY Ti-SBA-16 .....	60
8.4. KLINOPTYLOLIT POCHODZENIA NATURALNEGO .....	65
8.5. KLINOPTYLOLIT SYNTETYCZNY .....	68

4. CEL PRACY.....	70
5. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA .....	71
5.1. OTRZYMYWANIE OLEJKU ETERYCZNEGO ZE SKÓREK POMARAŃCZY.....	71
5.1.1. OTRZYMYWANIE OLEJKU ETERYCZNEGO ZE SKÓREK POMARAŃCZY METODĄ DESTYLACJI PROSTEJ (HYDRODESTYLACJI) .....	72
5.1.2. OTRZYMYWANIE OLEJKU ETERYCZNEGO ZE SKÓREK POMARAŃCZY METODĄ DESTYLACJI Z PARĄ WODNĄ.....	73
5.1.3. OTRZYMYWANIE OLEJKU ETERYCZNEGO ZE SKÓREK POMARAŃCZY METODĄ EKSTRAKCJI HEKSANEM .....	73
5.1.4. OMÓWIENIE WYNIKÓW ZWIĄZANYCH Z POZYSKIWIANIEM OLEJKU POMARAŃCZOWEGO ZE SÓREK POMARAŃCZY I WNIOSKI.....	74
5.1.5. PORÓWNANIE ILOŚCI OLEJKU ETERYCZNEGO OTRZYMYWANEGO ZE SKÓREK POMARAŃCZY: ŚWIEŻYCH, SUSZONYCH I MROŻONYCH.....	76
5.2. SYNTEZA KATALIZATORÓW STOSOWANYCH W BADANIACH KATALITYCZNYCH.....	78
5.2.1. SYNTEZA KATALIZATORA Ti-MCM-41.....	78
5.2.2. SYNTEZA KATALIZATORA Ti-SBA-15 .....	79
5.2.3. SYNTEZA Ti-SBA-16.....	79
5.2.4. SYNTEZA KLINOPTYLOLITU.....	83
5.3. BADANIA INSTRUMENTALNE MATERIAŁÓW POROWATYCH STOSOWANYCH W BADANIACH KATALITYCZNYCH (Ti-MCM-41, Ti-SBA-15, Ti-SBA-16, KLINOPTYLOLIT POCHODZENIA NATURALNEGO I KLINOPTYLOLIT SYNTETYCZNY).....	85
5.4. SPOSÓB PROWADZENIA PROCESU IZOMERYZACJI LIMONENU I S-KARWONU, IDENTYFIKACJA PRODUKTÓW IZOMERYZACJI METODĄ CHROMATOGRAFII GAZOWEJ I OBLICZANIE GŁÓWNYCH WIELKOŚCI OPISUJĄCYCH PROCES IZOMERYZACJI.....	109
5.5. IZOMERYZACJA LIMONENU.....	112
5.5.1. IZOMERYZACJA LIMONENU KATALIZOWANA Ti-MCM-41.....	112
5.5.2. IZOMERYZACJA LIMONENU KATALIZOWANA Ti-SBA-15.....	119
5.5.3. IZOMERYZACJA LIMONENU KATALIZOWANA Ti-SBA-16.....	126
5.5.4. IZOMERYZACJA LIMONENU KATALIZOWANA NATURALNYM KLINOPTYLOLITEM. ....	139
5.5.5. PORÓWNANIE WYNIKÓW UZYSKANYCH PODCZAS IZOMERYZACJI LIMONENU... ..	149
5.6. OTRZYMYWANIE OLEJKU ETERYCZNEGO Z ODPADÓW Z KMINKU ZWYCZAJNEGO....	154
5.7. ROZDZIAŁ SKŁADNIKÓW OLEJKU ETERYCZNEGO POZYSKANEGO Z ODPADÓW Z KMINKU ZWYCZAJNEGO .....	156
5.8. IZOMERYZACJA S-KARWONU .....	157
5.8.1. IZOMERYZACJA S-KARWONU NA Ti-MCM-41.....	157
5.8.2. IZOMERYZACJA S-KARWONU NA Ti-SBA-15.....	159
5.8.3. IZOMERYZACJA S-KARWONU NA Ti-SBA-16.....	161

5.8.4. IZOMERYZACJA S-KARWONU KATALIZOWANA NATURALNYM KLINOPTYLOLITEM .....	164
5.8.5. IZOMERYZACJA S-KARWONU I LIMONENU NA SYNTETYCZNYM KLINOPTYLOLICIE .....	170
5.8.6. PORÓWNANIE WYNIKÓW UZYSKANYCH PODCZAS IZOMERYZACJI S-KARWONU.	173
5.9. BADANIE WŁAŚCIWOŚCI MIKROBIOLOGICZNYCH LIMONENU I PRODUKTÓW JEGO IZOMERYZACJI JAKO DODATKÓW DO PRODUKTÓW KOSMETYCZNYCH (KREMÓW) .....	176
5.9.1. TESTY MIKROBIOLOGICZNE.....	177
5.9.2. PRZYGOTOWANIE KREMÓW .....	178
5.9. 3. DYSKUSJA WYNIKÓW .....	179
5.10. BADANIA NAD WŁAŚCIWOŚCIAMI PRZECIWUTLENIAJĄCYMI LIMONENU I S-KARWONU ORAZ PRODUKTÓW ICH IZOMERYZACJI METODĄ DPPH .....	185
5.10.1. SPOSÓB OZNACZANIA WŁAŚCIWOŚCI PRZECIWUTLENIAJĄCYCH .....	185
5.10.2. WŁAŚCIWOŚCI PRZECIWUTLENIAJĄCE BADANYCH MONOTERPENÓW .....	186
6. WNIOSKI .....	191
7. SPIS LITERATURY .....	194
8. SPIS RYSUNKÓW.....	212
9. SPIS TABEL .....	216

# 1. STRESZCZENIE (wersja polska i wersja angielska)

## Streszczenie wersja polska

W niniejszej pracy przedstawiono badania nad otrzymywaniem olejków eterycznych ze skórek pomarańczy oraz z odpadów z kminku. Głównym składnikiem olejku otrzymywanego ze skórek pomarańczy jest limonen (R-limonen), natomiast głównymi składnikami olejku pozyskiwanego z odpadów z kminku są: S-karwon i limonen (R-limonen). W wyniku przeprowadzonych badań dobrano najlepszą metodę pozyskiwania olejku pomarańczowego i kminkowego z wymienionej wyżej odpadowej biomasy roślinnej oraz opracowano efektywną metodę rozdziału głównych składników olejku kminkowego. Związki takie jak: limonen i S-karwon, stały się cennymi substratami w procesie izomeryzacji. W wyniku ich przemian otrzymano jeszcze cenniejsze dla medycyny i przemysłu kosmetycznego związki, takie jak:  $\alpha$ -terpinen,  $\gamma$ -terpinen, terpinolen, p-cymen oraz karwakrol. W reakcjach izomeryzacji wykorzystano katalizatory tytanowo-silikatowe, takie jak: Ti-MCM-41, Ti-SBA-15, Ti-SBA-16 oraz dla porównania naturalny i syntetyczny klinoptylolit (który także zawiera tytan w swojej strukturze). Przed zastosowaniem w procesach izomeryzacji katalizatory te poddano badaniom instrumentalnym. Badania przeprowadzone nad procesem izomeryzacji pozwoliły na zaproponowanie mechanizmów reakcji izomeryzacji limonenu i S-karwonu oraz na wyznaczenie najkorzystniejszych warunków otrzymywania produktów izomeryzacji limonenu i S-karwonu.

W ostatnim etapie pracy przygotowano kremy zawierające jako dodatek zarówno terpeny stanowiące substraty do procesu izomeryzacji, jak i związki będące produktami izomeryzacji tych związków i przeprowadzono badania mikrobiologiczne otrzymanych kremów. Osobno przeprowadzono również badania nad właściwościami przeciwutleniającymi tych związków metodą DPPH. Badania te wskazały, na duży potencjał tych związków jako potencjalnych komponentów kremów o działaniu leczniczym, czy opatrunków.

## Streszczenie wersja angielska

This work presents research on the obtaining of essential oils from orange peels and caraway waste. The main component of the oil obtained from orange peels is limonene (R-limonene), while the main components of the oil obtained from caraway waste are: S-carvone and limonene (R-limonene). As a result of the conducted research, the best method of obtaining orange and caraway oil from the above-mentioned waste plant biomass was selected and an effective method of separation of the main components of caraway oil was developed. Compounds such as limonene and S-carvone have become valuable substrates in the isomerization process. As a result of their transformation, even more valuable compounds for medicine and the cosmetics industry were obtained, such as:  $\alpha$ -terpinene,  $\gamma$ -terpinene, terpinolene, p-cymene and carvacrol. In the isomerization reactions, titanium-silicate catalysts were used, such as: Ti-MCM-41, Ti-SBA-15, Ti-SBA-16 and, for comparison, natural and synthetic clinoptilolite (which also contains titanium in its structure). Before being used in isomerization processes, these catalysts were subjected to instrumental tests. The research conducted on the isomerization process allowed to propose mechanisms of the isomerization of limonene and S-carvone and to determine the most favorable conditions for obtaining limonene and S-carvone isomerization products.

In the last stage of the work, creams containing both terpenes, which are raw materials for the isomerization process, and compounds being products of isomerization of these compounds were prepared, and microbiological tests of the obtained creams were carried out. Research on the antioxidant properties of these compounds was also carried out separately using the DPPH method. These studies indicated the great potential of these compounds as potential components of therapeutic creams or dressings.

## 2. WSTĘP

W związku z coraz większą dbałością o ochronę otaczającego nas środowiska, badania naukowców skupiają się obecnie na opracowywaniu technologii wykorzystujących odpady do otrzymywania cennych związków organicznych, co daje podwójne korzyści. Po pierwsze jest przyjazne środowisku, a po drugie jest korzystne ze względów ekonomicznych, ponieważ umożliwia uzyskanie stosunkowo niedrogich związków o dużym potencjale aplikacyjnym. Pozyskane związki mogą być między innymi stosowane jako aromaty w przemyśle spożywczym, zapachy w przemyśle perfumeryjnym i kosmetycznym oraz jako leki (lub półprodukty do ich syntezy) w medycynie.

Do przemian chemicznych związków pozyskanych z biomasy mogą służyć materiały porowate stanowiące heterogeniczne katalizatory. Cechami charakterystycznymi katalizatorów heterogenicznych są zwykle ich znaczna powierzchnia właściwa, równomierny rozkład porów, a także możliwość modyfikacji ich powierzchni. Katalizatory tytanowo-silikatowe należą do tej grupy katalizatorów i są obecnie szeroko badane ze względu na ich wysoką aktywność. Nieustannie poszukuje się nowych dróg syntezy tych materiałów, ponadto w tej grupie odkrywano nadal nowe i bardziej aktywne materiały porowate. Cennymi katalizatorami mogą też być zeolity pochodzenia naturalnego, np. klinoptylolit lub ich syntetyczne odpowiedniki, które również zawierają w swojej strukturze tytan.

Skórki pomarańczy są pozostałością po produkcji soków pomarańczowych. Zgodnie z danymi z 2006 roku, rocznie produkuje się sok z 19,8-33 milionów ton pomarańczy, w wyniku czego uzyskuje się od 8 do 20 milionów ton odpadów. Odpady te mogą być wykorzystywane, jako dodatek do pasz dla zwierząt, jednak ich transport przyczynia się do niszczenia (w wyniku korozji) przyczep transportujących skórki do miejsca ich wykorzystania. Rozwiązaniem części problemów składowania odpadów rolniczych jest ich wykorzystanie do pozyskiwania olejków eterycznych [1]. Olejek pomarańczowy otrzymuje się w procesie destylacji prostej, destylacji z parą wodną, czy też na przykład w wyniku tłoczenia. Głównym składnikiem olejku eterycznego otrzymywanego ze skórek pomarańczy jest limonen (R(+)-limonen), który posiada szereg zastosowań. Zawartość limonenu w olejku pomarańczowym przekracza 95%.



Związek ten jest składnikiem wielu produktów codziennego użytku, a ponadto może być substratem w reakcjach izomeryzacji, czy utleniania, które prowadzą do otrzymywania wartościowych produktów. Izomeryzacja tego monoterpenu prowadzi do pozyskania  $\alpha$ -terpinenu,  $\gamma$ -terpinenu, terpinolenu, natomiast p-cymen to produkt dehydratacji izomerów limonenu.

Polska jest jednym z głównych producentów kminku zwyczajnego na świecie. Z odpadów z kminku (głównie łodygi i owoce) można pozyskać olejek kminkowy, który charakteryzuje się wysoką zawartością S-karwonu. Monoterpen ten, podobnie jak limonen, może ulegać izomeryzacji, a głównym produktem tego procesu jest karwakrol. Procesy izomeryzacji związków organicznych są bardzo korzystne z punktu widzenia ochrony środowiska, ponieważ wykorzystują cenne surowce odnawialne pozyskiwane z biomasy i pozwalają je przekształcić w jeszcze bardziej wartościowe produkty.

## 3.CZEŚĆ LITERATUROWA

### 3.1. CZYM SĄ OLEJKI ETERYCZNE?

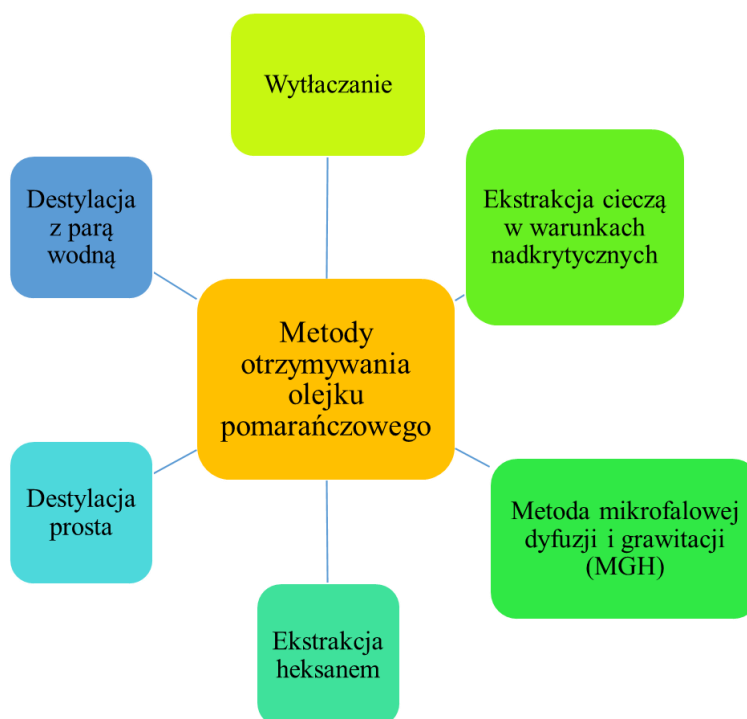
Olejki eteryczne są naturalnymi, lotnymi substancjami, w skład których wchodzi wiele licznymi związków organicznych. Związki te stanowią wtórne metabolity roślin, a ich wytwarzaniem zajmują się rośliny aromatyczne. Pod względem składu olejki eteryczne są wieloskładnikowymi mieszaninami monoterpenów, seskwiterpenów i ich pochodnych. Najważniejszymi składnikami olejków eterycznych są terpeny, które są naturalnymi, szeroko występującymi w przyrodzie oligomerami izoprenu. Związki zawarte w olejkach eterycznych można sklasyfikować ze względu na obecność charakterystycznych grup do: alkoholi, aldehydów, ketonów, estrów, laktonów, czy eterów. Niekiedy składniki olejków eterycznych posiadają w swojej strukturze również atomy siarki lub azotu. Duża różnorodność związków występujących w olejkach eterycznych determinuje ich aktywność biologiczną. Na zawartość poszczególnych składników określonego olejku eterycznego ma wpływ wiele czynników. Zależy ona między innymi od gatunku, czy od odmiany danej rośliny, od części rośliny, z jakiej zostaje pozyskany olejek eteryczny, a także od warunków środowiskowych, w których ta roślina rośnie. Pomimo wielu czynników wpływających na zawartość poszczególnych składników olejku eterycznego, zazwyczaj można wyróżnić jego główny składnik, który jest odpowiedzialny za charakterystyczny zapach olejku, a także za jego specyficzne właściwości. Na skład procentowy określonego olejku eterycznego ma również wpływ metoda wykorzystana do wyizolowania olejku eterycznego [2,3].

Olejki eteryczne otrzymywano w krajach Arabskich już w średniowieczu. Do tego celu stosowano metodę destylacji prostej. Cenne właściwości olejków eterycznych są powszechnie znane, dlatego są one szeroko stosowane, jako dodatki zapobiegające psuciu się żywności, a także jako dodatki do kosmetyków, które nadają im przyjemny zapach. Olejki eteryczne wykazują szerokie spektrum właściwości farmakologicznych. Ich właściwości przeciwbakteryjne, przeciwgrzybicze oraz przeciwzapalne, powodują, że znalazły one zastosowanie w medycynie alternatywnej, a także w medycynie klasycznej. Otrzymywane z roślin olejki eteryczne są stosowane w zakażeniach dróg oddechowych, a także są naturalnym i bezpiecznym specyfikiem w leczeniu przeziębień [2]. Przykładem olejku eterycznego o szerokim zastosowaniu w lecznictwie jest olejek kminkowy, który wykazuje korzystne działanie na układ pokarmowy. Olejek ten może

być stosowany wewnętrznie na poprawę trawienia, a także w łagodzeniu skurczów jelit i żołądka. Stwierdzono, że jego spożycie wzmacnia apetyt. Olejek kminkowy jest wykorzystywany w leczeniu niestrawności, a także przy zatruciach pokarmowych, wzdęciach, czy nudnościach [2]. Warto zauważyć, że kminek (jego owoce) jest składnikiem wielu preparatów ziołowych o działaniu przeczyszczającym (np. Normosam firmy Herbapol, czy Obstilax firmy Natur Product Pharma). Kminek wchodzi również w skład mieszanki ziół mlekopędnych, przeznaczonych dla matek karmiących, a także ziół rozkurczających i wiatropędnych (np. Digestosan firmy Herbapol). Kminek znajduje się również w składzie mieszanek żółciopędnych, takich jak: Cholavit firmy Vitax, czy Gastrochol firmy Herbapol [2].

### 3.2. METODY OTRZYMYWANIA OLEJKÓW ETERYCZNYCH NA PRZYKŁADZIE OLEJKU POMARAŃCZOWEGO

Metody, którymi można pozyskiwać olejek pomarańczowy zestawiono na **Rysunku 1**.



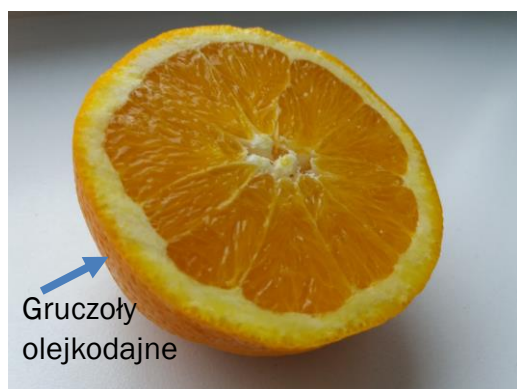
**Rysunek 1.** Metody otrzymywania olejku pomarańczowego

**Rysunek 1** pokazuje, że metod otrzymywania olejku pomarańczowego jest wiele, jednak żadna z nich nie jest wolna od wad. Ekstrakcja rozpuszczalnikiem organicznym

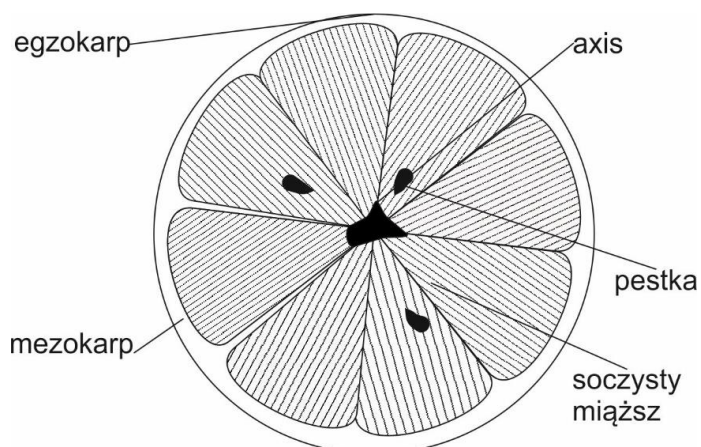
generuje zanieczyszczenia w postaci zastosowanego ekstrahenta. W przypadku pozyskiwania olejku eterycznego ze skórek pomarańczy metodą z zastosowaniem CO<sub>2</sub> w stanie nadkrytycznym, można otrzymać olejek eteryczny, który zawiera 99% limonenu. Jest to niewątpliwa zaleta tej metody, jednakże jej wadą jest wysoki koszt aparatury. Na uwagę zasługują również metody destylacji z parą wodną oraz destylacji prostej - wodnej (hydrodestylacji), które nie wymagają stosowania rozpuszczalników organicznych. W metodach tych stosuje się jedynie wodę w charakterze rozpuszczalnika. Ponadto metody te nie wymagają stosowania skomplikowanej aparatury [3].

### 3.2.1. WYTŁACZANIE

Olejek pomarańczowy znajduje się w gruczołach olejkowych (**Rysunek 2**) zlokalizowanych w zewnętrznej części skórki zwanej egzokarpem (**Rysunek 3**), a także w niewielkiej ilości w miąższu owocu. Zarówno olejek ze skórek, jak również olejek z miąższu można uzyskać w wyniku tłoczenia. Proces ten zachodzi bez konieczności zwiększania temperatury. Jednakże w trakcie procesu następuje wzrost temperatury wywołany przez tarcie obrotowe i wzrost ciśnienia [2].



**Rysunek 2.** Zdjęcie pomarańczy z widocznymi gruczołami olejkowymi w skórce



**Rysunek 3.** Struktura owocu pomarańczy

W celu uzyskania olejku ze skórek, kroi się pomarańcze i oddziela egzokarp od mezokarpu. Skórka i gruczoły olejowe są uszkodzane przez ostrza lub w wyniku ściskania w prasie. Uwolniony z gruczołów olejek jest kierowany w strumieniu wody do zbiornika, w którym następuje dekantacja. Olejek tworzy z wodą emulsję, z której łatwo go wyodrębnić poprzez wymrożenie lub odwirowanie. Przed odwirowaniem, emulsję umieszcza się w roztworze solanki z lodem. Warstwę olejową (supernatant) osusza się siarczanem wapnia przez 24 godziny w temperaturze 5 °C. Analizę składu olejku wykonuje się po 24 godzinach przechowywania w temperaturze -25 °C. Sposób ten umożliwia uzyskanie olejku z wydajnością około 1,02% wag. [2, 4- 5].

Wytłaczanie olejku z owoców odbywa się za pomocą urządzeń o zróżnicowanej budowie. W metodzie “pelatrice” wykorzystuje się całe owoce pomarańczy. Przyrząd do tłoczenia pomarańczy jest wyposażony w przenośnik ślimakowy, który transportuje pomarańcze w kierunku przeciwnym do ostrzy tarczy, których powierzchnie ścierają zewnętrzną część skórki owoców (flawedo). Olejek jest uwalniany z gruczołów w wyniku tarcia powierzchni śruby o materiał roślinny, co prowadzi do utworzenia się emulsji wodno-olejowej. Odpady z owoców są transportowane do odcinka wyposażonego w ostrza rozrywające pozostałe gruczoły olejkowe. Uzyskaną masę owocową przepłukuje się wodą w celu wydobywania emulsji wodno-olejkowej. Następnie emulsja jest oczyszczana ze stałych cząstek na sicie. W dalszej kolejności emulsja jest kierowana do połączonych szeregowo wirówek, gdzie uzyskuje się czysty olejek [6].

W innej metodzie zwanej “sfumatrice”, do wytłaczania olejku wykorzystuje się skórkę pomarańczy. Urządzenie służące do wytłaczania olejku jest złożone z dwóch

poziomych żebrowanych rolek, które przenoszą skórki. W tej metodzie, podobnie jak w „pelatrice”, olejek po tłoczeniu jest wymywany strumieniem wody. Po oddzieleniu stałych cząstek, olejek zostaje odwirowany. Zastosowanie tego urządzenia do pozyskiwania olejku eterycznego ze skórek cytrusów było bardzo popularne we Włoszech, jednak zostało wyparte przez metodę „pelatrice”. Warto zauważyć, że kontakt olejku eterycznego z sokiem owocowym wpływa niekorzystnie na jego jakość, co pokazuje, że wykorzystanie samych skórek w procesie “sfumatrice” ma swoje uzasadnienie [7].

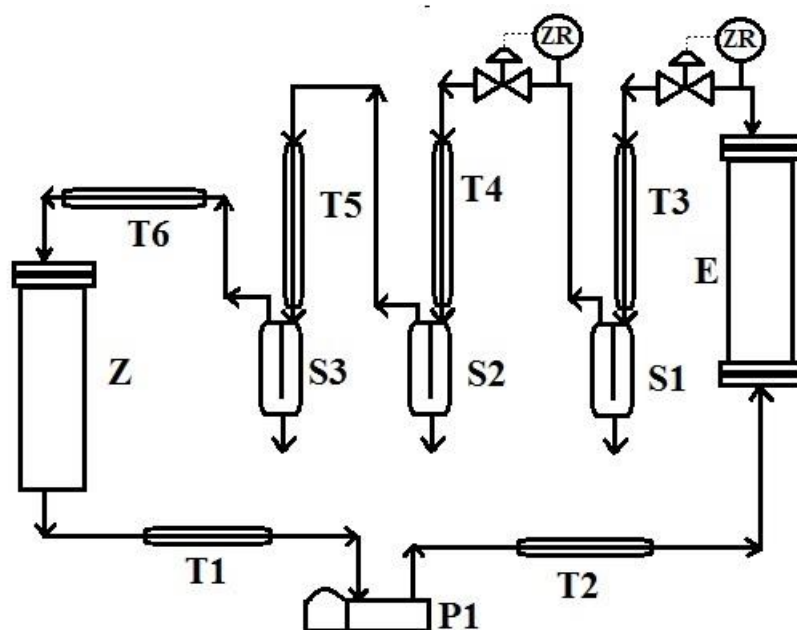
### 3.3.2. EKSTRAKCJA CIECZĄ W WARUNKACH NADKRYTYCZNYCH

W ekstrakcji z użyciem cieczy w warunkach nadkrytycznych (SFE), olejek pomarańczowy uzyskuje się z wykorzystaniem dwutlenku węgla w stanie nadkrytycznym. Tlenek węgla IV jest stosunkowo często wykorzystywany w przemyśle spożywczym w stanie nadkrytycznym ze względu na niskie parametry krytyczne (35 °C, 12,5MPa), a także małą lepkość i wysoką dyfuzyjność, co pozwala mu na dogłębne wniknięcie w surowiec roślinny i ekstrakcję pożądaných składników. Zaletą dwutlenku węgla jest również jego nietoksyczność, a także duża lotność, dzięki której jest on łatwy do usunięcia po procesie ekstrakcji [8].

Ekstrakcja olejku ze skórek pomarańczy z użyciem CO<sub>2</sub> w stanie nadkrytycznym umożliwia otrzymanie olejku, w którym zawartość limonenu jest wyższa niż 99,5%. Zaletą cieczy w stanie nadkrytycznym jest posiadanie jednocześnie lepkości charakterystycznej dla gazów oraz gęstości typowej dla cieczy. Dzięki swoim właściwościom, dwutlenek węgla w stanie nadkrytycznym jest zdolny do ekstrakcji analitów z siłą zbliżoną do ciekłych rozpuszczalników. Jednocześnie szybkość penetrowania próbki jest zbliżona do tej, którą charakteryzują się substancje w stanie gazowym [8].

Przewagą metody SFE and tradycyjnym procesem wytłaczania olejku pomarańczowego, jest wysoka zawartość limonenu w otrzymanym olejeku, co stanowi o wysokiej jego jakości. Wysoka zawartość limonenu w olejeku pozyskanym tą metodą wynika z tego, że limonen całkowicie miesza się z ciekłym CO<sub>2</sub>, a jego rozpuszczalność w temperaturze 40 °C pod ciśnieniem 4-10 MPa wynosi od 1 g/g do 100 g/g CO<sub>2</sub>. Warto zauważyć, że efektywność ekstrakcji zmniejsza się wraz ze wzrostem przepływu CO<sub>2</sub>,

natomiast rozdrobnienie skórek pomarańczy zmniejsza opór dyfuzyjny przenoszenia masy [8, 9]. Proces ekstrakcji w stanie nadkrytycznym polega na wprowadzeniu dwutlenku węgla o parametrach nadkrytycznych do ekstraktora E (Rysunek 4), w którym znajduje się materiał roślinny. Wyekstrahowane składniki trafiają do separatorów (S1, S2, S3), gdzie odpowiednio dobrane ciśnienie lub temperatura umożliwiają ich stopniowy rozdział. Parametry ciśnienia i temperatury są dobierane w taki sposób, aby pożądana substancja była jak najslabiej rozpuszczalna, co prowadzi do jej oddzielenia [10].

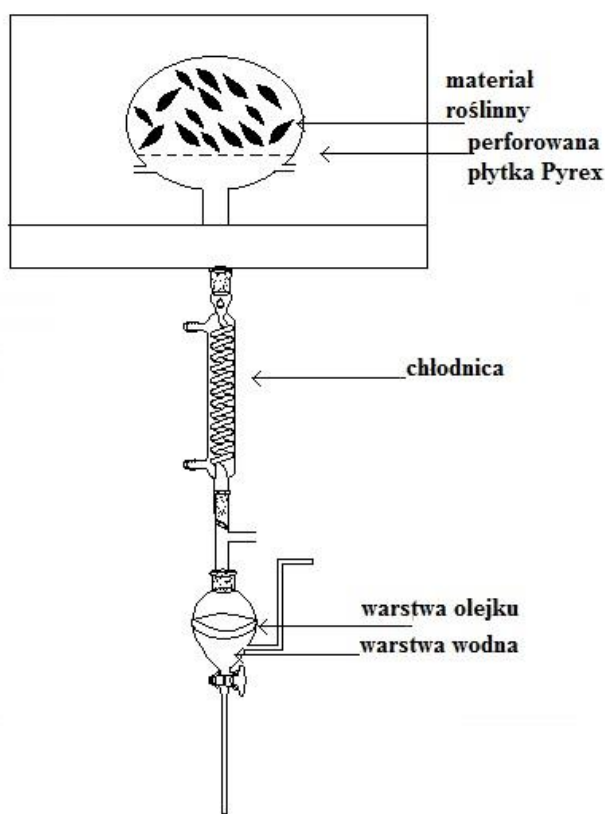


**Rysunek 4.** Schemat instalacji do ekstrakcji nadkrytycznym CO<sub>2</sub>: E - ekstraktor, Z - zbiornika CO<sub>2</sub>, P1 - pompy, T - wymienniki ciepła, S1, S2, S3 - separatory, ZR - zawory redukujące ciśnienie.

Niewątpliwymi zaletami pozyskiwania olejku pomarańczowego metodą z cieczą w stanie nadkrytycznym jest jakość uzyskanego olejku, związana z wysoką zawartością w nim limonenu. W składzie olejku pomarańczowego można wyróżnić również karotenoidy, które mają zastosowanie jako barwniki w żywności, są prekursorem witaminy A oraz posiadają właściwości przeciwutleniające oraz przeciwnowotworowe. Przedstawiony proces jest w pełni zautomatyzowany, przyjazny środowisku, a czas pozyskania olejku jest krótki, jednakże niewątpliwym minusem tej metody jest wysoki koszt aparatury oraz zużycie znaczących ilości energii związanych ze sprężaniem dwutlenku węgla [8, 11].

### 3.2.3. METODA MIKROFALOWEJ DYFUZJI I GRAWITACJI (MGH)

Alternatywną metodą pozyskiwania olejków eterycznych jest wyodrębnianie olejku ze skórek pomarańczy za pomocą mikrofalowej hydrodyfuzji i grawitacji (MGH). Proces ten przeprowadza się w reaktorze mikrofalowym i ze względu na warunki, w jakich przebiega, jest on przyjazny środowisku naturalnemu. Pozyskiwanie olejku tą metodą odbywa się pod ciśnieniem atmosferycznym i nie wymaga użycia rozpuszczalników organicznych oraz wody. Zjawisko określane mianem hydrodyfuzji jest zbliżone do destylacji z parą wodną. W czasie procesu mikrofałe podgrzewają wodę znajdującą się w materiale roślinnym (**Rysunek 5**), co prowadzi do rozerwania gruczołów i komórek, a w następstwie do uwolnienia olejku wraz z wodą. Uzyskany olejek wypływa kroplami przez perforowaną płytkę Pyrex. Ekstrakt jest chłodzony w wymienniku ciepła znajdującym się poza reaktorem, a następnie rozdzielany w odbieralnikach [4].



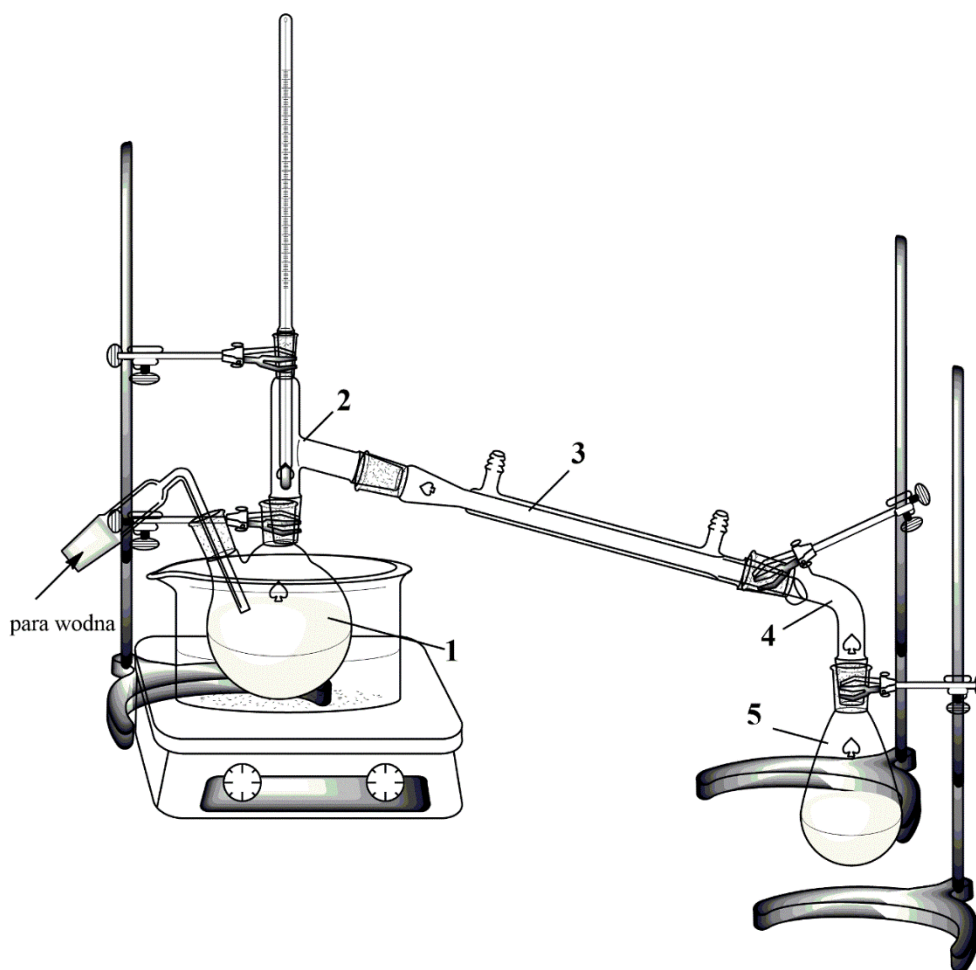
**Rysunek 5.** Schemat aparatury do metody MGH (metody pozyskiwania olejku ze skórek pomarańczy metodą mikrofalową).



Zaletą metody MGH jest krótki czas pozyskiwania olejku. Już po 15 minutach prowadzenia procesu przy zastosowaniu promieniowania mikrofalowego o mocy 500 W możliwe jest całkowite wyodrębnienie olejku z 0,5 kg materiału roślinnego. Wadą tej metody jest jej wysoka energochłonność [4].

#### 3.2.4. OTRZYMYWANIE OLEJKU ETERYCZNEGO METODĄ DESTYLACJI Z PARĄ WODNĄ

Na **Rysunku 6** przedstawiono zestaw do destylacji z parą wodną. Destylacja z parą wodną to metoda, która polega na przepuszczeniu pary wodnej przez materiał roślinny, a następnie skropleniu pary, która zawiera lotne składniki. Kolejnym etapem jest rozdzielenie nierozpuszczalnej w wodzie frakcji olejkowej od wody. Sposób ten umożliwia pozyskanie olejków eterycznych, których składniki nie podlegają rozkładowi w temperaturze 100 °C i w obecności pary wodnej oraz słabo rozpuszczają się w wodzie. Takie substancje wykazują prężność pary co najmniej 6,5-13 hPa [12, 13].

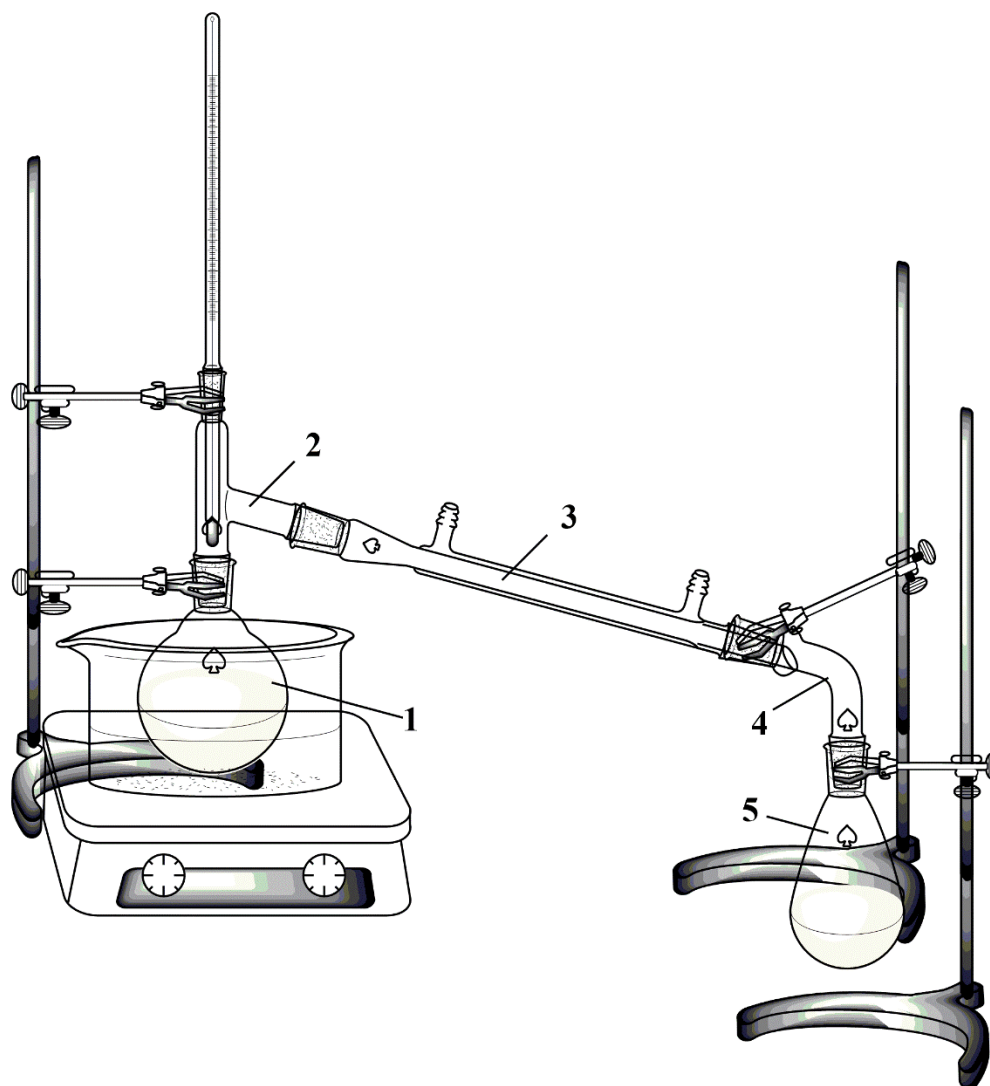


**Rysunek 6.** Zestaw do destylacji z parą wodną: 1 - kolba destylacyjna, 2 - nasadka, 3 - chłodnica, 4 - przedłużacz, 5 – odbieralnik.

Przed destylacją skórki pomarańczy oczyszcza się i podgrzewa do temperatury 45 °C, co umożliwia otrzymanie olejku, w którym zawartość limonenu sięga 95% [14]. Para wodna po przejściu przez materiał roślinny zawiera olejek. Olejek pomarańczowy uzyskuje się po rozwarstwieniu destylatu (górną warstwę).

### 3..2.5. OTRZYMYWANIE OLEJKU ETERYCZNEGO METODĄ DESTYLACJI PROSTEJ

Otrzymywanie olejku ze skórek pomarańczy metodą destylacji prostej (hydrodestylacji) jest bardzo podobne do pozyskiwania olejku metodą destylacji z parą wodną. Różnica polega na zastosowaniu uproszczonego zestawu aparatury (**Rysunek 7**).



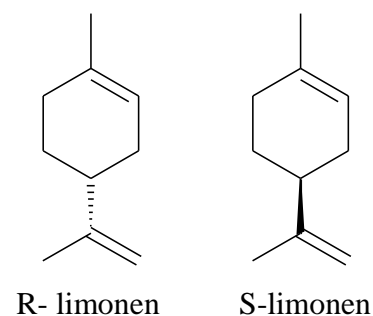
**Rysunek 7.** Zestaw do destylacji prostej: 1 - kolba destylacyjna, 2 - nasadka, 3 - chłodnica, 4 - przedłużacz, 5 - odbieralnik.

Przygotowane skórki pomarańczy umieszcza się w naczyniu z wodą. Taką mieszaninę doprowadza się do wrzenia. Olejek skrapla się razem z parą wodną i jest zbierany w odbieralniku. Mieszaninę olejku i wody rozdziela się w rozdzielaczu lub poprzez wymrożenie wody i zlanie olejku eterycznego znad warstwy lodu [12].

### 3.3. LIMONEN

#### 3.3.1. ZASTOSOWANIA LIMONENU

Limonen jest monoterpenem, który występuje w formie dwóch izomerów: R-limonenu i S-limonenu [15] - **Rysunek 8**.



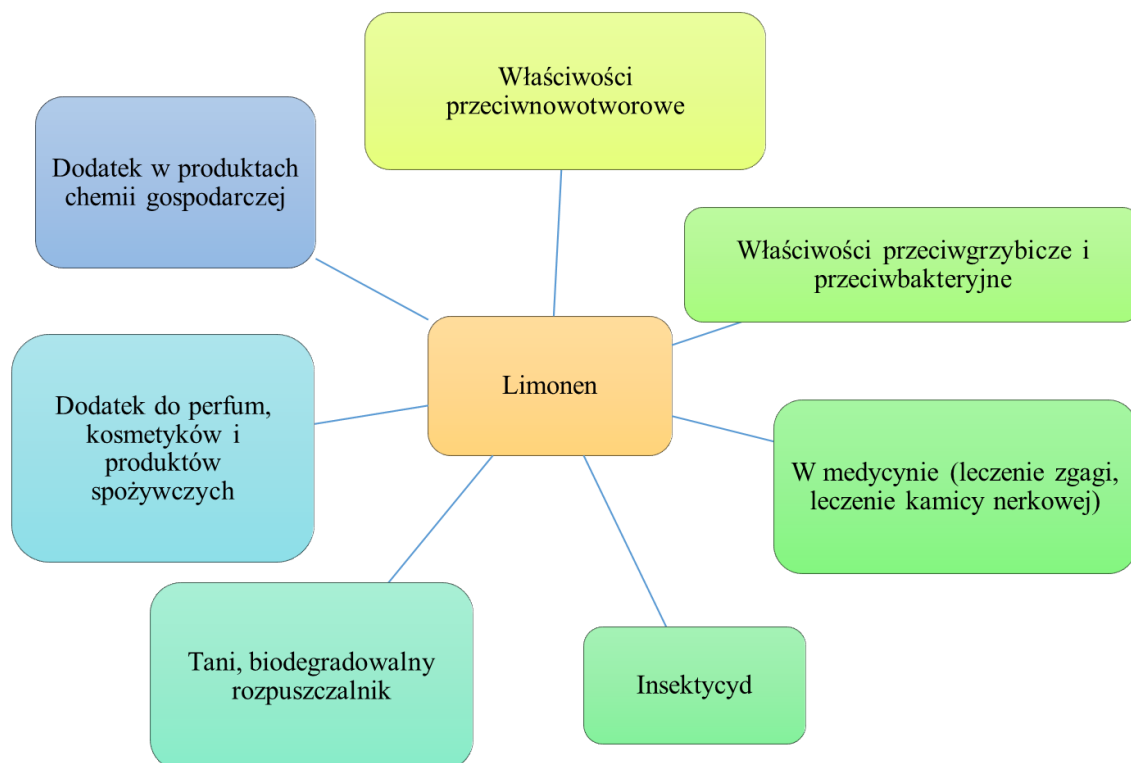
**Rysunek 8.** Struktury R-limonenu i S-limonenu.

R-limonen o charakterystycznym, cytrusowym zapachu, jest dużo bardziej rozpowszechniony niż jego izomer o zapachu drzew iglastych. Często, poprzez limonen rozumie się bardziej powszechny izomer o konfiguracji R i tak też będzie w poniższej pracy. R-limonen jest głównym składnikiem olejku eterycznego ze skórek pomarańczy, ale można go również znaleźć w innych olejkach cytrusowych, a także w takich roślinach jak: klon, konopie, świerk, czy sosna. To właśnie ten izomer ma duże znaczenie w przemyśle [15].

Limonen jest stosowany na szeroką skalę w przemyśle kosmetycznym, perfumeryjnym, a także spożywczym (**Rysunek 9**). W kosmetykach jest on popularnym komponentem kremów i szamponów. Wykazano, że związek ten hamuje aktywność enzymu elastaza. Enzym ten przeciwdziała degradacji elastyny i białka, które wspólnie z kolagenem odpowiadają za jędrność skóry, a tym samym za jej starzenie się [16]. Ponadto limonen zwiększa wchłanianie koenzymu Q10, co jest dodatkowym atutem tej substancji stosowanej w charakterze składnika kosmetyków [17]. Limonen stanowi także składnik popularnych napojów np. Coca Cola. Ponadto znalazł on zastosowanie jako środek ochrony roślin, m. in. dzięki swoim właściwościom przeciwgrzybiczym. Badania wykazały hamujące działanie R-limonenu na pleśń (*Aspergillus niger*). Monoterpen ten jest również dobrym rozpuszczalnikiem, który jest tani, nietoksyczny i

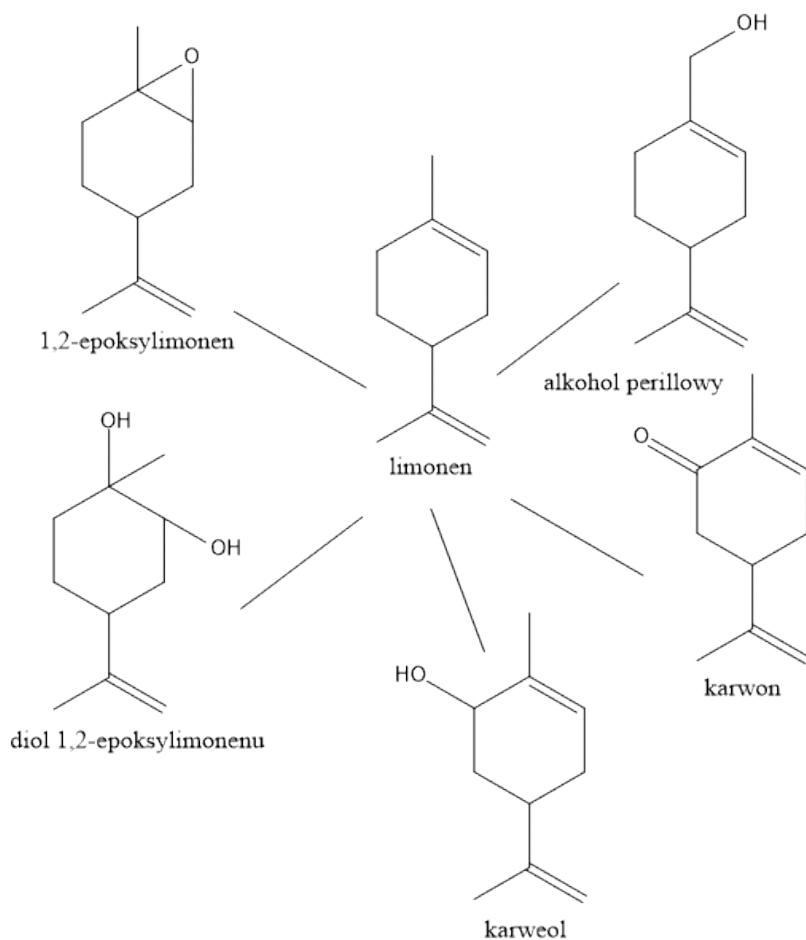
biodegradowalny, jednakże nie jest odpowiednim środowiskiem dla reakcji utleniania, ponieważ sam łatwo ulega utlenieniu. Ponadto limonen jest składnikiem farb. Związek ten jest również stosowany do produkcji żywic, gum, lakierów i farb drukarskich. Limonen ma zastosowanie również w druku 3D m.in. jako rozpuszczalnik płyt polistyrenowych [18].

Badania wykazały, że limonen posiada właściwości przeciwutleniające, przeciwnowotworowe, a także przeciwbakteryjne. Takie właściwości limonenu sprawiły, że znajduje on bardzo duże zastosowania w medycynie. Dzięki miejscowemu działaniu przeciwbólowemu oraz przeciwzapalnemu, jest on na przykład składnikiem żelu stosowanego miejscowo w reumatoidalnym zapaleniu stawów [19]. Wykazano również, że limonen zapobiega rozwojowi bakterii wywołujących próchnicę u ludzi. Ponadto po spożyciu limonenu związek ten utrzymuje się na powierzchni soków żołądkowych, dzięki niższej gęstości w stosunku do płynów zawartych w żołądku. Ta właściwość sprawia, że jest on przydatny w leczeniu zgagi, a także w chorobie refluksowej przełyku. Dodatkowo limonen rozpuszcza kamienie żółciowe. Limonen samodzielnie nie miesza się z żółcią, jednak dodatek substancji powierzchniowo czynnych powoduje, że te dwie substancje mieszają się ze sobą i dochodzi do rozpuszczania złożeń obecnych w przewodach żółciowych. Ponadto limonen poprawia perystaltykę jelit, co może być wykorzystane w leczeniu zaparć. Badania nad działaniem limonenu w leczeniu depresji również okazały się sukcesem. Wykazano, że związek ten wpływa pozytywnie na układ nerwowy, przede wszystkim działając uspokajająco [20-27]. Interesujące działanie limonenu zaprezentowano w badaniach nad metabolizmem myszy. Przeprowadzone doświadczenia wykazały, że limonen spowodował zmniejszenie białych i brązowych adipocytów oraz obniżenie poziomu trójglicerydów w surowicy badanych myszy. Ponadto terapia limonenem obniżyła poziom glukozy we krwi, a także zapobiegała gromadzeniu się komórek tłuszczowych w wątrobie [28]. Inne badania również wykazały, że limonen przeciwdziała otyłości. Przeprowadzone doświadczenia wykazały, że monoterpen ten zmieniał cechy brązowych komórek tłuszczowych poprzez zwiększenie zużycia przez nie energii, w wyniku czego przypominały one białe komórki tłuszczowe [29].



**Rysunek 9.** Zastosowania limonenu.

Limonen jest substratem w wielu reakcjach organicznych. Jedną z reakcji biegnących z udziałem limonenu jest proces utleniania tego monoterpenu, w którym można otrzymać następujące produkty: alkohol perillowy, 1,2-epoksylimonen, diol 1,2-epoksylimonenu, karwon, czy karweol (**Rysunek 10**). Wszystkie wymienione powyżej produkty są znacznie cenniejsze niż sam limonen. Znalazły one zastosowanie, jako składniki kompozycji zapachowych perfum, a także do aromatyzowania kosmetyków, czy jako dodatki do napojów i żywności np. gum do żucia. Produkty te są również stosowane w produktach gospodarstwa domowego oraz w rolnictwie, jako środki ochrony roślin (preparaty odstrasżające owady, czy zapobiegające rozwojowi grzybów). Produkty utleniania limonenu znalazły również zastosowanie w medycynie, między innymi dzięki swoim właściwościom antybakteryjnym i przeciwnowotworowym [30].



**Rysunek 10.** Przykłady związków otrzymywanych w procesie utleniania limonenu.

Jednym z produktów otrzymywanych w wyniku utleniania limonenu jest alkohol perillowy. Związek ten wykazuje szerokie działanie przeciwnowotworowe. W badaniach na gryzoniach wykazano działanie alkoholu perillowego przeciwko: glejakiowi, rakowi skóry, wątroby, płuc, piersi, sutka, okrężnicy, trzustki, żołądka oraz prostaty [31].

1,2-Epoksyliimonen jest stosowany jako półprodukt do produkcji karwonu, a także do otrzymywania biodegradowalnych polimerów [32]. Co więcej, związek ten jest stosowany do produkcji farb, lakierów oraz powłok ochronnych. 1,2-Epoksyliimonen to również składnik kosmetyków oraz dodatek aromatyzujący do żywności [30].

Limonen jest też substratem w reakcji otrzymywania karweolu. Stwierdzono, że związek ten wykazuje działanie chemoprewencyjne w stosunku do raka piersi [33].

Diol 1,2-epoksyliimonenu to związek posiadający osiem stereoisomerów. W przypadku diolu 1,2-epoksyliimonenu związek pomiędzy budową przestrzenną, a właściwościami

biologicznymi nie jest do końca poznany. Przeprowadzone badania wykazały, że istnieje zależność pomiędzy zastosowanym stereoizomerem tego związku, a hamującym wpływem na aktywność antyproliferacyjną komórek nowotworowych [34]. Inne badania wykazały również, że diol 1,2-epoksyimonenu hamuje działanie prozapalne limfocytów CD4 i CD8 [35].

### 3.3.2. PRODUKTY IZOMERYZACJI LIMONENU

#### TERPINOLEN

Terpinolen jest stosowany, jako dodatek do żywności, występuje on między innymi w: pieczonych produktach, lodach, bezalkoholowych napojach i cukierkach. Związek ten jest również składnikiem środków czyszczących. Może on być stosowany w dezodorantach, a także jest wykorzystywany do syntezy terpineolu, czy cykloheksan-1-olu. Terpinolen jest też czynnikiem terminującym w reakcjach polimeryzacji przebiegających w środowisku wodnym [36].

Terpinolen wykazuje również efekt uspokajający. Badania wykazały, że terpinolen pobudza inną część mózgu niż limonen. Inhalacje terpinolenem wpływały na działanie nerwowego układu autonomicznego i psychikę człowieka - terpinolen zmniejszał napięcie oraz wzmacniał uczucie relaksu. Dlatego związek ten mógłby być wykorzystany w leczeniu zaburzeń psychicznych, np. depresji [37]. Terpinolen podobnie jak  $\gamma$ -terpinen ma potencjał również w leczeniu miażdżycy. Związek ten w połączeniu z  $\beta$ -karotenem oraz  $\alpha$ -tokoferolem efektywnie zapobiega utlenianiu LDL, które odgrywa kluczową rolę w powstawaniu artériosklerozy [38]. Terpinolen jest związkiem pośredniczącym w biosyntezie Hinokitolu (4-izopropylotropolonu) przez komórki cyprysu. Hinokitol ma właściwości antynowotworowe, antybakteryjne i przeciwgrzybicze, a także jest jonoforem cynku. Badania na komórkach drzewa cyprysowego sugerują możliwość wykorzystania tego związku do syntezy pochodnych tropolonu [39, 40]. Terpinolen w reakcji z ozonem i w reakcji z rodnikami azotanowymi przekształca się do szeregu różnych produktów. Do produktów otrzymywanych w procesie ozonolizy należą: 4-metylocykloheks-3-en-1-on, 2-hydroksy-4-metylocykloheks-3-en-1-on, glioksal, metyloglioksal, 3-oksobutanal i 6-okso-3-(propano-2-ylideno)heptanal. Produktami powstającymi w reakcji terpinolenu z rodnikami azotanowymi są: 2-hydroksy-4-metylocykloheks-3-en-1-on, glioksal, metyloglioksal oraz 4-oksopentanal [41].



## **$\alpha$ -TERPINEN**

$\alpha$ -Terpinen jest naturalnym związkem zapachowym występującym w pomarańczach, w kolendrze, czy w oregano. Dzięki orzeźwiającemu zapachowi jest on szeroko stosowany w produktach spożywczych oraz jako środek zapachowy w kosmetykach i w produktach gospodarstwa domowego. Przeprowadzono badania nad bakteriami *Salmonella*, które wykazały, że ten cykliczny monoterpene nie wykazuje działania mutagennego [42].  $\alpha$ -Terpinen jest składnikiem wielu olejków eterycznych, między innymi olejku z drzewa herbacianego. To właśnie ten składnik olejku z drzewa herbacianego odpowiada za jego właściwości antyoksydacyjne, co pozwala na zastosowanie tego olejku miejscowo, w roli środka przeciwbakteryjnego i przeciwzapalnego, który jest stosowany głównie w leczeniu dolegliwości skórnych, takich jak: trądzik, czy grzybica [43].  $\alpha$ -Terpinen jest stosowany również jako dodatek do żywności, leków i kosmetyków, który zapewnia stabilność oksydacyjną. Związek ten zapobiega utlenianiu ryboflawiny w produktach żywnościowych (charakterystycznym objawem utleniania ryboflawiny jest m. in. pojawienie się nieprzyjemnego posmaku mleka) [44]. Badania nad  $\alpha$ -terpinen wykazały skuteczność tego związku w leczeniu pasożytniczego zakażenia świrdrowcem u koni [45]. Cienka warstwa polimeryzowanego plazmą  $\alpha$ -terpinenu jest wykorzystywana do enkapsulacji ogniw słonecznych, co zabezpiecza je przed czynnikami atmosferycznymi oraz wilgocią. Poddanie  $\alpha$ -terpinenu światłoczułej reakcji utleniania katalizowanej fotokatalizatorami osadzonymi na krzemionce, prowadzi do uzyskania wielu wartościowych produktów, takich jak: askarydol, izoaskarydol, kwas 4-izopropylbenzoesowy, czy kuminaldehyd [46].

## **$\gamma$ -TERPINEN**

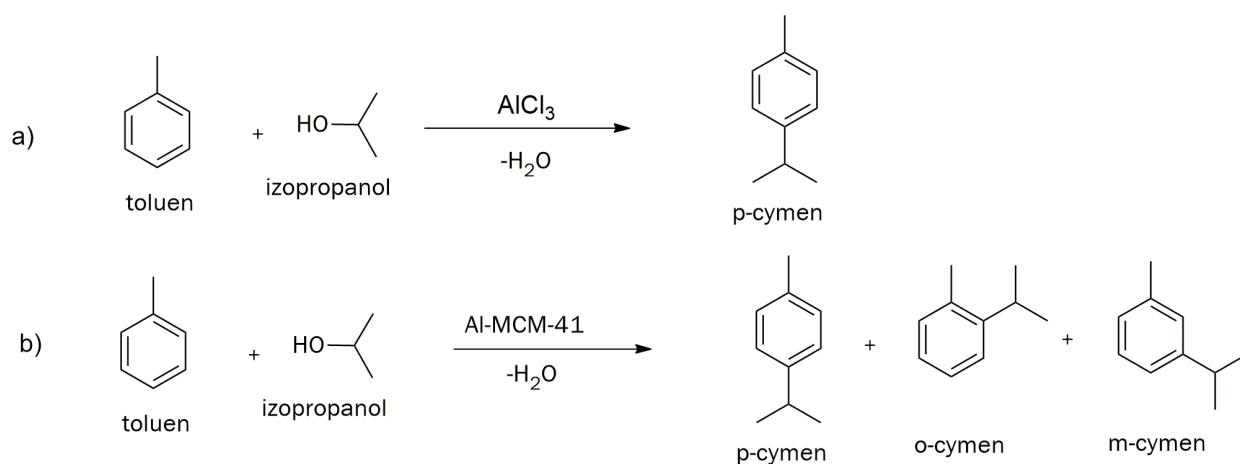
$\gamma$ -Terpinen, podobnie jak limonen, jest związkiem jednopierścieniowym. Związek ten wykazuje właściwości antybakteryjne i jest syntetyzowany przez niektóre gatunki roślin w celu ochrony przed bakteriami.  $\gamma$ -Terpinen jest między innymi wytwarzany przez ryż, co powoduje niszczenie błony komórkowej bakterii będącej przyczyną zarazy wśród tej rośliny [47].  $\gamma$ -Terpinen ma również znaczenie w leczeniu miażdżycy. Cholesterol LDL łatwo ulega utlenieniu przez wolne rodniki, co powoduje powstawanie ognisk miażdżycowych w naczyniach krwionośnych.  $\gamma$ -Terpinen dzięki swoim właściwościom antyoksydacyjnym, zapobiega utlenianiu cholesterolu LDL [48].  $\gamma$ -Terpinen jest jednym

z dwóch składników olejku sosnowego wykazujących właściwości rozpuszczające. Olejek ten jest stosowany przeciw roztoczom występującym podczas przechowywania żywności [49].

### p-CYMEN

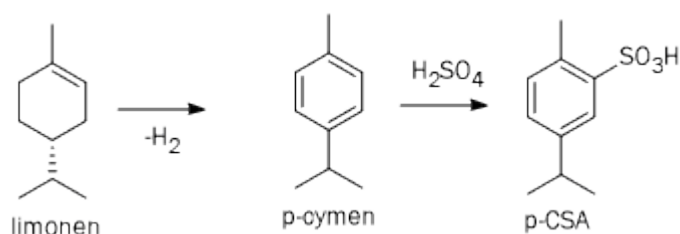
p-Cymen to jedyna naturalnie występująca forma cymenu (można ją znaleźć w olejku z kminku lub tymianku). Związek ten jest surowcem do syntezy krezoli [50]. p-Cymen jest stosowany również jako dodatek do maskowania zapachów w mydłach i w produktach przemysłowych, a także jako rozpuszczalnik do barwników i lakierów, jako nośnik ciepła oraz jako dodatek do perfum [51]. Ponadto p-cymen przekształca się w aromatyczne monomery, takie jak: kwas tereftalowy lub dimetylostyren [52]. Ten aromatyczny monoterpren stanowi również ligand w katalizatorach do metatezy olefin.

p-Cymen jest otrzymywany przemysłowo w reakcji Friedela-Craftsa, w której substraty stanowią toluen i alkohol izopropylowy (jako katalizator stosuje się  $\text{AlCl}_3$ ). Jednakże wadą tego procesu jest znacząca korozja aparatury, pojawiają się też problemy związane z utylizacją odpadów po reakcji i z separacją katalizatora [53]. Wielu z tych problemów dało się uniknąć poprzez osadzenie katalizatora na zeolitowym nośniku lub przez wykorzystanie mezoporowatych katalizatorów. Zastosowanie mezoporowatego katalizatora, w którym stosunek Si:Al wyniósł 93, umożliwiło otrzymanie p-cymenu w czasie 2 godzin w temperaturze  $275^\circ\text{C}$ , z selektywnością 75,3% i przy konwersji toluenu sięgającej 70,3% (stosunek moli izopropanolu do toluenu wynosił 2:1) - (Rysunek 11) [54].



**Rysunek 11.** Schemat reakcji otrzymywania p-cymenu z toluenu i izopropanolu w reakcji Friedela-Craftsa (a) oraz z wykorzystaniem mezoporowatego katalizatora (b).

p-Cymen może służyć również jako substrat w reakcji otrzymywania kwasu p-cymenosulfonowego (**Rysunek 12**). Produkt tej reakcji (kwas p-cymenosulfonowy) ma podobne właściwości do kwasu p-toluenosulfonowego, który jest stosowany m.in. w reakcji estryfikacji Fishera. Jednakże w syntezie kwasu p-toluenosulfonowego surowcem jest toksyczny toluen. Natomiast kwas p-cymenosulfonowy można otrzymać bez użycia żadnego rozpuszczalnika organicznego w dwóch etapach. Pierwszy etap polega na otrzymywaniu p-cymenu z limonenu, a drugi na sulfonowaniu otrzymanego p-cymenu. Metoda ta pozwala na otrzymanie kwasu p-cymenosulfonowego z wydajnością 91% [55].



**Rysunek 12.** Schemat dwuetapowego otrzymywania kwasu p-cymenosulfonowego (p-CSA) z limonenu.

### 3.3.3. IZOMERYZACJA LIMONENU

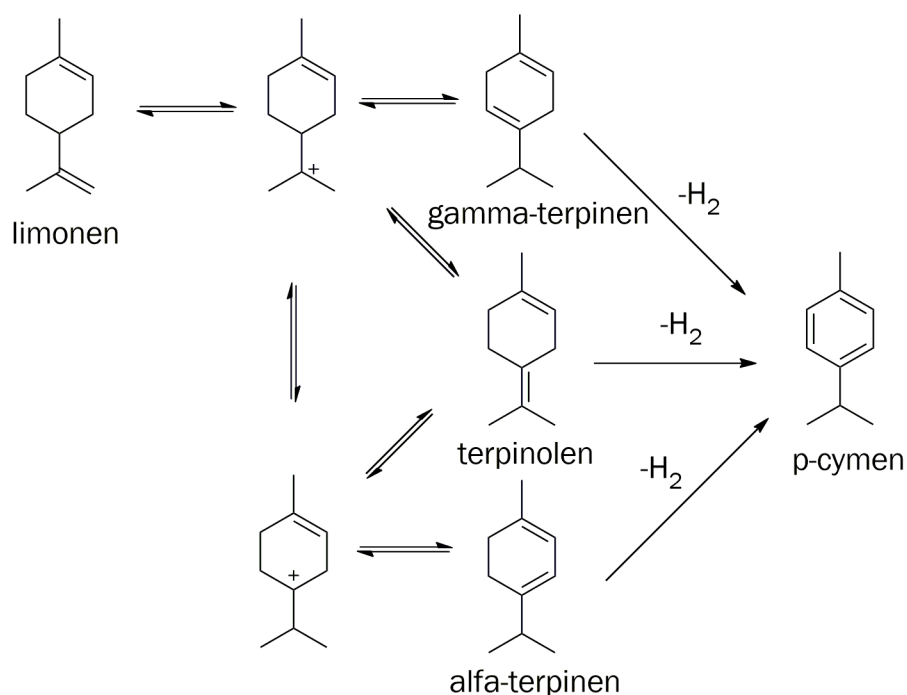
W 1963 roku została przeprowadzona przez grupę badawczą Huntera izomeryzacja i dysproporcjonowanie limonenu z użyciem żelu krzemionkowego [56]. Proces prowadzono przez 20 minut w temperaturze 100 °C, pozwoliło to na otrzymanie: 20% terpinolenu, 18% α-terpinenu, 10% γ-terpinenu, 11% izoterpinolenu oraz niewielkich ilości p-cymenu, przy konwersji limonenu sięgającej 65%. Izomeryzacja zachodziła natychmiastowo, a dysproporcjonowanie zachodziło w niewielkim stopniu. Badacze Turkevitch oraz Smith zaobserwowali [57], że w trakcie konwersji 1-butenu do 2-butenu dochodzi do transferu wodoru w obecności żelu krzemionkowego. Na tym samym mechanizmie oparty jest sposób powstawania produktów izomeryzacji limonenu. Limonen „wyciąga” proton z powierzchni katalizatora, co prowadzi do powstania karbokationu na atomie węgla C8 limonenu. Utrata protonu przez ten karbokation, prowadzi do otrzymania terpinolenu. Z kolei przeskok protonu z karbokationu na atomie węgla C8 prowadzi do utworzenia trzeciorzędowego karbokationu na atomie C4 limonenu. Utrata protonu przez ten trzeciorzędowy

karbokation prowadzi do otrzymania  $\alpha$ -terpinenu lub  $\gamma$ -terpinenu. Podczas izomeryzacji terpinolenu, izoterpinolenu  $\alpha$ -terpinenu oraz  $\gamma$ -terpinenu na żelu krzemionkowym stwierdzono obecność niewielkich ilości limonenu, co jest dowodem na to, że przeniesienie wodoru jest odwracalne.

Johnson w celu przeprowadzenia izomeryzacji limonenu zastosował jako katalizator anataz, który został przygotowany z zastosowaniem kwasu mrówkowego [58]. Pozwoliło to na otrzymanie terpinolenu z selektywnością 70%, przy konwersji limonenu równej 55%. Reakcja ta przebiegała w temperaturze 100°C, w czasie 4 godzin, w atmosferze azotu i w obecności odpowiedniego bufora (octan sodu).

Inną metodę, prowadzącą do otrzymania produktów izomeryzacji limonenu, zastosował zespół naukowy Tanabe [59]. W obecności tlenku cynku jako katalizatora, otrzymano terpinolen z selektywnością 78%, przy konwersji limonenu równej 65%, przy czym temperatura procesu była dość niska i wynosiła 60°C.

Kolejną próbę izomeryzacji limonenu przeprowadził Catrinescu wraz z swoim zespołem badawczym [60]. W tym celu wykorzystano bentonit pochodzący z Serra de Dentro. Największą aktywnością spośród przebadanych katalizatorów charakteryzował się bentonit modyfikowany niklem. Metoda ta pozwoliła na uzyskanie produktów z następującymi wydajnościami: 12,6% terpinolenu, 5,5%  $\alpha$ -terpinenu, 4,4%  $\gamma$ -terpinenu oraz 1,9% izoterpinolenu oraz 1,6% p-cymenu w czasie 15 minut i w temperaturze 150°C. Reakcja była prowadzona z zastosowaniem n-dodekanu. Otrzymane wyniki sugerują, że przemiana limonenu do p-cymenu zachodzi poprzez utworzenie izomerów limonenu, co przedstawia **Rysunek 13**.



**Rysunek 13.** Mechanizm izomeryzacji i dehydroaromatyzacji limonenu.

Przemianę limonenu do p-cymenu badał również zespół Martin-Luengo [61]. Ta grupa badawcza wykorzystała jako katalizator sepiolit. Sepiolit jest uwodnionym krzemianem magnezu, w którym pomiędzy dwoma warstwami tlenku krzemu znajduje się warstwa magnezu. Niektóre jony magnezu i krzemu w sepiolicie są podstawione jonami glinu. Reakcję izomeryzacji limonenu przeprowadzono w temperaturze 210°C z wykorzystaniem ogrzewania mikrofalowego. Wykorzystanie ogrzewania mikrofalowego pozwoliło na uzyskanie produktów w bardzo krótkim czasie prowadzenia reakcji, gdyż po 10 minutach prowadzenia przemiany, uzyskano w temperaturze 210°C produkty izomeryzacji z następującą wydajnością: 6,4% α-terpinenu, 5,6% γ-terpinenu, 6,2% terpinolenu oraz 5,7% p-cymenu, przy konwersji limonenu wynoszącej 23%. Dalsze badania pokazały, że ten sam katalizator, ale modyfikowany niklem, umożliwia uzyskanie p-cymenu w czasie 20 minut z selektywnością 100%, przy konwersji limonenu równej 100%. Dużą zaletą tej metody jest jej prowadzenie bez użycia rozpuszczalników. Ponadto metoda ta pozwala na uniknięcie stosowania toksycznych substancji, takich jak: chlorek glinu, czy toluen. Zastosowanie promieniowania mikrofalowego powoduje również zwiększenie szybkości ogrzewania oraz zwiększenie szybkości zachodzącej reakcji, co wpływa na tworzenie mniejszej ilości produktów

ubocznych. Innym osiągnięciem tej grupy badawczej było zastosowanie w przemianie limonenu katalizatora krzemowo-glinowego o różnej zawartości krzemionki od 1% (SIRAL 1) do 40% (SIRAL 40) [62]. Różne zawartości krzemionki uzyskano poprzez zastosowanie w czasie syntezy różnych ilości kwasu ortokrzemowego. Badania wykazały, że zastosowanie tego typu katalizatorów umożliwia otrzymanie p-cymenu z selektywnością 100%, przy całkowitej konwersji limonenu i w czasie 10 minut (w przypadku przemiany katalizowanej katalizatorami SIRAL 20 lub SIRAL 40). Zastosowanie katalizatora, w którym zawartość krzemionki wynosi 1%, umożliwia uzyskanie  $\alpha$ -terpinenu z selektywnością 85% oraz terpinolenu z selektywnością 15% już po 5 minutach, jednak przy niskiej konwersji limonenu wynoszącej 15%.

Produkty izomeryzacji i dehydroaromatyzacji limonenu uzyskano również z zastosowaniem ferrierytu (H-FER(T) (ferrieryt w formie wodorowej z Tosoh)), jako katalizatora, w którym stosunek Si do Al jest równy 8,9. W wyniku przemiany prowadzonej w 65 °C, uzyskano mieszaninę produktów ( $\alpha$ -terpinen,  $\gamma$ -terpinen, terpinolen i p-cymen), przy konwersji limonenu wynoszącej około 38% i w czasie 60 minut [63].

Odwodornienie limonenu do p-cymenu przeprowadzono również wykorzystując jako katalizator materiał porowaty Pd/HZSM-5 (258), który zawierał tlenek krzemu oraz tlenek glinu w stosunku SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> równym 258 oraz pallad w ilości 1% wag. Zastosowanie takiego katalizatora pozwoliło otrzymać p-cymen z selektywnością 83%, przy konwersji limonenu równej 100%, w temperaturze 260 °C i w czasie 2 godzin. Reakcja ta była prowadzona z zastosowaniem n-dodekanu oraz w atmosferze azotu. Zastosowanie katalizatora o innym stosunku SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Pd/HZSM-5 (5)), pozwala na otrzymanie mieszaniny izomerów (terpinenów oraz terpinolenu) z selektywnością równą 53%, przy konwersji limonenu sięgającej 91% [64].

W **Tabeli 1** zestawiono sposoby izomeryzacji limonenu stosowane na przestrzeni ostatnich 50 lat. Z przedstawionego zestawienia wynika, że w procesie izomeryzacji limonenu wykorzystywano zaawansowaną aparaturę np. reaktor mikrofalowy, czy aparaturę do wytworzenia atmosfery obojętnej. W prowadzonych izomeryzacjach korzystano również z rozpuszczalników organicznych (np. dodekanu). Czas reakcji zmieniał się od 5 do 240 minut, a temperatury prowadzonych reakcji wynosiły od 60 do 260 °C.

**Tabela 1.** Porównanie sposobów izomeryzacji limonenu dotychczas opisanych w literaturze naukowej.

Grupa badawcza (rok prowadzenia eksperymentu)	Czas reakcji (min)	Rodzaj użytego katalizatora	Temperatura procesu (°C)	Rodzaj aparatury	Wydajność produktów	Dodatkowe warunki reakcji
Grupa badawcza Huntera (1963) [56]	20	Żel krzemionkowy	100	Kolumna chromatograficzna	terpinolen 20% α-terpinen 18% γ-terpinen 10% izoterpinolen 11%	-
Johnson (1985) [57]	240	Anataz aktywowany kwasem mrówkowym	100	Aparatura do wytworzenia atmosfery obojętnej	terpinolen 39,5%	Obecność bufora (octan sodu), atmosfera obojętna (azot)
Martin-Luengo i współpracownicy (2010) [61]	10	Sepiolity	210	Reaktor mikrofalowy	α-terpinen 6,4% γ-terpinen 5,6% α-terpinolen 6,2% p-cymen 5,7%	
Catrinescu i współpracownicy (2006) [60]	15	Bentonit z Serra de Dentre modyfikowany Ni	150	-	terpinolen 12,6 % α-terpinen 5,5% γ-terpinen 4,4% izoterpinolen 1,9% p-cymen 1,6 %	-
Tanabe (2007) [65]	180	ZrO <sub>2</sub> impregnowany H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	60	-	terpinolen 50,7%	-

<b>Martin-Luengo i współpracownicy (2008) [62]</b>	10	SIRAL1	165	Reaktor mikrofalowy	p-cymen 100%	
<b>Rachwalik i współpracownicy (2012) [63]</b>	60	H-FER(T)	65	-	otrzymano $\alpha$ -terpinen, $\gamma$ -terpinen, terpinolen i p-cymen, przy konwersji limonenu wynoszącej około 38%	
<b>Cui i współpracownicy (2016) [64]</b>	120	Pd/HZSM-5 (258)	260	Aparatura do wytworzenia atmosfery obojętnej	p-cymen 83%	Obecność n-dodekanu, atmosfera obojętne (azot)



### 3.4. OLEJEK ETERYCZNY Z KMINKU ZWYCZAJNEGO

Kminek zwyczajny (*Carum carvi* L.) to roślina znana w Polsce już w czasach piastowskich. Dawniej wierzono w magiczną moc kminku, który miał chronić przed czarami i przynosić szczęście [66]. Zioło to ma fascynującą historię, było stosowane już w starożytności jako środek uśmierzający ból żołądka, a także do leczenia wzdęć i kolek jelitowych. Kminek stosowano również w leczeniu hysterii, do poprawy wyglądu bladej cery, a także do neutralizowania trucizn. Zgodnie z legendą żołnierze Juliusza Cezara pożywiali się chlebem z korzeniami kminku zmieszanyymi z mlekiem, który przeciwdziałał wzdęciom. W średniowieczu zioło to cieszyło się popularnością w kuchni germańskiej i angielskiej - po obfitych ucztach kandyzowane owoce kminku stanowiły deser [2].

Kminek zwyczajny jest rośliną dwuletnią, należącą do rodziny selerowatych. W stanie dzikim rośnie przy drogach, na polanach i na suchszych łąkach. Głównymi producentami kminku są: Holandia, Niemcy, Austria, Dania, Norwegia, Polska, Węgry, Rumunia, Bułgaria i Rosja. Warto zauważyć, że jest to jedna z podstawowych roślin zielarskich uprawianych w Polsce. Łodyga kminku zwyczajnego jest mocno rozgałęziona, wzniesiona i dorasta do 1 m wysokości. Liście wyrastające w górnej części łodygi są bezogonkowe, natomiast liście tworzące rozetę oraz te znajdujące się w dolnej części łodygi są długoogonkowe. Kminek zwyczajny kwitnie od maja do czerwca. W tym czasie pojawiają się białe kwiaty złożone w baldachy. Wytwarzany przez kminek owoc to rozłupnia, składająca się z dwóch niełupiek, które po wyschnięciu stają się kruche [2].

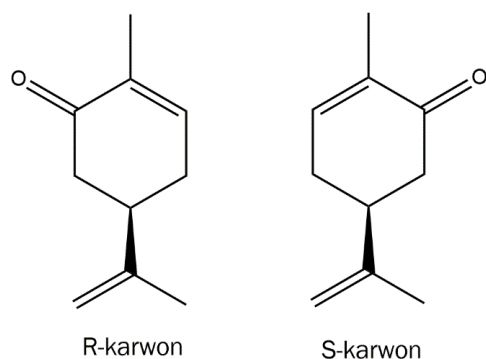
Owoce kminku są nazywane nasionami i zawierają od 2% do 8% olejku eterycznego. Olejek eteryczny pozyskiwany z owoców kminku zwyczajnego zawiera dwa główne związki biologicznie czynne: S-karwon i limonen (R-limonen). Zawartość odpowiednich składników w olejku ściśle zależy od warunków uprawy (w tym od czasu zbioru). Roślina ta zawiera również związki flawonoidowe i kumarynowe o właściwościach leczniczych. Spożycie tej rośliny wzmacnia apetyt, a składniki w niej zawarte powodują rozkurcz mięśni gładkich przewodu pokarmowego, co zapobiega kolkom. Ponadto spożycie kminku zwyczajnego stymuluje wydzielanie soków trawiennych, a także działa przeciwgnilnie, co zapobiega wzdęciom. Właściwości kminku zwyczajnego powodują, że roślina ta jest wykorzystywana w diecie ludzi, jak i

zwierząt hodowlanych. W przypadku bydła dodatkową korzyścią spożywania tej rośliny, jest pobudzenie gruczołów mlecznych do wydzielania mleka. Ponadto badania przeprowadzone na szczurach wykazały, że kminek podawany doustnie, hamuje rozwój nowotworu jelita grubego. Podczas badań najlepsze rezultaty uzyskano po zastosowaniu dawki kminku w ilości 60 mg dziennie na kilogram masy ciała szczura przez 15 dni [2, 67-71].

Olejek pozyskany z owoców kminku stanowi również dodatek do likierów, płynów do płukania ust, past do zębów, mydeł i perfum. Wykazuje on właściwości przeciwdrobnoustrojowe, dzięki zawartości takich składników jak: limonen, karwon, karwakrol, czy linalol, które hamują rozwój grzybów i bakterii [72].

### 3.5. KARWON

Karwon to związek występujący, podobnie jak limonen, w postaci dwóch izomerów (**Rysunek 14**). Izomery te różnią się zapachem. Izomer R charakteryzuje się miętowym zapachem, natomiast S-karwon ma przyprawowo-korzenny (kminkowy) zapach i to on jest głównym składnikiem olejku kminkowego [73].



**Rysunek 14.** Struktury R i S karwonu.

#### 3.5.1. ZASTOSOWANIA S-KARWONU

Im wyższa zawartość S-karwonu w oleju kminkowym, tym jest on cenniejszy. Zawartość procentowa tego związku w oleju waha się pomiędzy 40, a 80%. Ten czynny optycznie związek, który występuje w formie prawoskrętnej w oleju kminkowym, jest określany mianem najbardziej rozprzestrzenionego monoterpenu, stosowanego jako dodatek do żywności. S-karwon wykorzystywany jest między innymi do

aromatyzowania produktów spożywczych i likierów ziołowych. Związek ten jest stosowany również w przemyśle perfumeryjnym, a stosowany w rolnictwie opóźnia kiełkowanie ziemniaków [2, 74-75].

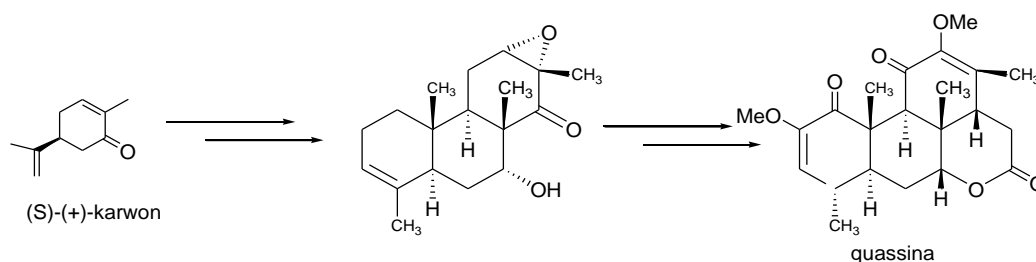
S-karwon to związek biologicznie czynny. Wykazuje on działanie antybakteryjne, przeciwgrzybicze i przeciwnowotworowe. Przeprowadzone badania pokazały, że związek ten hamuje gromadzenie się tłuszczu w organizmie, obniża on również zawartość tłuszczu w wątrobie i przeciwdziała insulinooporności [76-78]. Wykazano również, że związek ten ma wpływ na ośrodkowy układ nerwowy. W doświadczeniach przeprowadzonych na myszach zaobserwowano, że oba izomery (zarówno S, jak i R) wykazywały działanie depresyjne. Dawka śmiertelna LD<sub>50</sub> wahała się między 400, a 500 mg na kilogram masy ciała. Poddane badaniom zwierzęta po zastosowaniu karwonu były mniej ruchliwe i wykazywały obniżoną wrażliwość na dotyk. Zaobserwowano u nich także opadanie powiek i brak reakcji na ból. R-karwon wykazywał działanie antynoceptywne do godziny od jego podania. Zaobserwowano, że ten izomer działał efektywniej w porównaniu do S-karwonu po 30 minutach i 2 godzinach. Natomiast S-karwon wykazywał nieco silniejsze działanie po godzinie od podania w porównaniu z R-karwonem. W badaniach tych zaobserwowano również, że S-karwon opóźniał pojawienie się drgawek. Jego działanie porównano do diazepanu, który jest typowym lekiem przeciwdziałającym konwulsjom. Natomiast R-karwon nie miał wpływu na początek pojawienia się drgawek. Wyniki badań sugerują, że S-karwon może być skuteczny w leczeniu epilepsji [79].

Przeprowadzono także badania doświadczalne, które potwierdziły, że S-karwon może zapobiegać rozwojowi cukrzycy. W badaniach prowadzonych na szczurach z cukrzycą indukowaną streptozotacyną, zaobserwowano obniżenie stężenia glukozy we krwi po podaniu S-karwonu. Ponadto u badanych zwierząt zauważono również zmniejszenie składników glikoproteinowych w osoczu, wątrobie i nerkach [80].

Badania przeprowadzone przez Zhao i współpracowników wykazały, że ten monoterpene może być skutecznym lekiem w zapaleniu płuc, gdyż S-karwon wykazywał działanie przeciwzapalne i zapobiegał uszkodzeniom płuc u myszy z zapaleniem płuc indukowanym lipopolisacharydem [81].

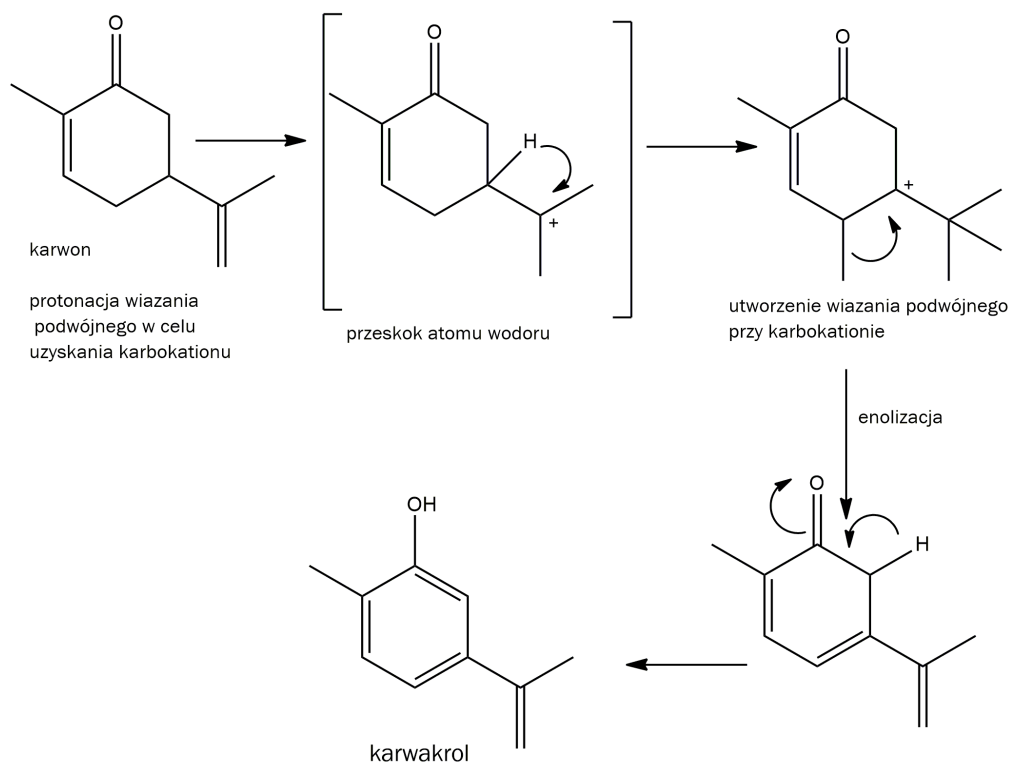
Działanie przeciwzapalne S-karwonu tłumaczą badania naukowców z Uniwersytetu w Coimbra. Aktywność przeciwzapalna S-karwonu wynika najprawdopodobniej ze zdolności do aktywacji Sirtuiny 1, należącej do grupy białek, których aktywność związana jest z rozwojem miażdżycy, choroby Alzheimera, czy choroby Parkinsona. S-karwon aktywując Sirtuinę 1 (pełniącą rolę ochronną) może przeciwdziałać przewlekłym stanom zapalnym o niskim nasileniu, które są charakterystyczne dla chorób związanych z wiekiem [82].

Oba izomery karwonu są szeroko stosowane w roli substratów do syntez organicznych. Na przykład S-karwon jest surowcem do syntezy quassiny (**Rysunek 15**), związku stosowanego w tradycyjnej medycynie chińskiej, którego charakterystyczną cechą jest gorzki smak [69, 83]. Związki należące do grupy quassinoidów wykazują działanie przeciwmalaryczne, owadobójcze oraz posiadają właściwości przeciwzapalne, przeciwnowotworowe i pełnią funkcję środków ochrony roślin (antyfidantów) [84].



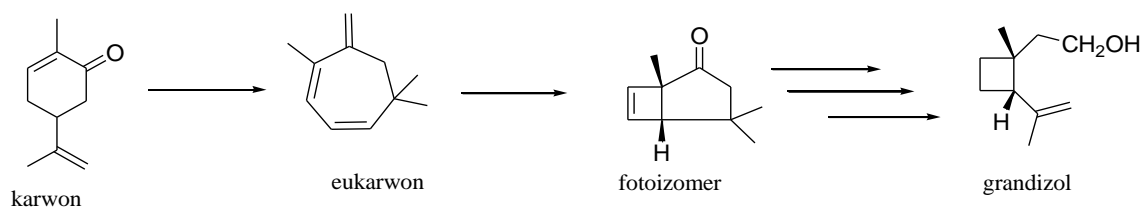
**Rysunek 15.** Synteza quassiny z S- karwonu

Karwon jest również substratem w syntezie karwakrolu (**Rysunek 16**). Reakcja ta jest katalizowana sulfonowanym tlenkiem cynku. Odpowiednia kwasowość katalizatora, umożliwiła uzyskanie karwakrolu z wydajnością aż 95,6% mol [85].



**Rysunek 16.** Mechanizm reakcji otrzymywania karwakrolu, w której substratem jest karwon.

Karwon to także substrat do syntezy grandizolu, który jest składnikiem feromonów wydzielanych m.in. przez osobniki męskie szkodników żerujących na bawelnie. Pierwszym etapem syntezy jest przekształcenie karwonu w eukarwon, kolejnym transformacja eukarwonu w fotoizomer. Po kolejnych kilku etapach, do których należy m. in. uwodornienie fotoizomeru na katalizatorze palladowym osadzonym na węglu drzewnym, otrzymuje się grandizol (**Rysunek 17**) [86].



**Rysunek 17.** Otrzymywania grandizolu z karwonu.

### 3.5.2. IZOMERYZACJA S-KARWONU

Pierwszą izomeryzację S-karwonu przeprowadzili Ritter i Ginsburg w 1950 roku [87]. W eksperymencie badacze wykorzystali 40% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Reakcja izomeryzacji była prowadzona w szklanej kolbie wyposażonej w chłodnicę zwrotną. Mieszaninę reakcyjną ogrzewano pod chłodnicą zwrotną przez 3 godziny, po tym czasie uzyskano karwakrol z wydajnością 61% .

W innym eksperymencie do izomeryzacji S-karwonu wykorzystano 6M roztwór H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [88, 89]. Po 35 minutach ogrzewania pod chłodnicą zwrotną otrzymywano produkt (karwakrol) z wydajnością 60-80%.

W innej metodzie otrzymania karwakrolu, którą zastosowano w 1995 roku, wykorzystano mikrofałe [90]. W metodzie tej otrzymano karwakrolu z wydajnością sięgającą 85% po 35 minutach prowadzenia procesu. Reakcję izomeryzacji prowadzono w 180 °C, pod ciśnieniem 3300 hPa i w obecności 1,4-dioksanu. Katalizatorem tej reakcji był kwas p-toluenosulfonowy.

Przeprowadzone zostały również badania nad izomeryzacją R-karwonu z zastosowaniem żywicy jonowymiennej Amberlyst 15 (żywica sulfonowana). Reakcję prowadzono w reaktorze ciągłym, w temperaturze 75 °C i przy zawartości katalizatora wynoszącej 12,5% mol. Prowadząc izomeryzację w ten sposób, uzyskano karwakrol po czasie reakcji wynoszącym 10 minut z wydajnością sięgającą 98% [91].

Karwakrol otrzymano również z użyciem montmorylonitu jako katalizatora. Reakcja przebiegała w autoklawie z zastosowaniem toluenu, który stanowił rozpuszczalnik. Po 30 minutach prowadzenia procesu uzyskano karwakrol z S-karwonu z wydajnością sięgającą 98,3% [92].

W innych badaniach do mieszaniny S-karwonu z chlorotietylsilanem i trietyloaminą dodano roztwór jodku sodu w acetonitrylu. Po 4 godzinach prowadzenia reakcji w temperaturze pokojowej, uzyskano karwakrol z wydajnością wynoszącą 67% [93].

W **Tabeli 2** przedstawiono opisane do tej pory w literaturze metody izomeryzacji S-karwonu.

**Tabela 2.** Porównanie metod izomeryzacji S-karwonu.

Grupa badawcza (rok prowadzenia eksperymentu)	Czas reakcji (min)	Rodzaj użytego katalizatora	Temperatu ra procesu (°C)	Rodzaj aparatury	Wydajność karwakrolu (%)	Dodatkowe warunki reakcji
Ritter i Ginsburg (1950) [87]	180	40% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	180	Szklana kolba wyposażona w chłodnicę zwrotną	61	-
Raner i współpracownicy (1995) [90]	35	Kwas p- toluenosulfono wy	180	Reaktor mikrofalowy	85	Obecność rozpuszczalni ka - 1,4-dioksanu i ciśnienie 3300hPa
Kjonaas i Mattingly (2005) [89]	35	6M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		Szklana kolba wyposażona w chłodnicę zwrotną	60-80	-
Gozzi i współpracownicy (2009) [91]	10	Amberlyst 15	75	Reaktor ciągły	98	-
Valeev i współpracownicy (2011) [93]	240	Chlorotrietylosil an			67	Obecność jodku potasu w acetonitrylu oraz trietyloaminy
Liu i współpracownicy (2016) [92]	300	Montmorylonit	160		98,3	Obecność rozpuszczalni ka - toluenu
Vbrkova i współpracownicy (2021) [94]	1440	Montmorylonit aktywowany kwasem	80	Aparatura do wytworzenia obojętnej atmosfery	95,5	Obecność toluenu i zastosowanie argonu

Podsumowując, w metodach izomeryzacji S-karwonu do karwakrolu stosuje się rozpuszczalniki organiczne, takie jak: acetonitryl, 1,4-dioksan, czy toluen. Ponadto w zastosowanych metodach stosowano kwas siarkowy jako katalizator (w postaci rozcieńczonych roztworów wodnych). Stosowano również skomplikowaną aparaturę w celu wytworzenia atmosfery gazu obojętnej, promieniowania mikrofalowego, czy podwyższonego ciśnienia (**Rysunek 18**).



**Rysunek 18.** Wady stosowanych wcześniej metod izomeryzacji S-karwonu do karwakrolu.



### 3.6. AKTYWNOŚĆ MIKROBIOLOGICZNA S-KARWONU I KARWAKROLU

#### 3.6.1. WŁAŚCIWOŚCI ANTYMIKROBIOLOGICZNE KARWONU

Przeprowadzono badania właściwości antybakteryjnych S-karwonu w stosunku do bakterii *Enterococcus coli* oraz *Staphylococcus aureus*. W badaniach nośnikiem dla tego związku były nanocząstki polimerowe wykonane z kwasu polimlekowo-glikolowego (poly-lactic glycolic acid, PLGA). Nanoenkapsulacja lotnych związków ma kilka podstawowych zalet. Po pierwsze pozwala na precyzyjne docieranie do miejsca ich przeznaczenia. Po drugie, umożliwia stopniowe, kontrolowane ich uwalnianie. Minimalne stężenie hamujące (MIC- minimum inhibitory concentration) nanocząstek wypełnionych karwonem było znacznie niższe w przypadku *S. aureus* (182 mg/ml) należących do bakterii gram dodatnich niż w przypadku *E. coli* (374 mg/ml), które są bakteriami gram ujemnymi [95].

W innych badaniach karwon został zastosowany jako powłoka antybakteryjna w urządzeniach medycznych. Brak takiego zabezpieczenia jest groźny dla pacjentów i może być przyczyną infekcji bakteryjnych, w tym groźnej dla życia sepsy. Karwon tworzy hydrofobową powłokę bakteryjną, która nawet po 10 dniach starzenia na powietrzu utrzymywała statyczny kąt zwilżania wodą 78° oraz stabilność przez 24 godziny podczas zanurzenia w pożywce LB (z ang. lysogeny broth). Przeprowadzone badania wykazały skuteczne zmniejszenie liczby bakterii *E. coli* i *S. aureus* o odpowiednio 86% i 84% [96].

Karwon to związek, który wykazuje właściwości antygrzybicze przeciwko mykotoksynom zanieczyszczającym uprawy. Są one powodem zatruć pokarmowych u zwierząt i ludzi spożywających zanieczyszczone rośliny. W badaniach przetestowano działania kilku monoterpenów (eugenolu, tymolu, terpinen-4-olu, cyneolu oraz karwonu) przeciwko *Fusarium subglutinans*, *Fusarium cerealis*, *Aspergillus tubingensis*, *Fusarium verticillioides*, *Fusarium proliferatum*, *Aspergillus carbonarius*, *Fusarium proliferatum*, *Fusarium oxysporum*, *Alternaria alternata*, *Fusarium sporotrichioides*, *Penicillium sp.*, *Fusarium sporotrichioides* oraz *Fusarium culmorum*. Karwon okazał się toksyczny dla grzybów już przy najniższym zastosowanym stężeniu - EC50, czyli przy stężeniu substancji toksycznej wywołującym 50-procentowe zahamowanie wzrostu mikroorganizmów, które wynosiło 0,017%± 0,012 [97].

Sprawdzono również zastosowanie S-karwonu do ochrony roślin przeciwko grzybom. W pierwszym kolejności zaobserwowano, że zastosowanie S-karwonu o stężeniu 0,1% przeciwko grzybom *Fusarium graminearum* i *Pyrenophora graminea* (te gatunki grzybów są odpowiedzialne za straty w uprawach roślin jadalnych) zaszczerpionych na szalkach Petriego, całkowicie zahamowało wzrost obu gatunków grzybów. W przypadku *Fusarium sporothrichioides*, do całkowitego zahamowania wzrostu konieczne było wyższe stężenie S-karwonu (0,2%). Ponadto, badania te wykazały, że S-karwon zastosowany w stężeniach uniemożliwiających rozwój grzybów, nie działa szkodliwie na kiełkowanie nasion [98].

*Candida albicans* to grzyb, który występuje naturalnie w ludzkim organizmie. Gatunek ten jest najważniejszym patogenem wywołującym kandydozę u ludzi, szczególnie jest on niebezpieczny dla osób z obniżoną odpornością, w tym chorych na AIDS. S-karwon okazał się potencjalnym środkiem terapeutycznym w leczeniu infekcji grzybiczych spowodowanych przez *C. albicans*. W przeprowadzonych badaniach zaobserwowano, że ten monoterpren hamuje transformację *C. albicans* do formy nitkowatej, która jest związana z patogennością tego grzyba [99, 100].

S-Karwon był też badany pod kątem działania immunomodulującego - jest to stymulowanie układu odpornościowego mające na celu regulowanie odpowiedzi immunologicznej organizmu. Immunosupresja jest jedną z ogromnych przeszkód z jaką zmagają się chorzy na raka podczas chemio- i radioterapii. Odporność człowieka zależy, między innymi, od ilości białych krwinek. Zastosowanie w badaniu tego monoterpenu zwiększyło liczbę białych krwinek u testowanych myszy. Ponadto podanie zwierzętom S-karwonu, zwiększyło komórkowość szpiku kostnego i humoralną odpowiedź immunologiczną (czyli odpowiedź organizmu na bakterie i wirusy, z którymi ma on kontakt) [101].

### 3.6.2. WŁAŚCIWOŚCI ANTYMIKROBIOLOGICZNE KARWAKROLU

Rak jelita grubego to jeden z najczęstszych nowotworów złośliwych, który charakteryzuje się wysoką śmiertelnością. W przeprowadzonych badaniach odkryto, że karwakrol efektywnie zmniejsza proliferację i apoptozę dwóch linii komórkowej raka

okreźnicy (HCT116 i LoVo). Uzyskane rezultaty wskazują na to, że związek ten może być potencjalnie stosowany w leczeniu tej choroby [102].

Karwakrol wspomaga regenerację wątroby, co wykazały badania prowadzone na szczurach, u których zastosowano wcześniej częściową hepatektomię (czyli usunięcie wątroby). Karwakrol podawano zwierzętom dootrzewnowo, a następnie przeprowadzono ocenę histopatologiczną oraz badania genetyczne, które potwierdziły pozytywny efekt tego monoterpenu na regenerację wątroby [103]. W innych badaniach na szczurach, zwierzęta podzielono na cztery grupy. U wszystkich zwierząt poza grupą kontrolną (pierwszą) wywołano niedokrwienie wątroby prowadzące do zespołu poreperfuzyjnego. Drugiej grupie podano sól fizjologiczną. Kolejnej wstrzyknięto dootrzewnowo karwakrol w ilości 73 mg/kg masy ciała. Czwarta grupa natomiast została poddana działaniu sylimaryny w ilości 100 mg/kg masy ciała. Następnie badano poziom aminotransferazy alaninowej (ALP) oraz aminotransferazy asparaginowej (ASP). Na tej podstawie stwierdzono, że Grupa II, której podawano karwakrol uzyskała znacząco lepsze wyniki w porównaniu z pozostałymi, co świadczy o pozytywnym działaniu tego monoterpenu w zespole poreperfuzyjnym wątroby [104].

*Vibro cholerae* to bakteria wywołująca cholere. Choroba ta występuje w południowej Azji, Afryce oraz w Ameryce Łacińskiej i objawia się ciężką biegunką prowadzącą w krótkim czasie do odwodnienia. Nieleczona, prowadzi do śmierci u 40 do 60% chorych. Bakterie te są przenoszone głównie przez wodę, jednakże żywność, która miała kontakt z zakażoną wodą również staje się źródłem infekcji. Zbadano właściwości przeciwbakteryjne karwakrolu oraz p-cymenu przeciwko *V. cholerae* w soku marchewkowym w temperaturze 25 °C. Zliczano ilość komórek bakterii w czasie 4-dniowej inkubacji i porównywano ją z próbą kontrolną nie zawierającą karwakrolu. Okazało się, że karwakrol wykazał hamujący wpływ na wszystkie szczepy *V. cholerae*. Ponadto, p-cymen, który nie wykazał działania przeciwdrobnoustrojowego przeciwko tym bakteriom, wspomagał działanie hamujące karwakrolu. Najniższe stężenia karwakrolu i p-cymenu, przy którym bakterie nie były wykrywalne zależały od szczepu *V. cholerae* i wynosiły: 5 i 5 ppm dla VC7 oraz 5 i 7,5 ppm dla VC1 [105].

Innymi chorobotwórczymi bakteriami, które nie oparły się działaniu karwakrolu są gronkowce. Bakterie te są utrapieniem szpitali, z powodu ich kłopotliwej eliminacji ze względu na zdolność do tworzenia biofilmu. Za pomocą skaningowej mikroskopii

elektronowej zaobserwowano, że po 24 godzinach bez dodatku karwakrolu formuje się matryca biofilmu *S.aureus* 815. Ponadto przy minimalnych stężeniach hamujących karwakrolu 0,25 MIC oraz 0,5 MIC bakterie występowały w formie luźnych kolonii. Co więcej, przy stężeniu 0,5 MIC karwakrolu, nie zaobserwowano tworzenia się biofilmu [106].

Obecnie coraz częściej medycyna ma do czynienia z bakteriami odpornymi na antybiotyki. Takimi bakteriami są szczepy zdolne do produkcji  $\beta$ -laktamazy, która jest odpowiedzialna za odporność tych mikroorganizmów na antybiotyki. W związku z występowaniem tego problemu, przeprowadzono badania, w których przetestowano działanie karwakrolu na  $\beta$ -laktamazę *Escherichia coli* wyizolowaną z płynu otrzewnowego pacjenta z infekcją dróg moczowych. Badania te wykazały, że karwakrol działa efektywnie przeciwko  $\beta$ -laktamazie bakterii *E.coli*, które są odpowiedzialne na zakażenia dróg moczowych u kobiet. Ponadto wykazano, że związek ten wpływa na ruchliwość i namnażanie się tych bakterii. Przy zastosowaniu dawki karwakrolu o stężeniu 150  $\mu\text{g/ml}$  zaobserwowano ruchliwość bakterii wynoszącą 36%, podczas gdy w próbie kontrolnej ruchliwość bakterii wynosiła 100%. Dawka karwakrolu wynosząca 450  $\mu\text{g/ml}$  umożliwiła zmniejszenie liczby jednostek tworzących kolonię bakterii. Po 60 minutach działania karwakrolu na bakterie, wartość log jtk/ml drastycznie spadła do mniej niż log 2 jtk/ml. Natomiast po 120 minutach zaobserwowano całkowite zahamowanie wzrostu *E.coli* [107].

Istnieją liczne badania dotyczące działania przeciwgrzybicznego karwakrolu. Prowadzono między innymi badania nad działaniem tego związku przeciwko *Candida albicans*. Grzyb ten zasiedla błony śluzowe układu pokarmowego i rozrodczego na zasadzie komensalizmu. Może on być przyczyną poważnych chorób u osób z upośledzoną odpornością. Antygrzybiczne działanie karwakrolu przeciwko *C. albicans* określono poprzez określenie minimalnego stężenia hamującego (MIC) zgodnie z wytycznymi British Society for Medical Mycology, z zastosowaniem odpowiedniej pożywki do hodowli drożdży - YNBG. Po 48 godzinach inkubacji karwakrolem (związek został uprzednio rozpuszczony w pożywce), określono najniższe stężenie hamujące wzrost (MIC) oraz minimalne stężenie grzybobójcze *C. albicans* jako 0,001% (v/v). Na podstawie badań można stwierdzić, że karwakrol może być potencjalnie stosowany w miejscowym leczeniu infekcji *C.albicans* [108].

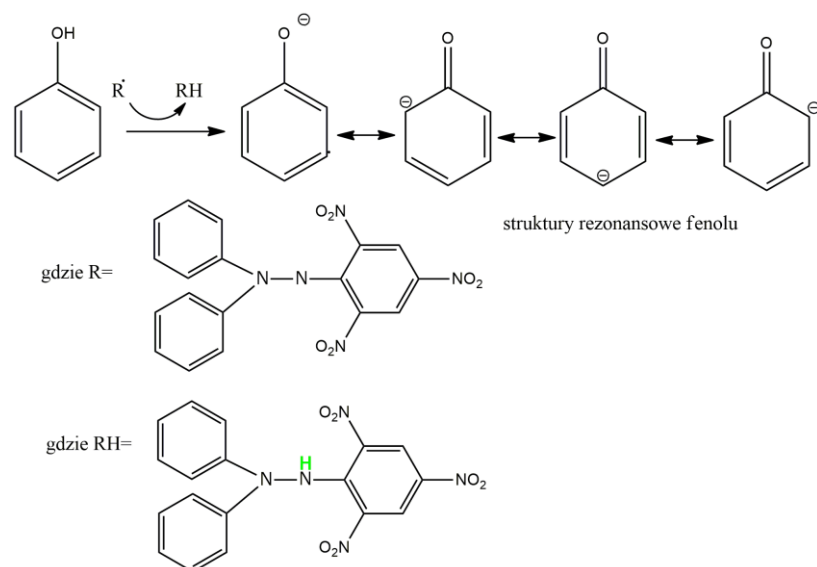
### 3.7. WŁAŚCIWOŚCI PRZECIWUTLENIAJĄCE

Reaktywne formy tlenu to atomy lub cząsteczki, które posiadają niesparowany elektron na zewnętrznej powłoce. Te niesparowane elektrony są bardzo reaktywne w stosunku do sąsiadujących cząsteczek tłuszczów, białek, węglowodanów i DNA, co może być przyczyną ich uszkodzeń. Do reaktywnych form tlenu można zaliczyć anionorodnik ponadtlenkowy ( $O_2^{\bullet-}$ ), rodnik hydroksylowy ( $OH^{\bullet}$ ), nadtlenuk wodoru ( $H_2O_2$ ) i tlen singletowy ( $^1O_2$ ). Te indywidualne chemiczne powstają w wyniku normalnego funkcjonowania narządów w organizmach żywych. Zaburzenie równowagi pomiędzy wytwarzaniem, a neutralizacją wolnych rodników prowadzi do stresu oksydacyjnego, który jest odpowiedzialny za wiele jednostek chorobowych, takich jak: nowotwory, zaburzenia neurologiczne, miażdżyca, nadciśnienie tętnicze, cukrzyca, choroby płuc, czy astma [109].

Wolne rodniki wywierają niekorzystny wpływ, taki jak: starzenie się organizmu, czy rozkład żywności. Jednakże istnieją mechanizmy, które chronią organizm przed ich negatywnymi skutkami. Ochronę antyoksydacyjną organizmu zapewniają, takie enzymy jak: dysmutaza nadtlenkowa, katalaza oraz peroksydaza glutationowa. Ponadto taką ochronę zapewniają dostarczane z pożywieniem minerały, które są niezbędne do pracy powyższych enzymów. Co więcej naturalne substancje przeciwutleniające mogą być spożywane. Do takich antyoksydantów zalicza się m.in.: witaminy, koenzym Q10, glutation, kwas alfaliponowy i inne pochodne tiolowe oraz flawonoidy roślinne, czy związki fenolowe [110]. Naturalne przeciwutleniacze, które są stosowane, jako dodatki do żywności są akceptowane przez konsumentów i uznawane za bezpieczne. Dodatkową zaletą są ich właściwości smakowo- zapachowe. Dlatego stosuje się je jako składniki suplementów pokarmowych, żywności funkcjonalnej, czy dietetycznych środków spożywczych [111, 112].

### 3.7.1. MECHANIZM DEZAKTYWACJI RODNIKA DPPH

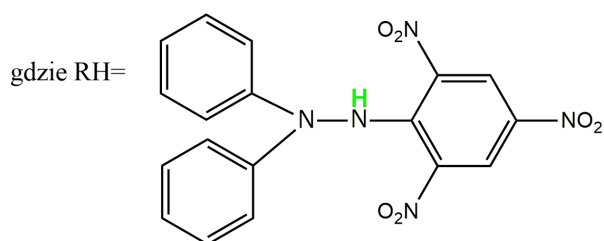
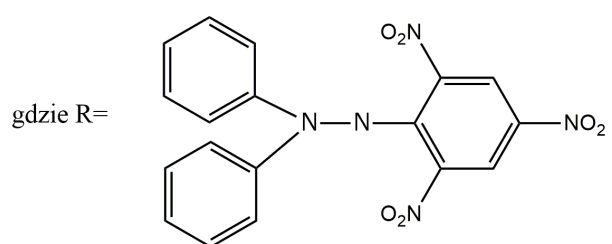
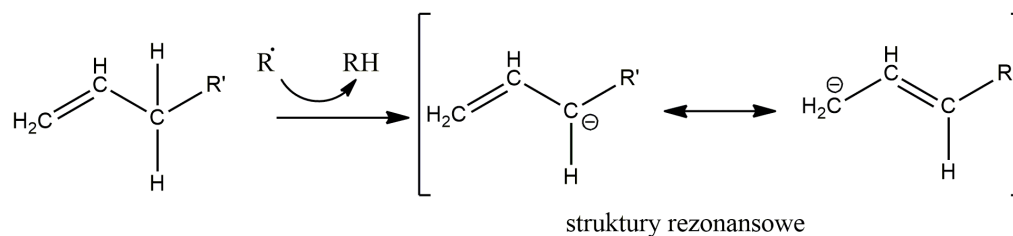
Na aktywność antyoksydacyjną związków naturalnych ma wpływ obecność i ilość grup hydroksylowych. Związki fenolowe są znane ze swoich antyoksydacyjnych właściwości. Posiadają one zdolność przerywania łańcucha reakcji utleniania poprzez dostarczenie wodoru rodnikom i tworzenie bardziej stabilnych związków (**Rysunek 19**). Do związków fenolowych zalicza się między innymi karwakrol.



**Rysunek 19.** Mechanizm dezaktywacji rodnika DPPH przez związki fenolowe.

Można się zastanawiać skąd wywodzą się właściwości antyoksydacyjne związków, które nie posiadają w swojej strukturze grup hydroksylowych. Do takich związków należą limonen, p-cymen, terpinolen,  $\alpha$ -terpinenu oraz  $\gamma$ -terpinen. Trudno jednoznacznie wskazać elementy struktury monoterpenów, które wyjaśniają ich właściwości przeciwutleniające. Jednakże z dużym prawdopodobieństwem można przypuszczać, że za właściwości antyoksydacyjne są odpowiedzialne wiązania podwójne, znaczenie ma również położenie tych wiązań w cząsteczce. W przypadku likopenu, jego silne zdolności antyoksydacyjne są przypisywane posiadaniu 11 sprzężonych wiązań podwójnych [113]. Podobnie jest w przypadku astaksantyny. W jej strukturze również są obecne wiązania podwójne, co sprawia, że związek ten również wykazuje właściwości przeciwutleniające [114]. Monoterpeny mogą wykazywać właściwości przeciwutleniające, dzięki obecności wiązań podwójnych, a tak naprawdę

dzięki zwiększeniu dostępności protonu, który jest słabiej związany w grupach allilowych (**Rysunek 20**). Badania wykazały, że blokowanie sprzężonych wiązań podwójnych prowadzi do zmniejszenia aktywności przeciwutleniającej monoterpenu [115].



**Rysunek 20.** Mechanizm dezaktywacji rodnika DPPH przez związki posiadające w swojej strukturze wiązanie podwójne.

### 3.8. CHARAKTERYSTYKA KATALIZATORÓW STOSOWANYCH W BADANIACH KATALITYCZNYCH NAD IZOMERYZACJĄ LIMONENU I S-KARWONU

W niniejszej pracy w reakcjach izomeryzacji limonenu i S-karwonu wykorzystano katalizatory heterogeniczne ze względu na ich przewagę nad katalizatorami homogenicznymi (**Rysunek 21**). Katalizatory homogeniczne, co prawda rozpuszczają się w mieszaninie reakcyjnej, a ich miejsca aktywne są łatwiej dostępne, co pozwala na przebieg reakcji w łagodnych warunkach i umożliwia uzyskanie produktów z wysoką selektywnością, jednakże tego typu katalizatory mają ograniczone zastosowanie ze względu na wysoki koszt związany z recyklingiem i ponownym ich wykorzystaniem. Ich oddzielenie od mieszaniny reakcyjnej wiąże się z zastosowaniem odpowiednich technik, takich jak: chromatografia, destylacja lub ekstrakcja. Natomiast katalizatory heterogeniczne można w łatwy sposób oddzielić po reakcji poprzez ich odwirowanie lub filtrację i wykorzystać ponownie w kolejnych reakcjach [116, 117]. Ponadto katalizatory heterogeniczne, zwłaszcza mezoporowate katalizatory krzemionkowe zawierające metale, są trwalsze w porównaniu z katalizatorami homogenicznymi.



**Rysunek 21.** Porównanie katalizatorów heterogenicznych i homogenicznych.



Przykładem heterogenicznych katalizatorów, które cieszą się zainteresowaniem zarówno przemysłu, jak i instytutów badawczych, są katalizatory tytanowo-silikatowe. Wśród tych katalizatorów można wyróżnić katalizatory mikroporowate (np. TS-1, Ti-MWW) i mezoporowate (Ti-MCM, Ti-SBA-15, Ti-SBA-16). Katalizatory mikroporowate mają zastosowanie do reakcji, w których biorą udział cząsteczki substratów o niewielkich rozmiarach, ponieważ średnica porów tych materiałów katalitycznych nie przekracza 2 nm. Natomiast katalizatory mezoporowate można wykorzystać w reakcjach, w których udział biorą większe, bardziej rozbudowane cząsteczki organiczne, ponieważ średnica porów materiałów mezoporowatych mieści się w granicach od 2 nm do 50 nm. Warto zauważyć, że materiały mezoporowate posiadają dużą powierzchnię właściwą, co umożliwia równomierne rozmieszczenie centrów aktywnych. Takie rozmieszczenie centrów katalitycznych w większych porach ułatwia substratom dostęp do nich i sprzyja uwalnianiu produktów z porów [118, 119].

Materiały mezoporowate wykazują szereg zalet (**Rysunek 22**), są to między innymi łatwość syntezy i modyfikacji, stabilność w szerokim zakresie pH, a także stabilność termiczna. Dodatkowo materiały te wykazują właściwości półprzewodnikowe, dzięki czemu można je zastosować w czujnikach optycznych i elektronicznych do wykrywania związków organicznych [120].



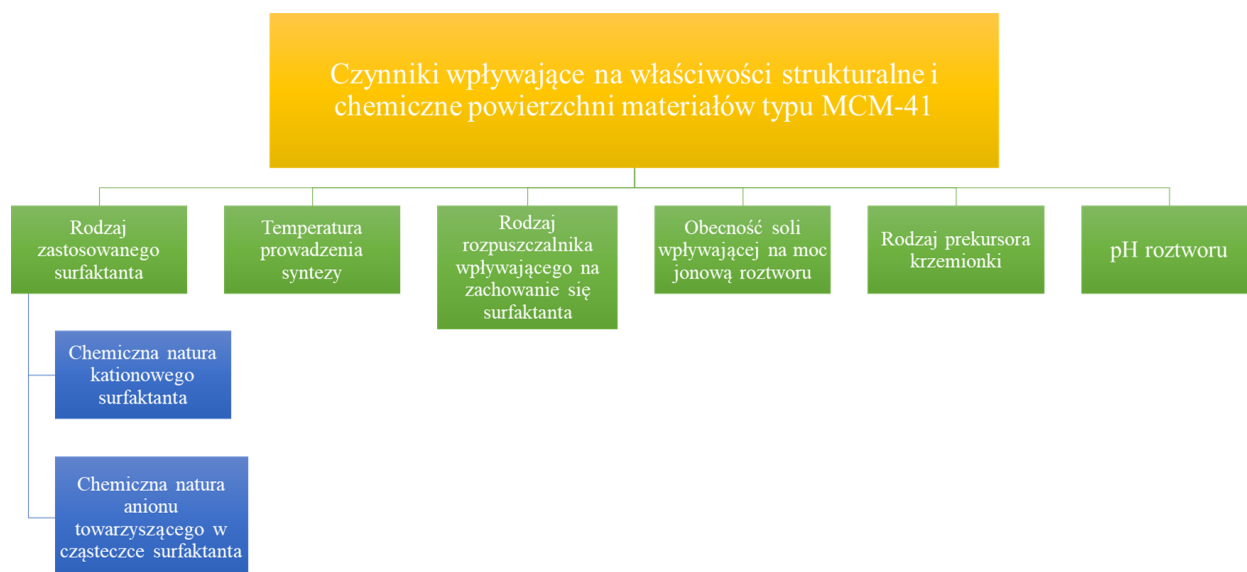
**Rysunek 22.** Zalety materiałów mezoporowatych.

## 8.1. MATERIAŁ POROWATY Ti-MCM-41

Już w 1971 roku Chiola wraz ze współpracownikami opatentował syntezę porowatych materiałów krzemionkowych otrzymanych na bazie surfaktantów i prekursorów krzemionkowych typu TEOS (o-krzemian tetraetylu) [121]. Musiało minąć 21 lat, kiedy to w 1992 roku naukowcy firmy Mobil Oil otrzymali pierwsze materiały mezoporowate należące do rodziny materiałów M41S, spośród których duże uznanie zyskał materiał typu MCM-41 [120].

Materiały o strukturze typu MCM-41 (w tym Ti-MCM-41) to materiały mezoporowate, dwuwymiarowe, o heksagonalnym ułożeniu porów, wykazujące symetrię  $p6mm$  i o niskim uporządkowaniu dalekiego zasięgu. Tego typu materiały charakteryzują się wąskim zakresem wielkości porów (od 1,8 nm do 10 nm) i dobrze rozwiniętą powierzchnią właściwą, która przekracza 1000 m<sup>2</sup>/g. Materiały tego typu posiadają pory, których ściany mają grubość 1 nm. Warto zauważyć, że wspomniane ściany porów są zbudowanych z amorficznej krzemionki. Jednocześnie materiały tego typu charakteryzują się budową krystaliczną. Wynika to z uporządkowanej i okresowo powtarzającej się struktury. Stąd można wnioskować, że omawiany materiał posiada strukturę dwuwymiarową. Ponadto wielkość porów tego materiału zależy od warunków syntezy, składu żelu krystalizacyjnego, a także długość łańcuchów alkilowych środka powierzchniowo czynnego użytego w syntezie [122-127].

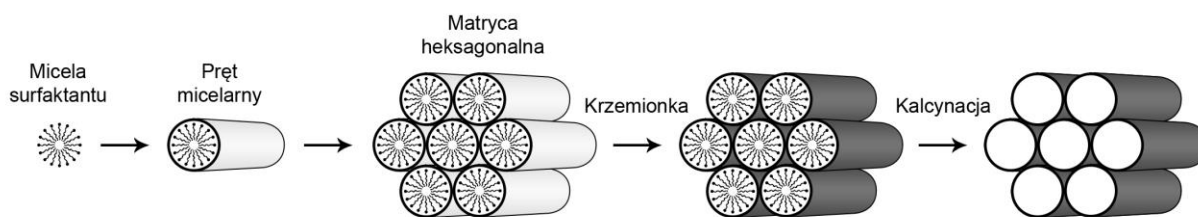
Synteza materiału MCM-41 przebiega dwuetapowo. W pierwszym etapie zgodnie z metodą zol-żel, środek powierzchniowo czynny tworzy micelle, które są otaczane prekursorem krzemu. Wielkość krystalitów można regulować poprzez odpowiednie wydłużanie lub skracanie czasu odstania żelu krystalizacyjnego w odpowiedniej temperaturze. Na strukturę MCM-41, a także na właściwości chemiczne powierzchni tego typu materiałów wpływają zarówno rodzaj zastosowanego surfaktanta, jak i warunki prowadzenia syntezy [128] (**Rysunek 23**).



**Rysunek 23.** Czynniki wpływające na właściwości strukturalne i chemiczne powierzchni materiałów typu MCM-41.

W syntezie MCM-41 czynniki porotwórcze stanowią surfaktanty jonowe w postaci czwartorzędowych soli amoniowych. Najczęściej stosowanym czynnikiem porotwórczym jest bromek heksadecylotrimetyloamoniowy [128,129].

Kuliste micelle tworzą się w wodnym roztworze surfaktantu, którego stężenie jest wyższe od krytycznego stężenia micelarnego. pH roztworu jest zasadowe. Następnie dochodzi do agregacji kulistych micel surfaktantów ( $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3N^+$ ) i utworzenia micelarnych prętów. Na wielkość miceli i utworzonych z nich prętów wpływa długość łańcucha alkilowego w cząsteczce surfaktantu. Kolejnym etapem jest samorzutne porządkowanie się micelarnych prętów w heksagonalne matryce. Sposób uporządkowania jest wynikiem doboru odpowiednich warunków prowadzenia syntezy. W procesie otrzymywania MCM-41 wykorzystuje się TEOS stanowiący źródło krzemu. W kolejnym etapie TEOS ulega hydrolizie, a później na skutek kondensacji powstaje struktura krzemionkowa w postaci heksagonalnej matrycy. Ostatnim etapem otrzymywania MCM-41 jest usuwanie templaty z wnętrza porów w procesie kalcynacji (Rysunek 24) [128, 129].



**Rysunek 24.** Mechanizm formowania się materiału typu MCM-41.

Jedną z modyfikacji MCM-41 jest wprowadzenie tytanu w jego strukturę. Wbudowywanie tytanu w strukturę Ti-MCM-41 może się odbywać na dwa sposoby: metodą bezpośrednią lub poprzez impregnację [130].

Dzięki swojej specyficznej budowie, materiały Ti-MCM-41 są stosowane jako skuteczne katalizatory w procesach epoksydacji, utleniania i izomeryzacji olefin, wśród których można wyróżnić związki allilowe (alkohol allilowy [131], eter diallilowy [132], eter allilowo-glicydolowy [133] i chlorek allilu [134], a także olefiny pochodzenia naturalnego (limonen [135, 136], alfa-pinen [137], eugenol [138], czy geraniol [139]).

## 8.2. MATERIAŁ POROWATY Ti-SBA-15

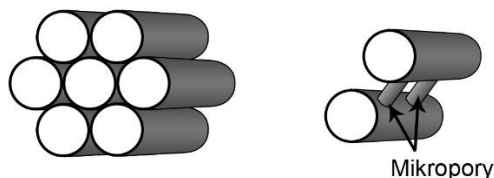
Drugim zaraz po MCM-41, najbardziej popularnym materiałem należącym do mezoporowatych krzemionek jest materiał SBA-15. Wysoce uporządkowane materiały mezoporowate oznaczone akronimem SBA pierwszy raz otrzymano w 1998 roku. Swoją nazwę zawdzięczają one miejscu ich powstania, a mianowicie, zostały otrzymane na kalifornijskim Uniwersytecie w Santa Barbara. Materiały te powstały na skutek modyfikacji syntezy materiałów mezoporowatych, w której zamiast surfaktantów zastosowano kopolimery trójblokowe (związki decydujące o powstaniu odpowiedniej struktury, templaty). Wspólną cechą tych materiałów jest ich sposób syntezy z zastosowaniem kationowych alkiloamonioowych środków powierzchniowo czynnych lub niejonowego politlenku etylenu, będącego oligomerycznym surfaktanem lub trójblokowych kopolimerów poli (tlenku etylenu)<sub>n</sub>- poli (tlenku propylenu)<sub>m</sub>- poli (tlenku etylenu)<sub>n</sub>), jako templatów. Zastosowanie trójblokowego kopolimeru jako templaty daje dodatkowe korzyści, ponieważ jest on stosunkowo tani i można go usunąć w łatwy sposób z porów, a do tego jest on nietoksyczny i biodegradowalny [140 - 142].

Materiał SBA-15 cieszy się obecnie dużym zainteresowaniem naukowców, dzięki niepowtarzalnej budowie i neutralności wobec organizmów żywych (nie wykazuje toksyczności). Materiał ten ma heksagonalnie uporządkowane, cylindryczne pory. Powstaje on na drodze syntezy z użyciem surfaktantu - Pluronic P123. Ponadto, zaletą tego materiału jest możliwość modyfikowania jego struktury i uzyskiwania materiałów charakteryzujących się dużą powierzchnią właściwą, np. impregnując ten materiał miedzią, otrzymujemy modyfikowany materiał, posiadający właściwości bakteriobójcze i grzybobójcze [143]. Ciekawe jest to, że powierzchnia właściwa SBA-15 obliczona teoretycznie jest nawet pięciokrotnie mniejsza niż wyznaczona doświadczalnie. Powodem takiej rozbieżności jest istnienie w strukturze tego typu materiały mikroporów. Mikropory są rozmieszczone w całej objętości SBA-15 i stanowią 70% jego powierzchni właściwej. Warto również zauważyć, że pomimo tego, że zarówno MCM-41, jak i SBA-15 posiadają heksagonalnie ułożone pory, różnią się one średnicą porów i grubością ścian, co wpływa na różnicę w stabilność tych materiałów [128].

#### *OTRZYMYWANIE SBA-15*

SBA-15 można otrzymać na dwa sposoby: metodą zol-żel oraz metodą hydrotermalną. Dużą zaletą metody zol-żel jest możliwość uzyskania materiału typu SBA-15 w łagodnych warunkach temperatury i ciśnienia. Jednakże w przypadku tego materiału dla metody zol-żel czas hydrolizy i etap kondensacji jest znacznie dłuższy niż w przypadku metody hydrotermalnej [144]. W syntezie SBA-15 wykorzystuje się kationowe środki powierzchniowo czynne lub niejonowe surfaktanty na bazie tlenku polietylenu. Złożona heksagonalnie mezofaza tworzy się poprzez kondensację grup krzemianowych wokół środka powierzchniowo-czynnego lub przez adsorpcję grup krzemianowych na zewnętrznej powierzchni losowo uporządkowanych miceli w kształcie prętów (występują tu oddziaływania kulombowskie lub oddziaływania innego typu). Następnie, losowo uporządkowane i złożone grupy, spontanicznie układają się w uporządkowaną mezoporowatą fazę (charakteryzującą się energetycznie korzystnym układem heksagonalnym), czemu towarzyszy kondensacja krzemianu [145, 146]. Materiał SBA-15 syntetyzuje się w kwaśnym środowisku (jest to potrzebne do wytworzenia interakcji pomiędzy trójblokowym kopolimerem i źródłem krzemionki (TEOS)) w obecności trójblokowego kopolimeru (surfaktanta) Pluronic P123. Kwaśne pH zwiększa również szybkość hydrolizy źródła krzemionki. Materiał typu SBA-15 jest mezoporowatą krzemionką o równoległym ułożeniu porów i charakteryzującą się

wysokie uporządkowaną, heksagonalną strukturą. Łączy on zalety mikro- i mezoporowatości (**Rysunek 25**), jednocześnie jego pory charakteryzują się względnie grubymi ścianami. Mikropory tworzą się w tego typu materiale poprzez penetrację ścian krzemionki przez hydrofilowe łańcuchy tlenku etylenu.

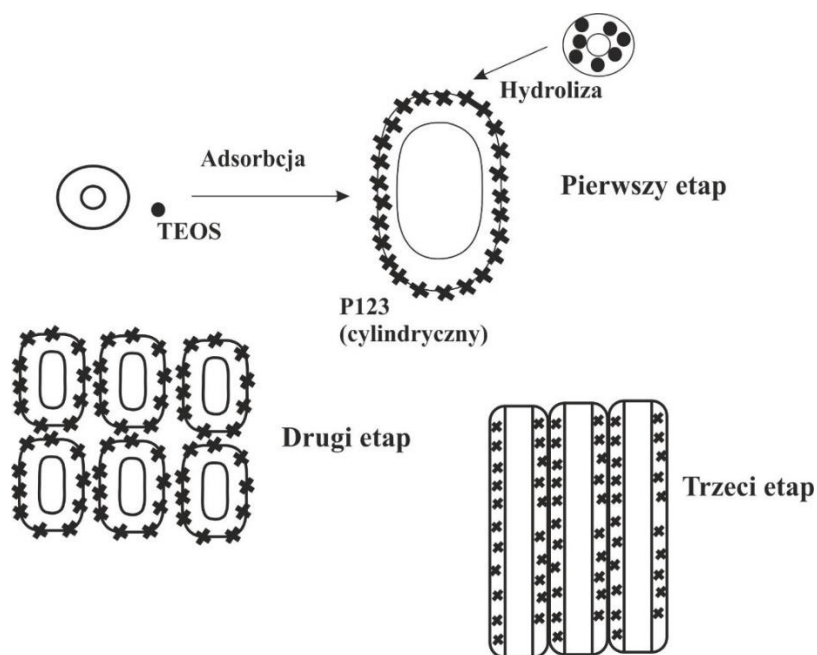


**Rysunek 25.** Struktura SBA-15 z mikroporami.

Materiał SBA-15 powstaje w wyniku samoorganizacji współdziałających ze sobą struktur. Bez dodatku źródła krzemionki, nie utworzy się pręt micelarny. Micele wydłużają się przez kondensację źródła krzemionki. Micelarne pręty układają się w heksagonalnym układzie, gdy dochodzi do budowy krzemionkowych ścian. Wydłużanie miceli odbywa się równoległe z polimeryzacją źródła krzemionki na łańcuchach PEO (politlenku etylenu). Uzyskana w ten sposób porowata struktura jest materiałem mezoporowatym dzięki heksagonalnemu ułożeniu cylindrycznych agregatów. Z drugiej strony, PEO penetrujący ściany krzemionki powoduje powstawanie po kalcynacji mikroporów. Kalcynacja w temperaturze 540°C, umożliwia usunięcie templatów ze struktury SBA-15 – templat ten rozkłada się w zakresie temperatur 100°C do 300°C. Powyżej 300°C, polimery zostają spalone w atmosferze powietrza, natomiast sześciokątna struktura zmniejsza się w wyniku jej kondensacji. Na tym etapie utrata masy materiału wynosi od około 40 do 50% [145].

#### *POWSTAWANIE STRUKTURY SBA-15*

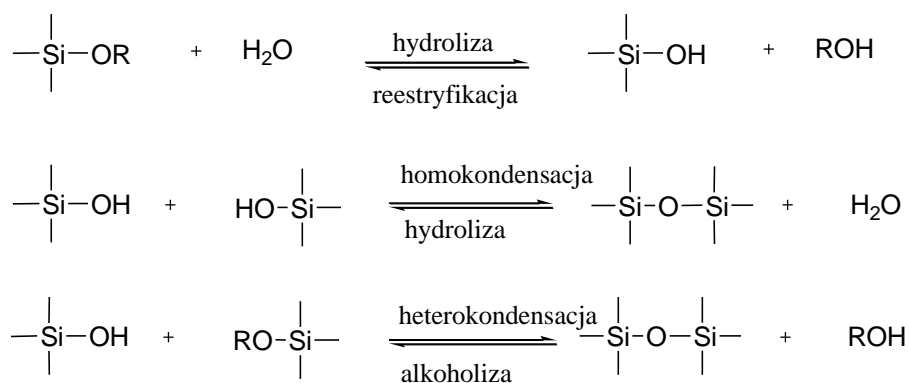
Podczas powstawania struktury SBA-15 można wyróżnić trzy etapy, które przedstawia **Rysunek 26**.



**Rysunek 26.** Etapy formowania się struktury SBA-15

### **Etap I: Pokrycie miceli utworzonych z templaty krzemionką i obniżenie potencjału zeta.**

Źródło krzemionki (TEOS) jest adsorbowane na micellach utworzonych przez trójblokowy kopolimer i ulega hydrolizie (**Rysunek 27**). Grupy silanolowe powstałe w wyniku hydrolizy, mają hydrofilowy charakter, co powoduje, że mają one tendencję do migracji na obrzeża miceli, gdzie rozpoczyna się proces kondensacji. Powoduje to wzrost wielkości miceli i ich wydłużenie w przypadku P123. Powlekanie miceli przez krzemionkę, powoduje przekształcenie ich w klasyczne koloidalne cząsteczki. Powłoka krzemionkowa poszukuje miejsc, w których jest nadmiar ładunku dodatniego, który wynika z protonowania grup etoksylowych. Te protonowane grupy są odpowiedzialne za stabilność roztworu koloidalnego (dochodzi do utworzenia elektrycznego modelu dwuwarstwowego). Nadmiar dodatniego ładunku i związany z nim potencjał zeta, zmniejsza się poprzez zatrzymywanie anionów na powierzchni. Dopóki energia ruchów Browna jest niewystarczająco wysoka, aby pokonać barierę całkowitej energii oddziaływania ( $V_t$ ), roztwór koloidalny pozostaje stabilny.



**Rysunek 27.** Reakcje zachodzące w trakcie formowania się struktury SBA-15

## **Etap II: Powstawanie fazy ciekłokrystalicznej przez agregację i połączenie układu koloidalnego, składającego się z miceli powleczonych krzemionką.**

W odpowiedniej temperaturze, złożone cząstki zolu (koloidy), będą ulegać agregacji i łączyć się razem, kiedy potencjał zeta będzie odpowiednio niski. Gdy energia ruchów Browna wzrasta wraz z temperaturą, pokonanie bariery energetycznej w postaci energii oddziaływania jest łatwiejsze, dzięki czemu wytrącanie przebiega w krótszym czasie. Innym sposobem jest zwiększenie siły jonowej poprzez dodanie soli, co powoduje zmniejszenie potencjału zeta. Rozdzielenie faz odpowiada tworzeniu się mikrocząstek z destabilizowanego koloidalnego roztworu. Te mikrocząstki są tzw. „ciekłymi cząstkami”, które składają się z luźno zagregowanych miceli powstałych w procesie flokulacji. Charakteryzują się one kształtem kulistym lub mają postać wielościanów i są przezroczyste (nie rozpraszają światła).

## **Etap III: Przechodzenie zolu w żel**

Układ koloidowy traci swoją płynność poprzez wzajemne oddziaływanie cząstek zolu. Zwiększa się liczba wiązań siloksanowych pomiędzy zagregowanymi cząstkami koloidu (szybkość polikondensacji wzrasta wraz z temperaturą i zwiększeniem kwasowości), co powoduje przekształcenie "ciekłych cząstek" w cząstki stałe. Łączenie się (agregacja) "ciekłych cząstek" w rozmiarze mikro, odbywa się, gdy układ koloidalny traci swoją stabilność (spadek potencjału zeta). Oddziaływania Van der Waalsa i wiązania wodorowe między grupami silanolowymi krzemionki pochodzącymi z sąsiednich miceli



są wówczas najważniejszymi oddziaływaniami. Dodatkowo ładunki protonowanych łańcuchów PEO są kompensowane przez wprowadzenie anionów (Cl) pomiędzy grupy krzemionkowe. Przemiana w stan stały występuje wtedy, gdy grupy silanolowe ulegają kondensacji, w wyniku której, tworzą się siloksany [145].

W celu usunięcia templat, który znajduje się wewnątrz porów surowego materiału, dokonuje się kalcynacji przebiegającej w dwóch etapach. Najpierw materiał kalcynuje się w atmosferze azotu przez godzinę, co powoduje rozkład surfaktantu. Kolejny etap kalcynacji przebiega w ciągu 5 godzin w atmosferze tlenu lub powietrza – w tym etapie następuje spalenie surfaktantu. Po tym etapie templat zostaje całkowicie usunięty i uzyskuje się wysokoporowaty adsorbent. Temperatura kalcynacji nie może przekraczać temperatury rozkładu materiału mezoporowatego i jednocześnie musi być wyższa niż 350 °C, aby spowodować rozkład surfaktantu typu PEO-PPO-PEO [147].

#### *WPLYWA WARUNKÓW SYNTEZY NA STRUKTURĘ SBA-15*

Warunki syntezy mają ogromny wpływ na tworzącą się strukturę SBA-15. Badania wykazały, że zwiększenie temperatury syntezy (starzenia), powoduje zwiększenie rozmiaru porów materiałów typu SBA-15 i jednocześnie zmniejsza ilość mikroporów łączących mezopory [148]. W przypadku materiałów SBA-15 syntetyzowanych w niskiej temperaturze (308 K) ich szkielet krzemionkowy jest uformowany przez miecele kopolimeru trójblokowego z wyraźnie wydłużonymi blokami tlenku etylenu penetrującymi krzemionkowy szkielet. Dzieje się tak, ponieważ w niższych temperaturach łańcuchy poli(tlenku etylenu) są otoczone cząsteczkami wody, a gdy temperatura wzrasta, łańcuchy tlenku etylenu mają tendencję do oddziaływania z mniejszą liczbą cząsteczek wody. W wyższych temperaturach dochodzi do odwodnienia łańcuchów poli(tlenku etylenu). Może to prowadzić do redystrybucji bloków tlenku etylenu ze struktury krzemionki do regionów przylegających do rdzeni miceli i/lub do agregacji bloków tlenku etylenu w strukturze krzemionki. Struktura uzyskanego materiału SBA-15 zależy również od jego przemywania po syntezie, gdyż przemywaniu materiału typu SBA-15 po syntezie (wodą lub etanolem), towarzyszy znaczny skurcz strukturalny, a także usunięcie części templat. Penetracji bloków tlenku etylenu w ściankach krzemionkowych zsyntetyzowanego SBA-15 wyjaśnia znaczną wielkość skurczu komórek jednostkowych w wyniku przemywaniu, które nie tylko usuwa templat, ale również zmniejsza ilość bloków tlenku etylenu w ścianach

krzemionki, co z kolei tworzy pustą przestrzeń w ścianach, a tym samym promuje skurcz strukturalny

Reasumując, zwiększenie temperatury syntezy i starzenia materiału SBA-15 powoduje wzrost wielkości porów i spadek grubości ich ścian w wyniku rosnącej hydrofobowości bloków tlenku etylenu, co prowadzi do zwiększenia objętości hydrofobowej agregatów środka powierzchniowo czynnego i zmniejsza długość bloków tlenku etylenu oddziałujących ze ścianami porów. Zarówno temperatura syntezy, jak i przemywanie uzyskanego materiału po syntezie powoduje zmiany struktury tego materiału w wyniku zmian stopnia penetracji łańcuchów poli(tlenku etylenu) trójblokowego kopolimeru w ścianach krzemionkowych SBA-15 [149].

#### *MODYFIKACJE STRUKTURY SBA-15*

Metale przejściowe są aktywne katalitycznie ze względu na obecność częściowo zajętych orbitali d. Dzięki dostępności tych wolnych orbitali d możliwe jest utworzenie wiązania koordynacyjnego pomiędzy ligandami, a niewiązącą parą elektronów lub elektronami  $\pi$  atomu centralnego. Przykładami takich ligandów są: CO, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, olefiny, dieny oraz fosfiny. O przebiegu katalizowanej reakcji decyduje struktura kompleksu katalitycznego (rodzaj i ilość ligandów otaczających atom centralny). Zastosowanie odmiennych ligandów charakteryzujących się różną donorowością, powoduje zmianę otoczenia elektronowego jonu metalu i jego kwasowości, co wpływa na kierunek reakcji. Wpływ na przebieg reakcji mają także czynniki steryczne, czyli objętość zajmowana przez ligandy w kompleksie.

Przyspieszenie reakcji w katalizie heterogenicznej odbywa się poprzez utworzenie na powierzchni katalizatora przejściowego kompleksu aktywnego z reagentami. Aktywność katalityczną wykazują tylko niektóre fragmenty powierzchni, takie jak: wzniesienia, naroża, krawędzie mikrokryształów lub inne defekty mikrostrukturalne powierzchni. To właśnie te fragmenty powierzchni są centrami aktywnymi katalizatora, na których zachodzi adsorpcja, a następnie chemisorpcja substratów. Centra aktywne mogą być rozpatrywane, jako grupy atomów, które dzięki obecności nienasyconych wiązań są zdolne do tworzenia wiązań oraz wymiany protonów i elektronów. Te grupy atomów są najsłabiej związane z powierzchnią i znajdują się w najkorzystniejszych warunkach do wchodzenia w tego typu interakcje [150].

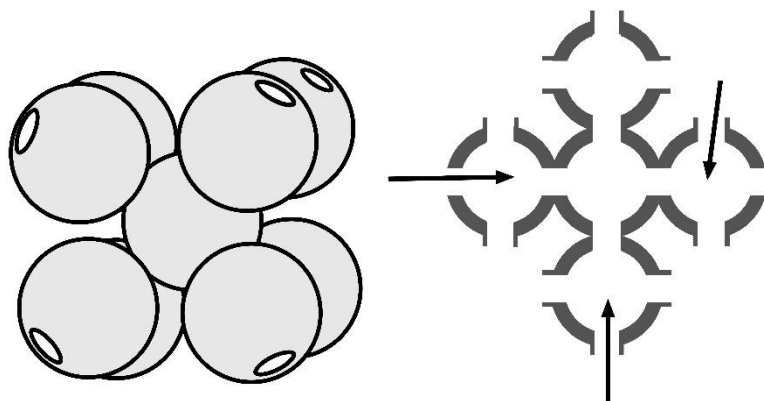
Sam materiał SBA-15 nie ma właściwości katalitycznych. Uzyskanie aktywnego katalitycznie materiału mezoporowatego jest możliwe poprzez zastąpienie części atomów krzemu, atomami takich metali jak: Al, W, Mo, czy Ti. Włączenie atomów glinu w strukturę SBA-15 powoduje utworzenie centrów kwasowych Lewisa oraz Brönsteda na powierzchni otrzymanego materiału Al/SBA-15 [128, 151]. Materiały typu SBA-15 mogą być modyfikowane poprzez wprowadzanie w ich strukturę heteroatomów metodą in situ lub po syntezie metodą impregnacji. Tego typu modyfikacje nadają tym materiałom aktywność katalityczną. Do niewątpliwych zalet materiałów krzemionkowych typu SBA-15 należą: duża powierzchnia właściwa, dostępność handlowa, stabilność termiczna i wąski rozkład wielkości porów, których wielkość może być regulowana w zakresie od 5 nm do 15 nm. To wszystko sprawia, że materiały tego typu mają ogromny potencjał w katalizie – obecnie są wykorzystywane w przemyśle głównie do utleniania olefin oraz do hydroksylowania związków aromatycznych [152-154]. W strukturę SBA-15 możliwe jest na przykład wprowadzenie tytanu, poprzez zastosowanie podczas syntezy ortotytanianu tetraizopropylu (TiPOT). Katalizator Ti-SBA-15 jest bardziej trwały, bardziej aktywny katalitycznie, stabilniejszy i łatwiejszy w odzyskiwaniu w porównaniu z wcześniej uzyskanymi mezoporowatymi katalizatorami krzemionkowymi (Ti-MCM-41, Ti-MCM-48). Zaletą tego katalizatora jest to, że jest on przyjazny środowisku – między innymi dlatego, że w jego syntezie, nie bierze udziału amoniak, a podczas kalcynacji nie powstają aminy tak, jak w przypadku materiału Ti-MCM-41 [151].

### 8.3. MATERIAŁ POROWATY Ti-SBA-16

Ważnym materiałem mezoporowatym z rodziny M41S był materiał typu MCM-48, posiadający podobnie jak SBA-16, trójwymiarową strukturę regularną. Syntezę tego materiału prowadzi się przy wysokim stosunku krzem/surfaktant i w obecności takich związków organicznych jak: metanol, czy etanol. Na uwagę zasługuje fakt, że ściany materiałów typu MCM-48 są nawet pięciokrotnie cieńsze (1 nm) w porównaniu ze ścianami materiału typu SBA-16, które zgodnie z badaniami z wykorzystaniem rentgenografii strukturalnej, mają grubość 5-6 nm. A to właśnie grubość ścian wpływa na wyższą odporność materiałów z rodziny SBA [155 - 156].

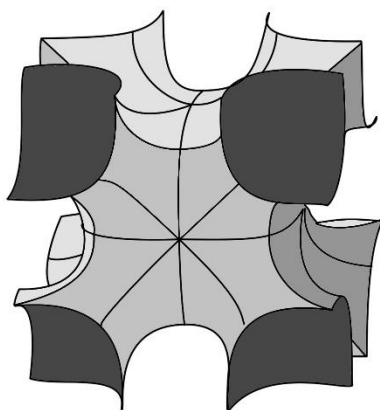
#### *CHARAKTERYSTYKA MATERIAŁU TYPU SBA-16*

Do tej pory najwięcej uwagi spośród materiałów z rodziny SBA, poświęcono materiałowi typu SBA-15, który posiada uporządkowaną, heksagonalną strukturę dwuwymiarową o symetrii  $p6mm$ . Następcą SBA-15 jest materiał typu SBA-16, który charakteryzuje się wysokoporządkowaną, sześcienną, trójwymiarową strukturą 3D, wykazującą symetrię  $(Im\bar{3}m)$ . Mezoporowatość w tym materiale wynika z nieprzenikających się systemów trójwymiarowych kanałów oraz kulistych wnęk dzielących te kanały. W ograniczonej przestrzeni wąskich kanałów ciał stałych występuje oddziaływanie pomiędzy ich powierzchnią, a indywidualnymi chemicznymi o charakterze jonowym i niejonowym. Umieszczenie specyficznych grup atomów na powierzchni tych materiałów warunkuje ich właściwości katalityczne oraz jonowymienne [157 - 161]. Struktura materiału SBA-16 może być opisana za pomocą struktury regularnej, wewnątrznie centrowanej. Kulista, a właściwie dwunastościenna, wewnątrznie centrowana mezopora, znajduje się w układzie sześciennym, przy czym każda mezopora jest połączona z ośmioma sąsiadującymi z nią mezoporami (**Rysunek 28**). Trójwymiarowe, dwunastościenne kanały biegną w kierunku naroży sześcianu. Taka struktura umożliwia łatwiejsze przenoszenie masy ze znacznym obniżeniem ryzyka zablokowania porów [162].



**Rysunek 28.** Struktura materiału SBA-16.

Wewnętrznie centrowana wnęka (mezopora o średnicy około 10 nm) w strukturze SBA-16, przechodzi w otwory o wielkości około 2 nm. Średnia powierzchnia wnęki w SBA-16 przypomina minimalną powierzchnię I-WP (z ang. Wrapped package) (**Rysunek 29**), która jest powtarzalna w trzech kierunkach w przestrzeni. Jednak taki sposób rozmieszczenia ścian krzemionkowych nie został potwierdzony badaniami [144, 163].



**Rysunek 29.** Schemat minimalnej powierzchni I-WP.

#### WPLYW WARUNKÓW SYNTEZY NA STRUKTURĘ SBA-16

Mechanizm powstawania materiału SBA-16 jest podobny do mechanizmu powstawania materiału SBA-15. Różnice w strukturze tych materiałów mogą wpływać pozytywnie lub negatywnie na efektywność takich procesów, jak kataliza, czy separacja.

Do zalet tego materiału należy zaliczyć dużą stabilność, łatwość otrzymywania, a także możliwość kontroli wielkości i kształtu porów. Czynniki te powodują, że SBA-16 jest uniwersalnym materiałem, który potencjalnie może być szeroko stosowany w wielu dziedzinach nauki i inżynierii materiałowej [163 - 168]. Poprzez zmianę stosunku molowego F127/TEOS (Pluronic F127 (PEO<sub>106</sub>PPO<sub>70</sub>PEO<sub>106</sub>)/tetraetoksylian), zastosowanie odpowiedniego pH oraz temperatury, można sterować konformacją surfaktantu, a pośrednio kontrolować strukturę SBA-16 (**Tabela 3**). Badania nad mechanizmem powstawania SBA-16 wykazały, że podczas syntezy SBA-16 można zaobserwować trzy rodzaje tworzących się cząstek: dwunastościany rombowe, cząstki kuliste oraz bezpostaciowy żel, na którym pozostałe cząstki mogą się osadzać. Przy średnim stosunku molowym F127/TEOS (0,005), stężeniu HCl równym 0,4 mol/dm<sup>3</sup> i obecności CTABr (bromek heksadecylotrimetyloamoniowy), synteza w temperaturze 70-95 °C i w czasie nie dłuższym niż 5 dni, stwarza idealne warunki do powstania struktury SBA-16. Tworzenie się wielościanów wynika z obecności odpowiedniej ilości kopolimeru trójblokowego (templatu) wypełniającego mezopory krzemionki micelami wykazującymi odpowiednią gęstość. Dodatkowo wzrost regularnych struktur jest możliwy dzięki regularności miceli oraz umiarkowanemu oddziaływaniu między krzemionką i surfaktantem. Niszczenie tych regularnych struktur może być spowodowane zbyt wysoką temperaturą, która zaburza regularność miceli i zmniejsza oddziaływanie pomiędzy krzemionką i surfaktantem lub zbyt niskim pH, przy którym następuje degradacja templatu, szczególnie w warunkach wysokiej temperatury. Kiedy stosunek molowy F127/TEOS obniża się do 0,002, sprzyja to tworzeniu się cząstek kulistych, które zajmują miejsce dwunastościanów rombów. Tendencję tę zwiększa podwyższenie temperatury i obniżenie pH. Cząstki w formie kulistej (amorficzne) można zatem otrzymać na dwa sposoby - jednym z nich jest transformacja cząstek wielościanów, innym natomiast jest otrzymywanie tych cząstek bezpośrednio w wysokiej temperaturze. Cząstki przypominające żel są głównym produktem syntezy w temperaturze 40 °C lub w niższej, bez względu na stosunek F127/TEOS.

Zastosowanie trójblokowego kopolimeru F127 w 40 °C i stosunku molowego F127/TEOS równego 1,8-2,5, prowadzi do otrzymania wysokiej jakości materiału typu SBA-16. Zastosowanie w podobnych warunkach surfaktantu P127, o krótszych łańcuchach poli(tlenku etylenu), powoduje powstanie SBA-15. W środowisku obojętnym lub lekko kwaśnym, masywne łańcuchy tlenu etylenu kopolimeru F127

łączą się z krzemionką licznymi wiązaniami wodorowymi. W temperaturze 40 °C i przy zastosowaniu surfaktantu P127 o krótszych hydrofilowych łańcuchach, energia aktywacji jest zbyt niska, aby zaburzyć oddziaływanie krzemionki z surfaktantem. W przypadku F127, kiedy rośnie stężenie protonów, a łańcuchy tlenku etylenu stają się bardziej napięte poprzez oddziaływanie ładunków pomiędzy jonami hydroniowymi, a atomem tlenu w cząsteczkach tlenku etylenu - kontakt krzemionki z surfaktantem zmniejsza się, co pozwala na tworzenie się zarodków, a następnie wzrost SBA-16 [169-171].

**Tabela 3.** Wpływ warunków syntezy SBA-16 na rodzaj tworzących się cząstek.

Rodzaj powstających cząstek	Czas prowadzenia procesu [h]	Stosunek molowy F127/TEOS	Stężenie HCl [mol/dm <sup>3</sup> ]	Temperatura [°C]
Cząstki w formie dwunastościanów foremnych	<120	0,005	0,4	70-95
Cząstki kuliste	<120	<0,002	0,4	70-95
Cząstki kuliste	<120	<0,002	1,6	>100
Cząstki przypominające żel	<120	Nie ma wpływu	0,4	≤40
Mieszanka cząstek kulistych i dwunastościanów foremnych	<120	0,002	0,4	40
Wysokiej jakości materiał typu SBA-16	<120	1,8-2,5	0,4	>70

Syntezę SBA-16 zgodnie z metodą Gobina, prowadzi się z użyciem kopolimeru trójblokowego Pluronic 127, którego 3 g rozpuszcza się w temperaturze 25 °C w roztworze wodnym o objętości 144 ml zawierającym 13,9 ml 38% roztworu HCl (stałe mieszając). Po około 30 minutach dodaje się 11 ml kosurfaktanta (butanol) tak, aby stosunek kopolimeru do butanolu wynosił 1:3. Następnie dodaje się 13,3 ml TEOS, a otrzymaną mieszaninę podgrzewa się do 45 °C i miesza przez 24 godziny. Po etapie starzenia prowadzonym przez 24 godziny w temperaturze 100 °C (etap ten jest prowadzony w izolowanym zbiorniku), przystępuje się do filtracji materiału. Otrzymuje się ciało stałe, które suszy się na powietrzu w temperaturze 40 °C [172].

Powierzchnia właściwa materiału SBA-16 mieści się w granicach 600-1055 m<sup>2</sup>/g (Tabela 4). Całkowita objętość porów w SBA-16 zmienia się w przedziale od 0,40 do 0,80 cm<sup>3</sup>/g. Natomiast mikropory znajdujące się wewnątrz mezooporowatych ścian mają objętość od 0,11 do 0,31 cm<sup>3</sup>/g, co stanowi prawie 50% objętości porów. Mikropory powstają wskutek penetracji łańcuchów politlenku etylenu wchodzącego w skład trójblokowego kopolimeru. Długość krawędzi komórki elementarnej w SBA-16 mieści się w przedziale 12-13 nm [170-173].

**Tabela 4.** Parametry charakteryzujące strukturę materiału typu SBA-16.

Symetria	<i>Im<math>\bar{3}</math>m</i>
Powierzchnia właściwa	600-1055 m <sup>2</sup> /g
Grubość ścian	5-6 nm
Całkowita objętość porów	0,4-0,8 cm <sup>3</sup> /g
Objętość mikroporów	0,11-0,31 cm <sup>3</sup> /g
Długość krawędzi komórki elementarnej	12-13 nm
Rozmiar mezooporów	10 nm
Rozmiar mikroporów	2 nm

SBA-16 jest materiałem charakteryzującym się dużą powierzchnią właściwą, dużą objętością porów, a przy tym rozmiar jego porów jest jednorodny i można nim sterować stosując odpowiednie warunki. Ponadto dzięki łatwej modyfikacji powierzchni można sterować właściwościami katalitycznymi i jonowymiennymi tego materiału. To wszystko powoduje, że materiał SBA-16 cieszy się dużym zainteresowaniem, jako materiał o szerokim zastosowaniu w katalizie, w adsorpcji, a także w sensorach i w farmacji [174-179].

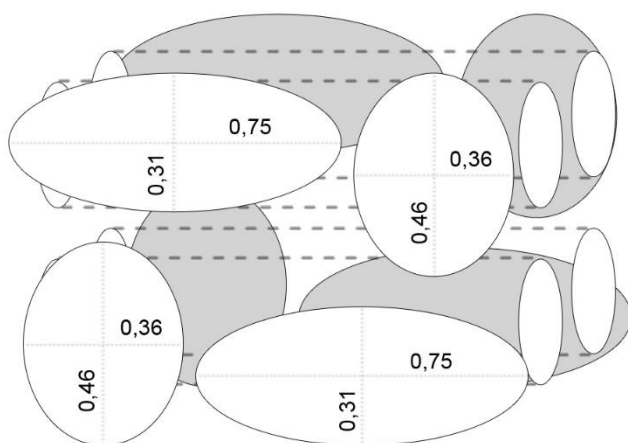


#### 8.4. KLINOPTYLOLIT POCHODZENIA NATURALNEGO

Obecnie rozróżnia się 130 struktur szkieletów zeolitowych, spośród których 60 stanowią zeolity pochodzenia naturalnego. Najbardziej popularnymi zeolitami są: mordenit oraz klinoptylolit [180]. Naturalne zeolity to glinokrzemiany, które są zbudowane z tlenków metali i metali należących do berylowców. Charakterystyczną cechą zeolitów jest obecność w ich strukturze pustych przestrzeni, które tworzą systemy kanałów. Klinoptylolit jest szeroko rozpowszechnionym naturalnym minerałem o następującym wzorze sumarycznym:  $(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_4\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ . Klinoptylolit charakteryzują wyjątkowe właściwości fizyczne, wynikające z jego unikatowej, krystalicznej budowy. Podobnie, jak pozostałe zeolity z grupy heulandytów, klinoptylolit posiada dwuwymiarową strukturę o symetrii  $C2/m$ . Od pozostałych zeolitów z grupy heulandytów, klinoptylolit różni się wyższym stosunkiem Si/Al ( $>4$ ), jak również wyższą stabilnością termiczną. Naturalne zeolity są zbudowane z anionów  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  oraz  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , tworzących uporządkowaną sieć krystaliczną, w której atomy tlenu znajdują się w narożach tetraedru. Ładunek ujemny zeolitu wynika z różnych stopni utlenienia atomów glinu i krzemu, a wielkość tego ładunku zależy od stosunku Si/Al. Ruchome kationy, które kompensują ujemny ładunek, mogą się przemieszczać w obrębie struktury minerału. Skład tych wymiennych kationów jest zmienny. Minerale o niskiej zawartości krzemu, zazwyczaj zawierają większe ilości wapnia, a także posiadają w swoim składzie stront i bar. Z kolei minerale charakteryzujące się wysoką zawartością krzemu, z reguły posiadają w swoim składzie sód i potas [181 - 184]. Wielkość ładunku zeolitu decyduje o jego pojemności sorpcyjnej, jonowymiennej i katalitycznej. Zeolity stanowią również sita molekularne, dzięki swojej strukturze zbudowanej z pierścieniowych zespołów tetraedrów, które zawierają otwarte tunele. Modyfikacje zeolitów, umożliwiają ulepszenie ich właściwości katalitycznych, sorpcyjnych, jonowymiennych i jonoselektywnych [185].

Jak już wcześniej wspomniano, struktura klinoptylolitu jest dwuwymiarowa. Wielkość porów klinoptylolitu waha się od 0,45 nm do 0,6 nm. W zeolicie tym wyróżnia się mikropory oraz pory wtórne, na które składają się makropory i mezopory. Obecność mikroporów (porowatość pierwotna) wynika ze specyficznej budowy klinoptylolitu, którą tworzą kanały i komory. Z kolei mikroporowatość wtórna to efekt łupliwości mikrokryształitów oraz obecności między cząstkami różnych domieszek [186]. Struktura tego zeolitu składa się z trzech rodzajów kanałów. Kanały A są zbudowane z 10-

członowych pierścieni o średnicy 3,1 nm - 7,5 nm (**Rysunek 30**). Kanały B są ograniczone 8-członowymi pierścieniami o średnicy 3,6 nm-4,6 nm i są równoległe do kanałów A. Natomiast kanały C (2,6 nm-4,7 nm), podobnie jak kanały B, są ograniczone 8-członowymi pierścieniami i przecinają kanały A i B [184]. Warto zauważyć, że objętość porów tego materiału wyznaczona metodą geometryczną różni się od objętości porów wyznaczonej metodą adsorpcji/desorpcji azotu. Jest to spowodowane tym, że efektywna średnica cząsteczki azotu (3,6 nm) jest większa niż wymiary kanałów znajdujących się w klinoptylolicie.



**Rysunek 30.** Ułożenie porów w klinoptylolicie.

Zeolity posiadają powierzchniowe centra aktywne o charakterze kwasowo-zasadowym i utleniająco-redukującym. To właśnie centra aktywne są odpowiedzialne za unikalne właściwości adsorpcyjne i katalityczne zeolitów. Centra kwasowe Brønsteda są utworzone przez mostkowe grupy hydroksylowe, składające się z protonu i sieciowego tlenu pochodzącego z czworościanu  $AlO_4$ . Proton ma charakter kwasowy, co wynika z oddziaływania niewysyczonej pary elektronów na atomie tlenu z niezajętym orbitalem atomu glinu. To oddziaływanie osłabia wiązanie tlenu z protonem. Gęstość miejsc kwasowych typu Brønsteda, jest zatem związana z zawartością Al w strukturze. Ze względu na wyższą elektroujemność krzemu w porównaniu z glinem, najsilniejsze

centra kwasowe Brønsteda w zeolitach występują na całkowicie odizolowanych tetraedrach  $AlO_4$ . Centra kwasowe Lewisa powstają podczas ogrzewania zeolitów w wysokiej temperaturze ( $\geq 500^\circ C$ ), przy czym centra kwasowe Brønsteda ulegają w takiej temperaturze dehydroksylacji. Dokładny charakter chemiczny centrów kwasowych Lewisa nie jest jasny [187].

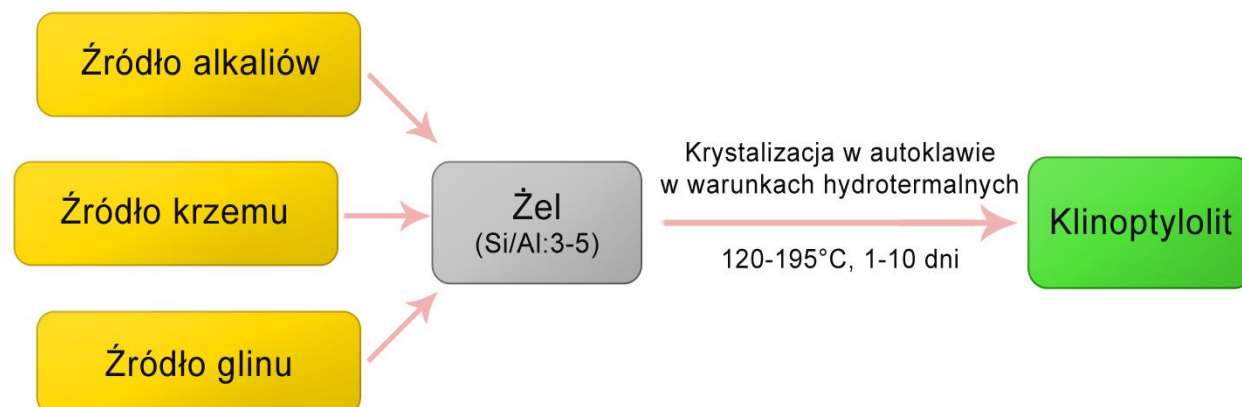
Przeprowadzono wiele badań, które wskazują na znakomite właściwości katalityczne klinoptylolitu. Bardzo interesująca pod względem ochrony środowiska jest katalityczna degradacja polimerów, takich jak: polietylen, polipropylen oraz polistyren. Katalityczna degradacja polistyrenu prowadzi do otrzymania związków aromatycznych z selektywnością powyżej 99%, a selektywność głównego produktu otrzymanego w tym procesie (styrenu) wynosi 54% [188].

Inną ciekawą właściwością klinoptylolitu jest jego zdolność do usuwania odpadów radioaktywnych. W badaniu, w którym zastosowano Na-klinoptylolit, możliwe było usunięcie izotopów promieniotwórczych cezu i kobaltu ( $^{137}Cs$ ,  $^{60}Co$ ) [189].

Znakomite właściwości katalityczne klinoptylolitu zostały wykazane dla wielu reakcji. Jedną z takich reakcji, w których klinoptylolit pełnił funkcję katalizatora, był proces izomeryzacji  $\alpha$ -pinenu. Głównymi produktami tej reakcji były limonen oraz kamfen [190]. Ponadto klinoptylolit modyfikowany kobaltem okazał się efektywnym katalizatorem w reakcji izomeryzacji but-1-enu do izobutenu [191].

## 8.5. KLINOPTYLOLIT SYNTETYCZNY

Z powodu swoich licznych zastosowań, klinoptylolit jest wydobywany na dużą skalę już od wielu lat. Duże zainteresowanie tym zeolitem oraz chęć pozyskania minerału o wysokiej jakości i czystości, skłoniły naukowców do otrzymania jego syntetycznego odpowiednika. W literaturze można znaleźć liczne publikacje dotyczące syntezy syntetycznego klinoptylolitu, w których zastosowano schemat otrzymywania klinoptylolitu przedstawiony na **Rysunku 31**.



**Rysunek 31.** Schematyczne przedstawienie metod syntezy klinoptylolitu opisywanych w literaturze.

Surowce do otrzymywania klinoptylolitu obejmują źródło: krzemu, glinu oraz alkaliów. Jako źródło krzemu stosowano krzemionkę koloidalną, żel krzemionkowy, krzemionkę pirogeniczną oraz krzemionkę amorficzną. Jeśli chodzi o źródło glinu, w badaniach wykorzystywano wodorotlenek glinu, glinian sodu, glin oraz sole glinu. W celu otrzymania klinoptylolitu o wysokiej czystości do syntezy wybierano wodorotlenki glinu, gdyż zastosowanie soli glinu prowadziło do otrzymania materiału zawierającego zanieczyszczenia. Natomiast wodorotlenki sodu i potasu były preferowanym wyborem, jako źródła alkaliów.

Już w 1963 roku Ames otrzymał klinoptylolit w trakcie badań nad krystalizacją żeli wytwarzanych z mieszaniny LiOH, Al(OH)<sub>2</sub> oraz żelu krzemionkowego. Badania prowadzono w warunkach hydrotermalnych, w temperaturach od 250°C do 300°C, przy ciśnieniu od 43092 hPa do 93079 hPa, w czasie od 2 do 5 dni i przy końcowym pH w granicach od 7,1 do 8,7. Otrzymany zeolit charakteryzował się dość wysoką

czystością, a dyfraktogram proszkowy tego materiału wskazywał, że jego struktura jest zbliżona do klinoptylolitu [192].

W badaniach Chi i współpracowników zaobserwowano, że czysty klinoptylolit powstaje w temperaturze 120°C, natomiast prowadzenie syntezy w 140°C prowadzi do otrzymania mordenitu równoległe z klinoptylolitem. Co ciekawe, pozyskanie K-klinoptylolitu o wysokiej czystości jest możliwe w temperaturze 195°C, natomiast prowadzenie syntezy w niższej temperaturze prowadzi do otrzymania zanieczyszczonego materiału [193].

Badania przeprowadzone przez Guvenir i współpracowników wskazały na istotny wpływ temperatury na krystalizację Na-klinoptylolitu. Okazało się, że w temperaturze 100°C uzyskano klinoptylolit o stopniu krystaliczności wynoszącym 92% po 1918 godzinach prowadzenia krystalizacji, podczas gdy w 140°C uzyskano czysty klinoptylolit po 118 godzinach prowadzenia krystalizacji. Natomiast w temperaturze krystalizacji wynoszącej 175°C, uzyskano mordenit [184].

#### 4. CEL PRACY

Celem pracy było otrzymanie limonenu (R-limonenu) i S-karwonu z odpadowej biomasy (skórki pomarańczy i odpady z kminku), a następnie przeprowadzenie izomeryzacji tych dwóch związków na wybranych katalizatorach tytanowo-silikatowych oraz określenie najkorzystniejszych wartości takich parametrów prowadzenia procesu izomeryzacji, jak: czas reakcji, temperatura i zawartość katalizatora, które pozwolą na otrzymanie produktów izomeryzacji z najwyższą wydajnością, przy jednocześnie niewielkim udziale produktów ubocznych.

W reakcjach izomeryzacji jako katalizatory wykorzystano syntetyczne mezoporowate materiały, zbliżone budową do zeolitów i zawierające tytan (Ti-MCM-41, Ti-SBA-15, Ti-SBA-16), charakteryzujące się mniejszą hydrofobowością, w porównaniu z ich odpowiednikami bez domieszek tytanu (co zapobiega adsorpcji cząsteczek wody na miejscach katalitycznych, a tym samym zablokowaniu aktywnych miejsc katalitycznych). W badaniach wykorzystano również naturalny klinoptylolit, który co prawda w swoim składzie posiada niewielkie ilości tytanu, ale jego największą przewagą nad syntetycznymi zeolitami jest to, że jest on 'ekologicznie czysty'. Ponadto, po uzyskaniu szczególnie satysfakcjonujących rezultatów w wyniku zastosowania naturalnego klinoptylolitu w procesie izomeryzacji S-karwonu, przeprowadzono izomeryzację tego monoterpenu z zastosowaniem syntetycznie otrzymanego klinoptylolitu.

Celem pracy było również wskazanie możliwego zastosowania otrzymanych produktów izomeryzacji, np. w roli składników kremów o działaniu leczniczym oraz dodatków do preparatów kosmetycznych o działaniu przeciwutleniającym.

## 5. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### 5.1. OTRZYMYWANIE OLEJKU ETERYCZNEGO ZE SKÓREK POMARAŃCZY

W badaniach wykorzystano skórki pomarańczy (kraj pochodzenia Argentyna), pozyskane z lokalnego baru ze świeżo wyciskanymi sokami. We wszystkich metodach pozyskiwania olejku eterycznego ze skórek pomarańczy, wspólnym etapem było odpowiednie przygotowanie świeżych skórek poprzez oddzielenie mezokarpu od egzokarpu. Zewnętrzną część skórki (egzokarp) rozdrabniano następnie w malakserze (**Rysunek 32**). W przypadku destylacji prostej do badań wykorzystano również (w celach porównawczych) skórki pomarańczy suszone na powietrzu przez 4 dni i skórki pomarańczy mrożone.



**Rysunek 32.** Świeże skórki pomarańczy rozdrobnione w malakserze.

### 5.1.1. OTRZYMYWANIE OLEJKU ETERYCZNEGO ZE SKÓREK POMARAŃCZY METODĄ DESTYLACJI PROSTEJ (HYDRODESTYLACJI)

Odpowiednio przygotowany materiał roślinny (rozdrobiony wcześniej w sposób opisany powyżej) w ilości 1000 g umieszczono w kolbie szklanej o pojemności 5 dm<sup>3</sup> (przy większej ilości wsadu dochodziło do przypalania się skórek podczas prowadzenia ogrzewania). Kolba była wyposażona w chłodnicę zwrotną i mieszadło mechaniczne. Do skórek dodawano następnie 2,5 dm<sup>3</sup> wody. Początkowo temperatura łaźni olejowej, w której ogrzewano kolbę zawierającą rozdrobnione skórki i wodę wynosiła 180 °C. Następnie po osiągnięciu przez mieszaninę w kolbie temperatury wrzenia, zmniejszono temperaturę łaźni olejowej do 130 °C. Temperaturę wrzenia wynoszącą 91 °C osiągnięto po 50 minutach ogrzewania. Po następnych 5 minutach zaobserwowano pierwsze krople destylatu w odbieralniku. Destylat, który zebrano w odbieralniku składał się z dwóch warstw: górnej (olejkowej – olejek pomarańczowy) i dolnej (wodnej) (Rysunek 33).



**Rysunek 33.** Destylat otrzymany podczas hydrodestylacji rozdrobnionych skórek pomarańczy, który składał się z dwóch warstw: górnej (olejek pomarańczowy) i dolnej (warstwa wodna).

Proces zbierania destylatu prowadzono przez 30 minut, gdyż później nie obserwowano już zwiększania się objętości warstwy górnej destylatu. Uzyskany destylat



przenoszono następnie do zamkniętego pojemnika, który później umieszczano w zamrażarce. Następnego dnia olejek w łatwy sposób zlewano znad warstwy lodu. Olejek osuszano siarczanem magnezu i przechowywano w lodówce do czasu wykonania analiz metodą chromatografii gazowej.

#### 5.1.2. OTRZYMYWANIE OLEJKU ETERYCZNEGO ZE SKÓREK POMARAŃCZY METODĄ DESTYLACJI Z PARĄ WODNĄ

200g odpowiednio przygotowanych skórek pomarańczy (egzokarp pozostały po oddzieleniu mezokarpu) rozdrobniono w malakserze z dodatkiem niewielkiej ilości ciepłej wody. Uzyskaną pulpę pomarańczową przeniesiono do kolby destylacyjnej, gdzie przepuszczano przez nią parę wodną. Czas trwania procesu destylacji wynosił 50 minut, natomiast destylat zbierano przez 30 minut (temperatura wrzenia mieszaniny w kolbie 92 °C). Podobnie jak w przypadku hydrodestylacji, warstwę olejku oddzielono od warstwy wodnej poprzez wymrożenie. Olejek suszono za pomocą bezwodnego  $MgSO_4$  i przechowywano w lodówce do czasu wykonania analiz metodą chromatografii gazowej.

#### 5.1.3. OTRZYMYWANIE OLEJKU ETERYCZNEGO ZE SKÓREK POMARAŃCZY METODĄ EKSTRAKCJI HEKSANEM

W celu wykonania ekstrakcji olejku pomarańczowego ze skórek pomarańczy z wykorzystaniem heksanu, odważono uprzednio przygotowane skórki pomarańczy (egzokarp oddzielony od mezokarpu i rozdrobniony w malakserze) w ilości 100 g do kolby stożkowej o pojemności 300 cm<sup>3</sup>. Materiał roślinny zalano 100 cm<sup>3</sup> heksanu. Mieszaninę co jakiś czas wstrząsano. Po 24 godzinach roztwór o żółtej barwie odsączono od skórek, następnie kilkakrotnie przemyto go roztworem solanki i suszono bezwodnym siarczanem sodu. Po 24 godzinach roztwór przesączono i odparowano rozpuszczalnik na wyparce próżniowej. Uzyskany tym sposobem olejek był barwy pomarańczowej, co najprawdopodobniej wynika z obecności w nim karotenoidów.

Analizę jakościową otrzymanego olejku przeprowadzono metodą chromatografii gazowej.

#### 5.1.4. OMÓWIENIE WYNIKÓW ZWIĄZANYCH Z POZYSKIWANIEM OLEJKU POMARAŃCZOWEGO ZE SKÓREK POMARAŃCZY I WNIOSKI

W Tabeli 5 przedstawiono porównanie metod otrzymywania olejku pomarańczowego ze skórek pomarańczy zastosowanych w tej pracy i opisywanych w literaturze.

**Tabela 5.** Porównanie metod otrzymywania olejku pomarańczowego ze skórek pomarańczy (zastosowanych w tej pracy i opisywanych w literaturze).

Metoda	Czas prowadzenia procesu	Wydajność olejku [% wag.]	Zalety procesu	Wady
Destylacja prosta	1,5 godziny	1,06	*przyjazny środowisku pod względem stosowanego rozpuszczalnika (woda)	*niezbędne jest dostarczenie dużej ilości energii
Destylacja z parą wodną	50 minut	1,36	*przyjazny środowisku pod względem stosowanego rozpuszczalnika (woda)	*niezbędne jest dostarczenie dużej ilości energii *konieczność wyposażenia aparatury w wytwornicę pary wodnej
Ekstrakcja heksanem	24 godziny	0,91	*nie wymaga dostarczania energii	metoda nie jest przyjazna środowisku z powodu stosowanego rozpuszczalnika *długi czas prowadzenia procesu

<b>Ekstrakcja cieczą w warunkach nadkrytycznych [9]</b>	15 minut	1,5	<ul style="list-style-type: none"> <li>*metoda przyjazna środowisku (nietoksyczny CO<sub>2</sub>)</li> <li>*niska temperatura prowadzenia procesu</li> <li>*pozyskiwanie olejku o wysokiej jakości (wysoka zawartość limonenu)</li> <li>*beztlenowe warunki prowadzenia procesu zapobiegają utlenianiu składników olejku</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>*kosztowna aparatura</li> <li>*konieczność stosowania zwiększonego ciśnienia (100-200 atm)</li> </ul>
<b>Wytłaczanie [5]</b>		1,02	<ul style="list-style-type: none"> <li>*nie wymaga stosowania rozpuszczalników</li> <li>*olejek otrzymuje się już w trakcie prowadzenia procesu</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>*wymaga zastosowania specjalnych urządzeń napędzanych energią elektryczną</li> <li>* w olejku mogą się znajdować substancje konserwujące, stosowane podczas transportu i przechowywania owoców</li> </ul>
<b>Ekstrakcja z użyciem mikrofal [4]</b>	30 minut	0,95	<ul style="list-style-type: none"> <li>*nie wymaga stosowania żadnych rozpuszczalników</li> <li>*krótki czas procesu</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>*proces nie jest stosowany na większą skalę ze względu na ograniczoną pojemność reaktora</li> </ul>

Wszystkie z wyżej omówionych lub zastosowanych metod, które zostały zestawione w Tabeli 5, posiadają zarówno wady, jak i zalety. Jednak, jak to zwykle bywa, niektóre wady procesów są niewspółmiernie mniejsze od płynących z realizacji tych procesów korzyści. Wszystkie sposoby, z wyjątkiem ekstrakcji heksanem, wymagają dostarczenia energii elektrycznej. Jednakże obciążenie środowiska z jakim wiąże się zastosowanie rozpuszczalników organicznych, wyklucza tę metodę jako metodę pozyskiwania olejku pomarańczowego na większą skalę. Dodatkowo sposób ten charakteryzuje się stosunkowo niską ilością pozyskanego olejku. Najwyższą ilość olejku można uzyskać metodą ekstrakcji cieczą nadkrytyczną (wydajność 1,5% wag. w odniesieniu do masy skórek), jednakże proces ten wymaga zastosowania kosztownej aparatury.

Alternatywną metodą jest destylacja z parą wodną. Sposób ten umożliwia otrzymanie olejku z wydajnością 1,36% wag. w odniesieniu do masy skórek. Jednocześnie w metodzie tej stosuje się prosty zestaw aparatury, a proces destylacji przebiega pod ciśnieniem atmosferycznym. Na uznanie zasługuje również sposób pozyskiwania olejku z wykorzystaniem destylacji prostej. W metodzie tej stosuje się mniej złożony zestaw aparatury w porównaniu z zestawem aparatury do destylacji z parą wodną. Metoda ta pozwala na pozyskanie olejku, którego wydajność wynosi 1,06% wag. w stosunku do masy skórek. Dodatkowo w przypadku tego procesu nie jest wykorzystywana para wodna wytwarzana w osobnym aparacie lub kolbie, co daje przewagę tej metodzie pod względem bezpieczeństwa nad metodą destylacji z parą wodną [194-195].

#### 5.1.5. PORÓWANIE ILOŚCI OLEJKU ETERYCZNEGO OTRZYMYWANEGO ZE SKÓREK POMARAŃCZY: ŚWIEŻYCH, SUSZONYCH I MROŻONYCH

Dla porównania wykonano również próby destylacji skórek pomarańczy, które były uprzednio wysuszone lub zamrożone. Wykorzystanie suszonych skórek miało na celu zwiększenie ilości olejku pozyskanego w jednym procesie. Natomiast zamrożenie wsadu miało na celu korzystanie ze skórek pomarańczy nawet poza sezonem. Jednakże wyniki pokazały, że najlepiej prowadzić destylację skórek świeżych, gdyż w tym przypadku uzyskujemy najwyższą wydajność olejku.

Po wysuszeniu skórek pomarańczy otrzymano olejek metodą destylacji prostej. Wydajność tego olejku wynosiła średnio 0,06% wag. w odniesieniu do masy świeżych skórek, które poddano suszeniu (**Tabela 6**).

**Tabela 6.** Wydajność olejku pomarańczowego uzyskana podczas destylacji prostej suszonych skórek pomarańczy.

Masa świeżych skórek przed suszeniem [g]	Masa skórek po 4 dniach suszenia na powietrzu [g]	Ilość otrzymanego olejku [g]	Wydajność olejku w odniesieniu do masy suszonych skórek [% wag.]	Wydajność olejku w odniesieniu do masy świeżych skórek, które poddano później suszeniu [% wag.]
804	207	0,471	0,23	0,06
806	205	0,485	0,24	0,06
820	225	0,505	0,22	0,06

Przeprowadzono również destylację prostą skórek pomarańczy, które zostały wcześniej zamrożone. Jednak przechowywanie zamrożonych skórek, a potem pozyskiwanie z nich po odmrożeniu olejku nie jest korzystne. Okazało się, że w ten sposób uzyskano olejek pomarańczowy jedynie z wydajnością średnio 0,63% wag. w stosunku do masy rozmrożonych skórek. Warto zauważyć, że znaczenie dla zawartości olejku w skórkach miał czas ich przechowywania w zamrażarce. Im dłuższy był ten czas, tym mniejszą ilość olejku uzyskiwano (**Tabela 7**).

**Tabela 7.** Wpływ czasu przechowywania skórek pomarańczy w zamrażarce, na wydajność olejku w stosunku do masy rozmrożonych skórek pomarańczy użytych w procesie destylacji.

Czas przechowywania skórek w zamrażarce [dni]	Masa wsadu po rozmrożeniu [g]	Ilość otrzymanego olejku [g]	Wydajność olejku w odniesieniu do masy rozmrożonych skórek [% wag.]
3	1000	7,3	0,73
5	1000	7,6	0,76
7	1000	8,6	0,86
8	1240	6,3	0,51
9	1050	4,0	0,38

Powodem niskiej zawartości olejku w zamrożonym materiale roślinnym jest zjawisko zachodzące podczas obniżania się jego temperatury. Przesuwający się w głąb materiału roślinnego front lodowy, wywiera bowiem ciśnienie na gruczoły olejkowe, co powoduje ich pękanie i wypływanie olejku eterycznego z materiału roślinnego.

Podsumowując, zarówno metoda destylacji z parą wodną oraz destylacji prostej (hydrodestylacji) zasługują na uwagę ze względu na brak stosowania rozpuszczalników organicznych w tych metodach (woda jest stosowana jako rozpuszczalnik). Ponadto metody te nie wymagają stosowania skomplikowanej aparatury, a pozostałość po destylacji może być dalej wykorzystana, na przykład, jako dodatek do pasz dla zwierząt. Analiza GC wykazała, że olejki eteryczne otrzymane metodą destylacji wodnej, destylacji z parą wodną oraz metodą ekstrakcji heksanem, mają bardzo zbliżony skład, a zawartość limonenu w tych olejkach jest bliska 95%.

## 5.2. SYNTEZA KATALIZATORÓW STOSOWANYCH W BADANIACH KATALITYCZNYCH

### 5.2.1. SYNTEZA KATALIZATORA Ti-MCM-41

Syntezę katalizatora Ti-MCM-41 przeprowadzono metodą bezpośrednią opisaną przez Grun'a i współpracowników [196]. W metodzie tej: 8,85 g bromku cetylotrimetyloamoniowego (99%, Fluka, Poznań) rozpuszczono w 161,95 g wody dejonizowanej i otrzymaną mieszaninę wprowadzono do reaktora szklanego. Następnie do tej mieszaniny dodano 65,97 g roztworu amoniaku (25% roztwór wodny, POCh, Gliwice) i 210,93 g bezwodnego etanolu (cz.d.a., POCh, Gliwice). Otrzymaną mieszaninę mieszano przez 15 min. Następnie wkroplono roztwór zawierający 16,55 g TEOS (czystość 98%, Aldrich, Poznań) i 2,71 g ortotytanianu tetrabutylu, TBOT (czystość 99%, Fluka, Poznań) (stosunek molowy Si/Ti w żelu krystalizacyjnym wyniósł 10:1). Otrzymany żel mieszano przez 2 godziny, a następnie pozostawiono go na 16 godzin bez mieszania w temperaturze otoczenia. Po tym czasie katalizator odsączono, przemyto wodą dejonizowaną i suszono w 100 °C przez 24h, a następnie kalcynowano w 550 °C.

Otrzymano katalizator Ti-MCM-41 zawierający 1,21% wag. tytanu.

### 5.2.2. SYNTEZA KATALIZATORA Ti-SBA-15

Do syntezy katalizatora Ti-SBA-15 wykorzystano następujące surowce: roztwór kwasu solnego (37% roztwór wodny, Hartim, Szczecin), Pluronic P123 (MW = 5800, Aldrich, Poznań) jako templat, TEOS (czystość 98%, Aldrich, Poznań) jako źródło krzemionki oraz ortotytanian tetraizopropylu TiPOT (czystość >98%, Merc, Warszawa) jako źródło tytanu.

Katalizator Ti-SBA-15 zsyntetyzowano metodą bezpośrednią opisaną przez Berube i współpracowników [197]. Najpierw rozpuszczono 18 g trójblokowego kopolimeru (Pluronic P123) w mieszaninie 350 g wody dejonizowanej i 10,5 g 37% kwasu solnego w temperaturze 35 °C (cały czas mieszając). Następnie dodano źródło krzemionki (40 g) i ortotytanian tetraizopropylu (1,5 g) - stosunek molowy Si/Ti w żelu krystalizacyjnym wynosił 40:1. Otrzymaną mieszaninę mieszano przez 24 godziny, utrzymując temperaturę 35 °C. Po tym czasie mieszaninę przeniesiono do autoklawu, gdzie utrzymywano ją przez kolejne 24 h w temperaturze 35 °C. Powstały osad odsączono, a następnie przemyto go wodą dejonizowaną i metanolem na filtrze. Po suszeniu w temperaturze 100 °C przez 24 godziny, produkt kalcynowano przez 5 godzin w 550 °C. Otrzymano katalizator Ti-SBA-15 zawierający 2,5% wag. tytanu.

### 5.2.3. SYNTEZA Ti-SBA-16

Do syntezy katalizatora Ti-SBA-16 użyto następujące surowce: roztwór kwasu solnego (37% roztwór wodny, Hartim, Szczecin), Pluronic F127 (MW = 5800, Aldrich, Poznań) jako templat, butan-1-ol (czystość 99%, Aldrich, Poznań), ortokrzemian tetraetylu (czystość 98%, Aldrich, Poznań) jako źródło krzemu oraz ortotytanian tetraizopropylu (czystość >98%, Merck, Warszawa) jako źródło tytanu.

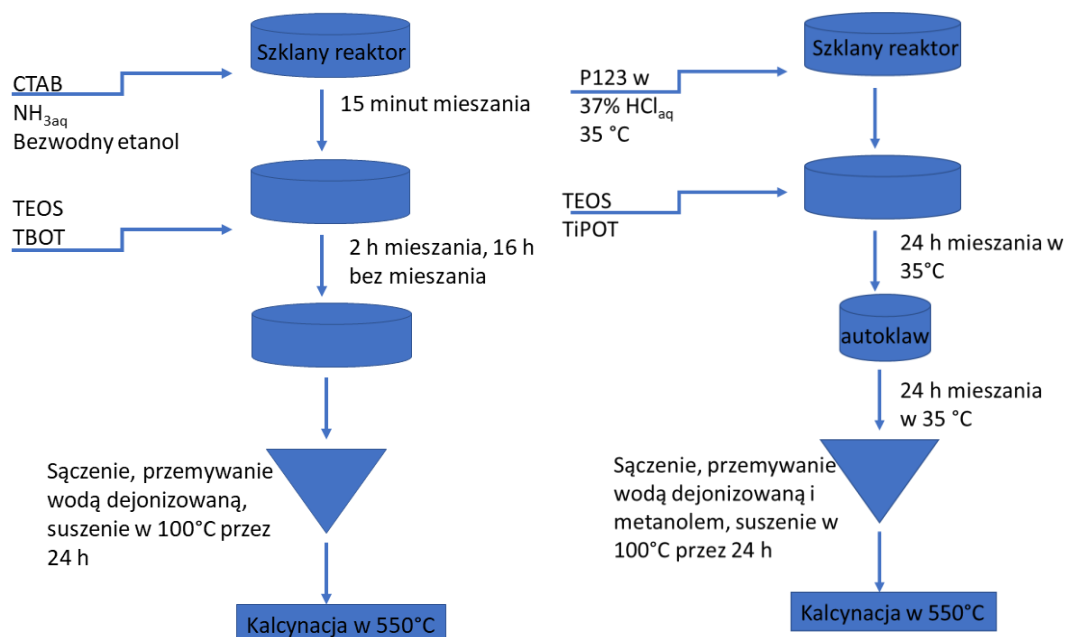
Materiał typu SBA-16 otrzymano metodą opisaną przez Kleitz'a i współpracowników [159]. Według tej metody najpierw przygotowano roztwór składający się z 288 g wody dejonizowanej i 11,88 g 37% wodnego roztworu kwasu solnego, do którego następnie dodano 6 g templat (Pluronic F127) (ten etap prowadzono w temperaturze 45 °C). Później, po 30 minutach intensywnego mieszania, dodano 18 g butan-1-olu (kosurfaktant). Tak otrzymaną mieszaninę utrzymywano w szklanym reaktorze przez kolejne 60 minut, po czym dodano do niej 28,40 g ortokrzemianu tetraetylu i całość mieszano reaktorze w temperaturze 45 °C przez 24 h, a później zawartość reaktora przeniesiono do autoklawu. Po 24 godzinach ogrzewania w autoklawie w temperaturze

100 °C (bez mieszania), otrzymaną mieszaninę przefiltrowano. Otrzymane ciało stałe suszono w atmosferze powietrza w temperaturze 100 °C przez 24 godziny, a następnie kalcynowano przez 6 godzin w 550 °C, aby usunąć templat z kanałów materiału SBA-16.

Otrzymany materiał SBA-16 poddano następnie impregnacji za pomocą ortotytanianu tetraizopropylu. W tym celu uzyskany materiał o strukturze SBA-16 rozdrobniono w moździerzu, a następnie wprowadzono do szklanego reaktora o pojemności 250 cm<sup>3</sup>. Mieszaninę ortotytanianu tetraizopropylu i butan-1-olu przygotowano w stosunku molowym 1:10, a następnie wkroplono do reaktora przy pomocy wkraplacza. Tak uzyskaną mieszaninę utrzymywano w 45 °C przez 24 godziny (energicznie mieszając). Następnie osad odsączono na filtrze i przemyto 5 litrami dejonizowanej wody. Później suszono go na powietrzu w 100 °C przez 24 godziny, a następnie kalcynowano w 550 °C przez 6 godzin. Otrzymano katalizator Ti-SBA-16 zawierający 4,3% wag. tytanu.

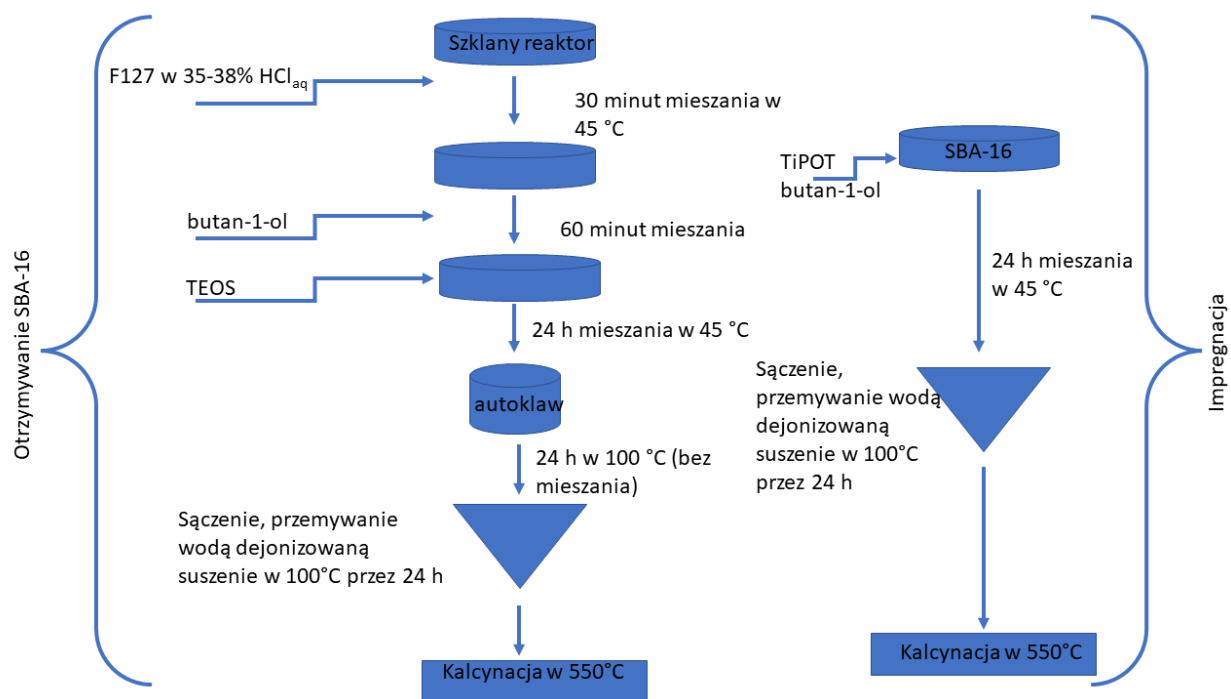
Metody otrzymywania katalizatorów tytanowo-silikatowych Ti-MCM-41, Ti-SBA-15 i Ti-SBA-16 mają wspólne cechy, co przedstawiono na **Rysunku 34**. Na początku surfaktant, którym może być bromek cetylotrimetyloamoniowy lub trójblokowe kopolimery (**Tabela 8**) jest rozpuszczany w roztworze wodnym odpowiedniego kwasu lub amoniaku. Kolejnym krokiem jest dodanie źródła krzemu (najczęściej TEOS). Następny etap zależy od tego, czy chcemy, aby tytan został włączony do struktury krzemionki czy, aby tylko był impregnowany na powierzchni. W przypadku syntezy bezpośredniej kolejny etap polega na dodaniu źródła tytanu. W następnym kroku konieczna jest krystalizacja otrzymanego żelu, która przebiega w autoklawie (jeśli stosowana jest metoda bezpośredniego strącania mezoporowatego materiału można zastosować jedynie reaktor szklany – synteza Ti-MCM-41). Po tym etapie pozostaje już tylko filtracja, suszenie i kalcynacja materiału porowatego. W przypadku otrzymywania Ti-SBA-16, uprzednio uzyskany materiał SBA-16 jest impregnowany tytanem, co powoduje, że proces otrzymywania tego katalizatora jest najdłuższy w porównaniu z procesami otrzymywania Ti-SBA-15 i Ti-MCM-41.





### Otrzymywanie Ti-MCM-41

### Otrzymywanie Ti-SBA-15



### Otrzymywanie Ti-SBA-16

**Rysunek 34.** Schemat otrzymywania katalizatorów tytanowo-silikatowych do izomeryzacji limonenu i S-karwonu.

Porównując dane zawarte w **Tabeli 8** można zauważyć, że synteza Ti-MCM-41 wymaga najkrótszego czasu. Po dodaniu źródła krzemu, dodaje się źródło tytanu i otrzymaną mieszaninę miesza się przez 16 godzin. Uzyskany materiał przemywa się, suszy i kalcynuje. Synteza Ti-SBA-15 przypomina syntezę Ti-MCM-41, przy czym po dodaniu źródła tytanu, mieszaninę przenosi się do autoklawu, gdzie zachodzi krystalizacja. Uzyskany materiał odfiltrowuje się i przemywa, a następnie kalcynuje. Najbardziej złożona jest synteza Ti-SBA-16, po dodaniu źródła krzemu mieszanina trafia do autoklawu. Potem następuje filtracja, suszenie i kalcynacja. W kolejnym etapie otrzymuje się materiał SBA-16, który jest impregnowany tytanem. Po dodaniu źródła tytanu oraz odpowiedniego rozpuszczalnika i po 24h mieszania w temperaturze 50°C, materiał filtruje się, przemywa wodą, suszy i kalcynuje.

**Tabela 8.** Porównanie syntez katalizatorów stosowanych do badań katalitycznych.

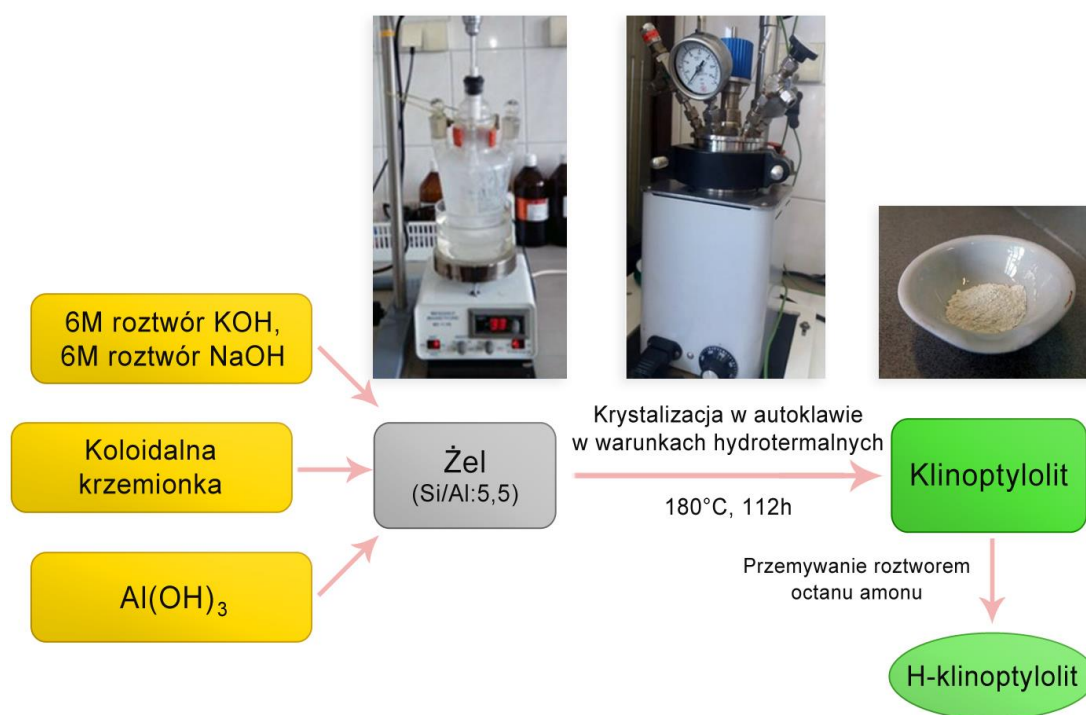
Katalizator	Ti-MCM-41	Ti-SBA-15	Ti-SBA-16
Całkowity czas syntezy [h]	42	77	133
Templat	Bromek cetylotrimetyloamoniowy	Pluronic P123 (PEO20PP070PEO20)	Pluroic F127 (PEO106PP70PEO10)
Sposób włączenia tytanu w strukturę	Bezpośrednia synteza	Bezpośrednia synteza	Impregnacja, po uzyskaniu materiału SBA-16
Aparatura	Szklany reaktor	Szklany reaktor, autoklaw	Szklany reaktor, autoklaw
Temperatura syntezy (°C)	Temperatura pokojowa	35	45
Środowisko syntezy (pH)	Zasadowe	Kwasowe	Kwasowe
Dodatkowe składniki	Etanol	-	Butan-1-ol
Źródło krzemu	TEOS		
Źródło glinu	-		
Źródło tytanu	TBOT	TiPOT	

#### 5.2.4. SYNTEZA KLINOPTYLOLITU

Syntetyczny klinoptylolit został otrzymany według metody opracowanej przez Zhao i współpracowników [198]. W metodzie tej: 0,78 g wysuszonego wcześniej wodorotlenku glinu (98%, Warchem, Warszawa) dodano do mieszaniny zawierającej 0,59 g roztworu NaOH (98,8%, Chempur, Piekary Śląskie) o stężeniu 6 mol/dm<sup>3</sup> oraz 2,80 g roztworu KOH (98%, Sigma, Poznań) o stężeniu 6 mol/dm<sup>3</sup>. Po 30 minutach mieszania, dodano energicznie 10 g roztworu koloidalnej krzemionki (30%, Sigma-Aldrich, Poznań). Tak uzyskaną mieszaninę mieszano przez godzinę, a następnie

przeniesiono ją do autoklawu, gdzie prowadzono krystalizację żelu krystalizacyjnego w temperaturze 180°C przez 112 godzin. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej, produkt odsączono, przemyto wodą i suszono w temperaturze 70°C. Uzyskany Na,K-klinoptylolit poddano wymianie jonowej za pomocą roztworu octanu amonu (cz.d.a., Warchem, Warszawa) o stężeniu 1 mol/dm<sup>3</sup> i w temperaturze 70°C (proces wymiany prowadzono przez całą noc). Procedurę tę powtórzono dwukrotnie. Otrzymany produkt kalcynowano w atmosferze powietrza w 400°C i przez 8 godzin.

W procesie syntezy opisanym w cytowanej wyżej publikacji [198] wprowadzono niewielką modyfikację. Na,K-klinoptylolit poddano kalcynacji w 400°C przez 8 godzin przed wymianą jonową przeprowadzoną z pomocą roztworu octanu amonu o stężeniu 1 mol/dm<sup>3</sup>. Na **Rysunku 35** przedstawiono ogólny schemat syntezy syntetycznego klinoptylolitu.



**Rysunek 35.** Ogólny schemat syntezy syntetycznego klinoptylolitu.

### 5.3. BADANIA INSTRUMENTALNE MATERIAŁÓW POROWATYCH STOSOWANYCH W BADANIACH KATALITYCZNYCH (Ti-MCM-41, Ti-SBA-15, Ti-SBA-16, KLINOPTYLOLIT POCHODZENIA NATURALNEGO i KLINOPTYLOLIT SYNTETYCZNY)

Zsyntetyzowane katalizatory zostały scharakteryzowane za pomocą następujących metod instrumentalnych: skaningowa mikroskopia elektronową (SEM) ze spektrometrem rentgenowskim EDX (z ang. energy dispersive X-ray spectrometer), dyfrakcyjna spektroskopia rentgenowska - XRD, badania porowatości na podstawie badań adsorpcji-desorpcji  $N_2$  w temperaturze 77 K, spektroskopia UV-Vis (spektroskopia w świetle UV i widzialnym), spektroskopia w podczerwieni (FTIR), fluorescencyjna spektroskopia rentgenowska (XRF) i termiczna analiza grawimetryczna (TG).

Obrazy skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) uzyskano za pomocą mikroskopu Hitachi S-4700 (Hitachi) wyposażonego w detektor elektronów wtórnych i analizator rentgenowski z dyspersją energii (EDX) do analizy pierwiastkowej powierzchni. Do określenia mikrostruktury klinoptylolitu i identyfikacji składu pierwiastkowego wykorzystano ultrawysokiej rozdzielczości skaningowy mikroskop elektronowy z emisją polową (UHR FE-SEM Hitachi SU8020) z mikroanalizatorem rentgenowskim EDS.

Badania metodą dyfrakcyjnej spektroskopii rentgenowskiej (XRD) przeprowadzono za pomocą dyfraktometru Empyrean PANalytical, a pomiary zbierano w warunkach otoczenia. Do emisji promieniowania rentgenowskiego zastosowano lampę miedziową ( $K_{\alpha 1}=0,154056$  nm). Analizę wyników przeprowadzono z wykorzystaniem oprogramowania X'Pert HighScore.

Parametry tekstury wyznaczono na podstawie izoterm adsorpcji-desorpcji  $N_2$  w temperaturze 77 K za pomocą zautomatyzowanego systemu sorpcji gazu Quantachrome QUADRASORB evo Autosorb. Powierzchnię właściwą obliczano za pomocą równania Brunauera-Emmetta-Tellera (BET). Całkowitą objętość porów obliczono na podstawie objętości  $N_2$  zaadsorbowanego przy ciśnieniu względnym  $p/p_0 = 0,99$ . Rozkład wielkości porów i ich objętość obliczono z zastosowaniem metody Barretta-Joynera-Halendy (BJH).

Metoda BJH pozwala obliczyć rozkłady wielkości porów na podstawie zmodyfikowanego równania Kelvina:

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{\gamma V_m}{(r - r_t)RT}$$

gdzie:

$p/p_0$  - ciśnienie względne, przy którym zachodzi kondensacja kapilarna;  $\gamma$  - napięcie powierzchniowe pary/cieczy;  $V_m$  - molowa objętość ciekłego azotu;  $r$  - promień porów;  $r_t$  - grubość zaadsorbowanej warstwy;  $R$  - stała gazowa;  $T$  - temperatura.

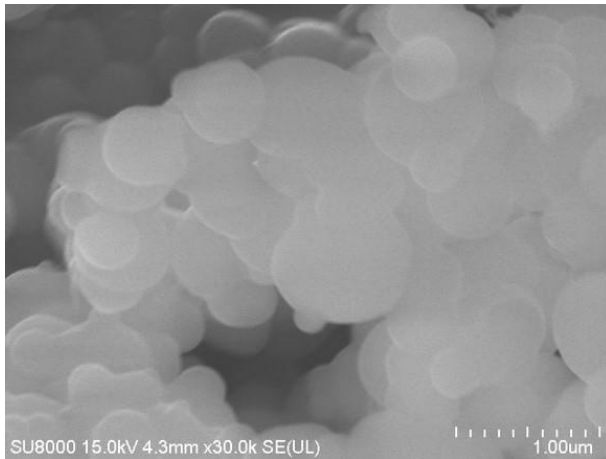
Włączenie tytanu w strukturę katalizatorów potwierdzono metodą UV-VIS, pomiary wykonano w zakresie długości fali od 200 do 600 nm, za pomocą spektrofotometru JASCO V-650.

Badania metodą FTIR przeprowadzono za pomocą spektrofotometru Thermo Nicolet 380 w zakresie 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

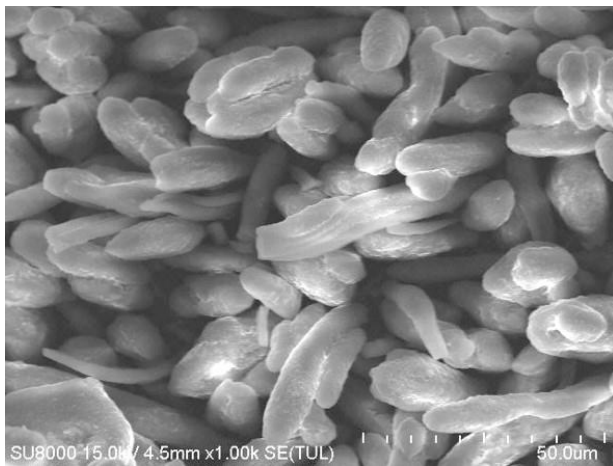
Analizę elementarną przeprowadzono metodą XRF (fluorescencyjna spektroskopia rentgenowska) za pomocą spektrometru fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii Epsilon3 (Malvern Panalytical, Wielka Brytania).

Analizę termogravimetryczną (TG) przeprowadzono na instrumencie IMI (Hiden Isochema) w atmosferze azotu z szybkością ogrzewania  $2^\circ \text{min}^{-1}$ .

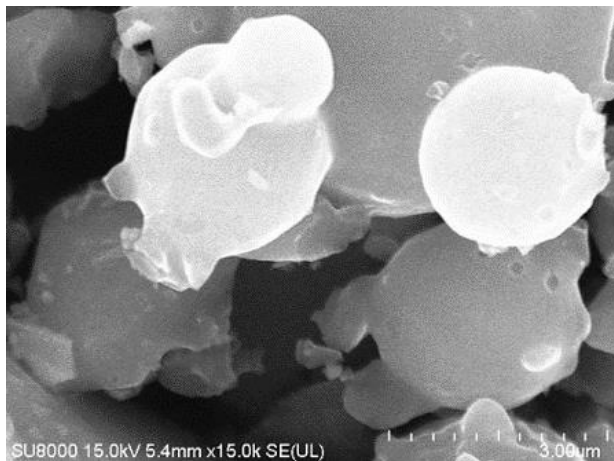
**Rysunek 36** przedstawia obrazy SEM katalizatorów tytanowo-silikatowych (Ti-MCM-41, Ti-SBA-15, Ti-SBA-16). Otrzymane obrazy SEM dla poszczególnych materiałów zgadzają się z ich opisami literaturowymi. Obraz SEM katalizatora Ti-MCM-41 przedstawia kuliste cząstki o rozmiarach od 0,2 do  $1\mu\text{m}$ . Na obrazie SEM Ti-SBA-15 można zauważyć dobrze uformowane owalne cząstki przypominające ziarna ryżu, które łączą się w długie makrostruktury wyglądem przypominające sznur. Natomiast cząstki Ti-SBA-16 mają niejednorodną morfologię. Można zobaczyć dobrze wykształcone owalne cząstki, które składają się z połączonych mniejszych nanocząstek [151, 199, 200].



Ti-MCM-41



Ti-SBA-15

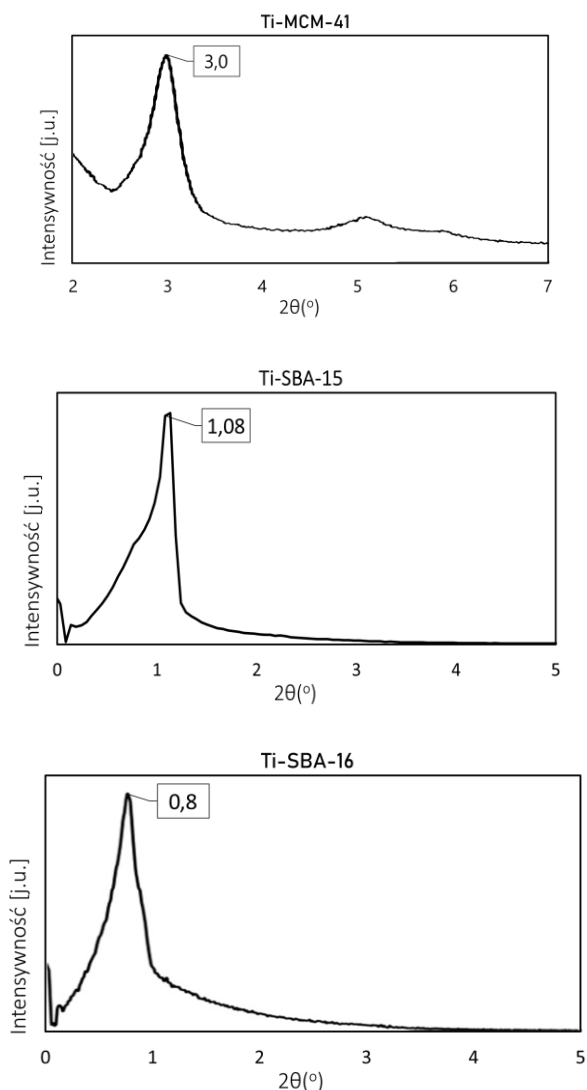


Ti-SBA-16

**Rysunek 36.** Obrazy SEM katalizatorów tytanowo-silikatowych Ti-MCM-41, Ti-SBA-15 oraz Ti-SBA-16.

Na **Rysunku 37** przedstawiono widma XRD badanych katalizatorów tytanowo-silikatowych, które są zgodne z danymi literaturowymi [119, 201-203]. Każdy z tych katalizatorów posiada charakterystyczny pojedynczy pik dyfrakcyjny o dużej intensywności. W materiałach bez tytanu obecne są 3 piki dyfrakcyjne, które odpowiadają płaszczyznom sieciowym. Brak dwóch z nich wynika z zaburzeń struktury katalizatora po włączeniu tytanu. Na widmie XRD katalizatora Ti-MCM-41 można zauważyć bardzo intensywny pik dyfrakcyjny dla kąta 2-Theta, który wynosi około  $3,0^\circ$  i który odpowiada refleksowi (100), nie są widoczne natomiast piki dyfrakcyjne odpowiadające refleksom (110) i (200). Na dyfraktogramie Ti-SBA-15 jest obecny intensywny pik dyfrakcyjny dla kąta 2-Theta wynoszącego około  $1^\circ$ , który odpowiada refleksowi (100), co jest zgodne z danymi literaturowymi [201]. Podobnie jak w przypadku Ti-MCM-41, nie są widoczne piki odpowiadające refleksom (110) i (200). W przypadku Ti-SBA-16 na dyfraktogramie jest widoczny intensywny pik odpowiadający refleksowi (110) przy kącie 2-Theta  $0,8^\circ$ . Ponadto widoczne są bardzo słabe refleksy przy kącie  $2\theta$  równym  $1,2^\circ$  (200) i  $1,5^\circ$  (211).



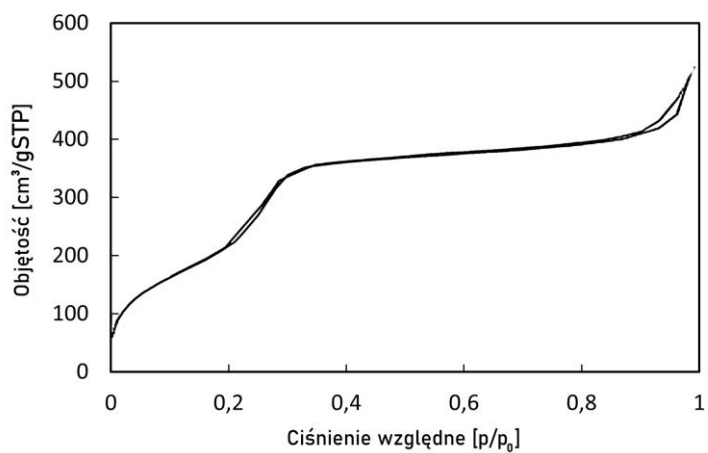


**Rysunek 37.** Widma XRD katalizatorów tytanowo-silikatowych.

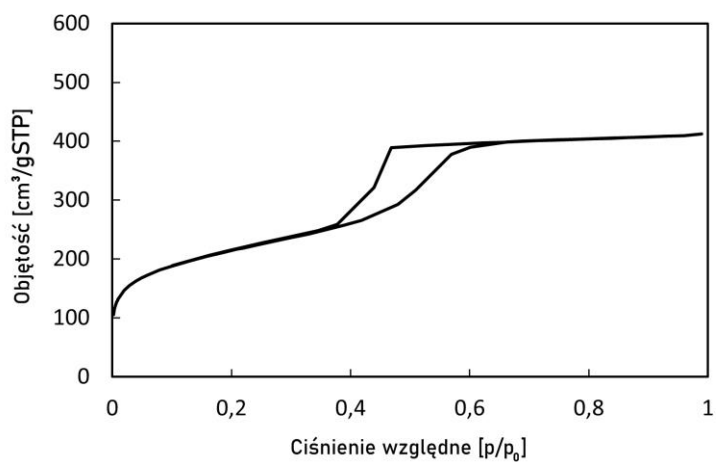
Na **Rysunku 38** przedstawiono izotermę adsorpcji/desorpcji azotu otrzymane w temperaturze 77 K. Zgodnie z klasyfikacją IUPAC należą one do typu IV. Są to materiały mezoporowate, dlatego można zaobserwować pętle histerezy świadczące o kondensacji kapilarnej. W przypadku Ti-MCM-41 mamy do czynienia z izotermą typu IV z pętlami histerezy  $H_1$  przy średnich ciśnieniach względnych 0,2-0,3, co wskazuje na dobrze ukształtowane pory o heksagonalnym kształcie. Pętla histerezy  $H_1$  jest bardzo wąska, co jest charakterystyczne dla struktury MCM-41. Krzywa adsorpcji/desorpcji jest w tym przypadku prawie symetryczna, co jest charakterystyczne dla materiałów o cylindrycznych porach. W przypadku Ti-SBA-15 można zaobserwować pętle histerezy

$H_1/H_2$  (typ mieszany) (pętla histerezy  $H_1$  - jest charakterystyczna dla porów o cylindrycznym kształcie, pętla histerezy  $H_2$  - jest natomiast charakterystyczna dla porów o zmiennej średnicy z przewężeniami). Ostre przegięcie krzywej adsorpcji świadczy o kondensacji kapilarnej. Izoterma adsorpcji/desorpcji azotu dla Ti-SBA-16 posiada pętlę histerezy  $H_2$ , która jest charakterystyczna dla materiałów posiadających pory butelkowe lub systemy porów powiązanych w sieć. Przedstawione izotermie adsorpcji/desorpcji azotu dla wszystkich badanych materiałów są zgodne z danymi literaturowymi [199-201].

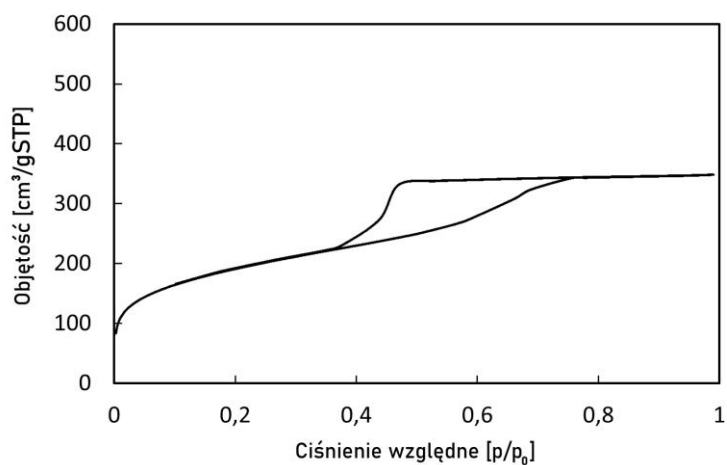
### Ti-MCM-41



### Ti-SBA-15



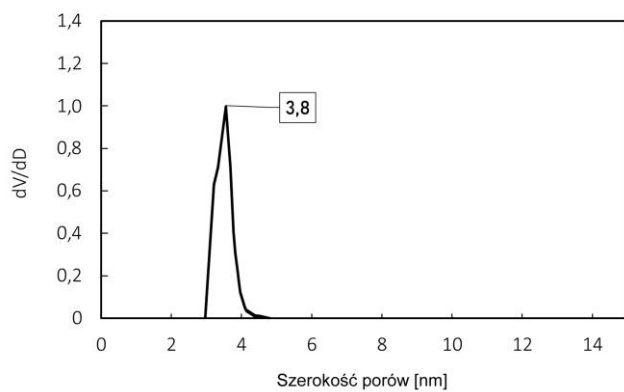
### Ti-SBA-16



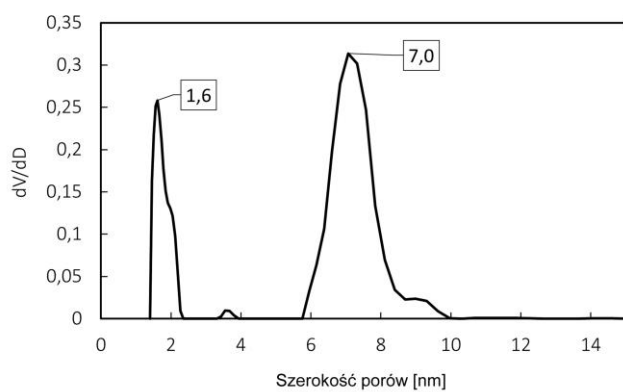
**Rysunek 38.** Izotermi adsorpcji/desorpcji azotu katalizatorów tytanowo-silikatowych

Na podstawie **Rysunku 39** można stwierdzić, że wszystkie katalizatory posiadają mezopory. Katalizatory Ti-SBA-15 oraz Ti-SBA-16 posiadają także mikropory. Dla Ti-MCM-41 potwierdzono bardzo wąski zakres wielkości porów o średnicy od 3 nm do 4 nm. Dla Ti-MCM-41 widoczne jest jedno intensywne maksimum, co oznacza, że rozkład objętości porów względem promieni jest jednorodny. W katalizatorze Ti-SBA-15 najwięcej jest mikroporów o średnicy 1,6 nm oraz mezoporów o średnicy 7 nm. W przypadku Ti-SBA-16 wielkość porów jest najbardziej zróżnicowana. Można stwierdzić obecność porów o różnej średnicy z przewagą porów o średnicy około 7 nm.

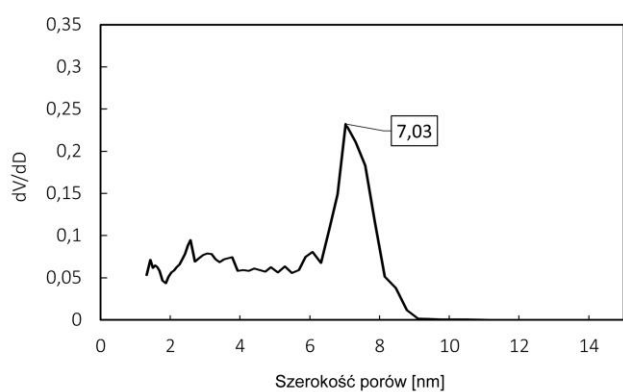
### Ti-MCM-41



### Ti-SBA-15



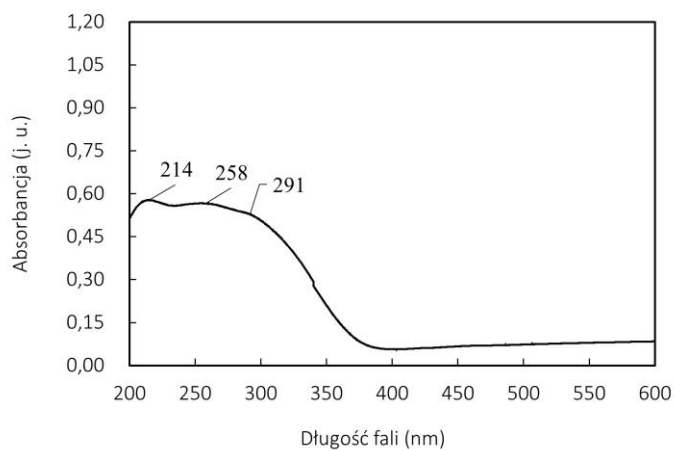
### Ti-SBA-16



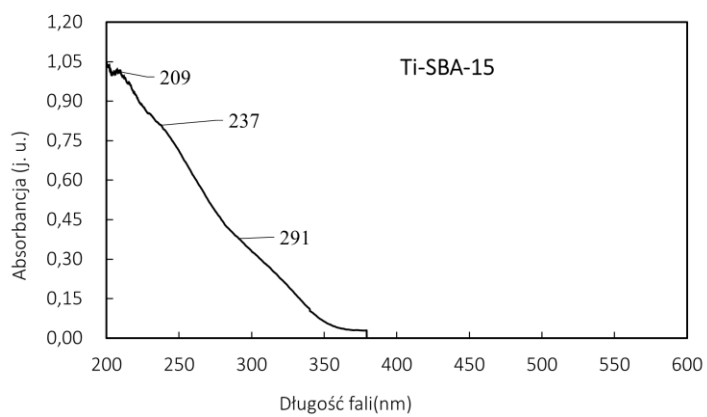
**Rysunek 39.** Rozkład wielkości porów katalizatorów tytanowo-silikatowych wyznaczonych metodą BJH.

Na kolejnym rysunku (**Rysunek 40**) przedstawiono widma UV-Vis katalizatorów tytanowo-silikatowych, w których występują pasma absorpcji potwierdzające włączenie tytanu do struktury krzemionki. W przypadku wszystkich katalizatorów można wyróżnić trzy pasma absorpcyjne. Pierwsze z nich odpowiada skoordynowanym czterowartościowym atomom tytanu ( $Ti^{4+}$ ). Pasma przy długości fali pomiędzy 225, a 260 nm wskazują na obecność tytanu w formie dimerów (Ti-O-Ti). Natomiast pasmo przy około 290 nm odpowiada pięcio- i sześciowartościowym atomom tytanu. W przypadku wszystkich 3 katalizatorów, przy długości fali w okolicach 330 nm można zauważyć drobne pasmo, które świadczy o powstaniu niewielkiej ilości  $TiO_2$  w formie anatazu [119,151,200].

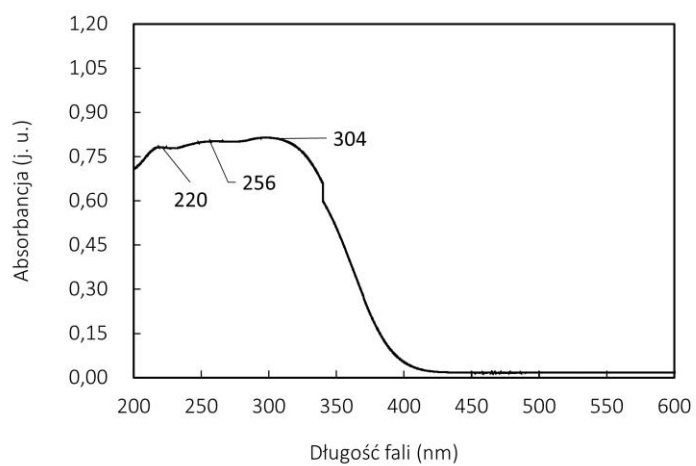
### Ti-MCM-41



### Ti-SBA-15



### Ti-SBA-16

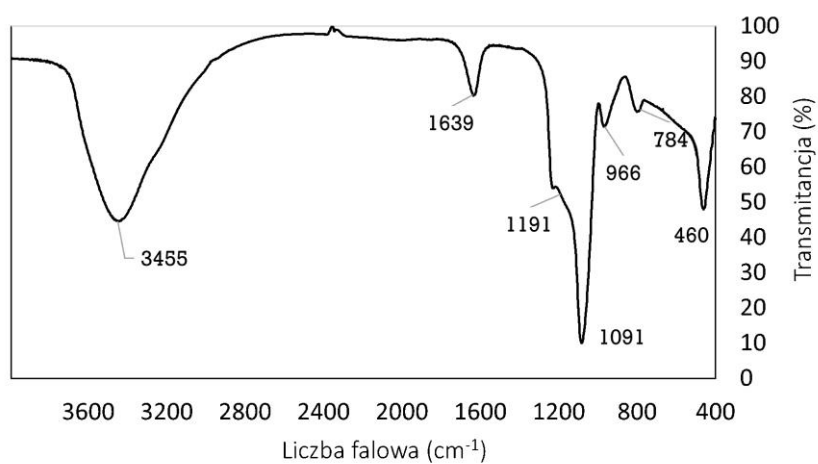


Rysunek 40. Widma UV-Vis katalizatorów tytanowo-silikatowych (Ti-MCM-41, Ti-SBA-15, Ti-SBA-16).

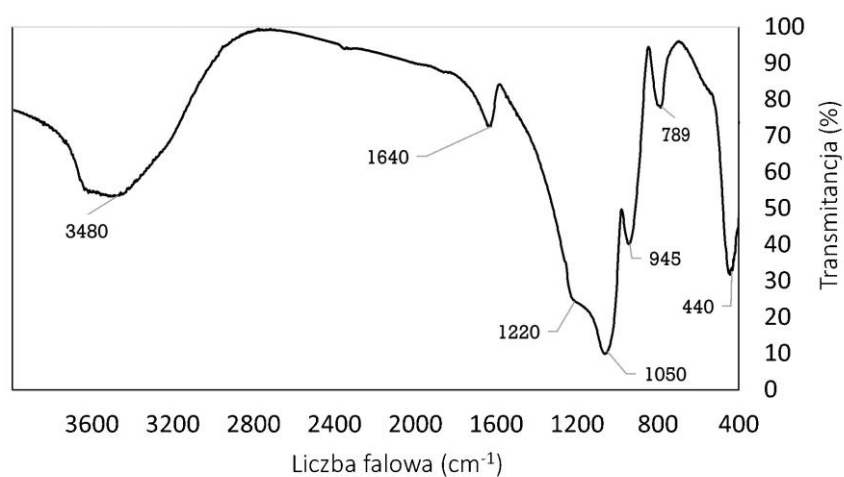
Widma FTIR katalizatorów tytanowo-silikatowych (**Rysunek 41**) są charakterystyczne dla tego typu materiałów i chociaż występują niewielkie przesunięcia wartości liczb falowych charakterystycznych pasm, z łatwością można je przypisać odpowiadającym im grupom funkcyjnym. Widma te są zgodne z danymi literaturowymi [151,199-200]. Na widmach FTIR materiałów Ti-MCM-41, Ti-SBA-15 oraz Ti-SBA-16 można zaobserwować główne pasma absorpcji w zakresach: 1625–1650, 1000-1300, 800, 460, 2350, 3500 oraz 960  $\text{cm}^{-1}$ . Najbardziej intensywne pasmo występuje w zakresie 1000-1300  $\text{cm}^{-1}$  i jest ono charakterystyczne dla materiałów krzemionkowych. Jest ono związane z drganiami wewnętrznymi tetraedrów i jest przypisywane drganiom rozciągającym wiązań Si-O-Si (asymetryczne drgania rozciągające). Pasma około 960  $\text{cm}^{-1}$  jest przypisywane drganiom wiązań Si-O-Ti. Jest ono związane z izomorficznym podstawieniem jonów krzemu przez jony tytanu. Przypisuje się je naprężeniom wiązań polarnych Si-O-Ti lub obecności grupy tytanylowej ( $>\text{Ti}=\text{O}$ ). Pasma to potwierdza włączenie tytanu w strukturę krzemionki i występuje we wszystkich badanych katalizatorach tytanowo-silikatowych. Intensywność tego pasma rośnie wraz ze wzrostem zawartości tytanu. Ponadto pasmo to przypisuje się również drganiom rozciągającym grup Si-OH, które znajdują się na powierzchni materiału. Szerokie pasmo w zakresie 3250-3720  $\text{cm}^{-1}$  odnosi się do grup hydroksylowych wewnętrznych i zewnętrznych mezoporowatej struktury. Pasma to odpowiada nie tylko wiązaniom wodorowym pomiędzy cząsteczkami wody, ale też grupom Si-OH. Przypisuje się je drganiom rozciągającym wiązań O-H oraz Si-OH. Pasma pomiędzy 1625, a 1650 jest przypisywane drganiom zginającym grup -OH, które pochodzą od cząsteczek wody zaadsorbowanej na powierzchni materiału. Pasma przy 790  $\text{cm}^{-1}$  odpowiada symetrycznym drganiom rozciągającym grup Si-O-Si. Natomiast pasmo przy 440  $\text{cm}^{-1}$  odpowiada drganiom zginającym (powodującym zmianę kąta pomiędzy wiązaniami) grup Si-O-Si.



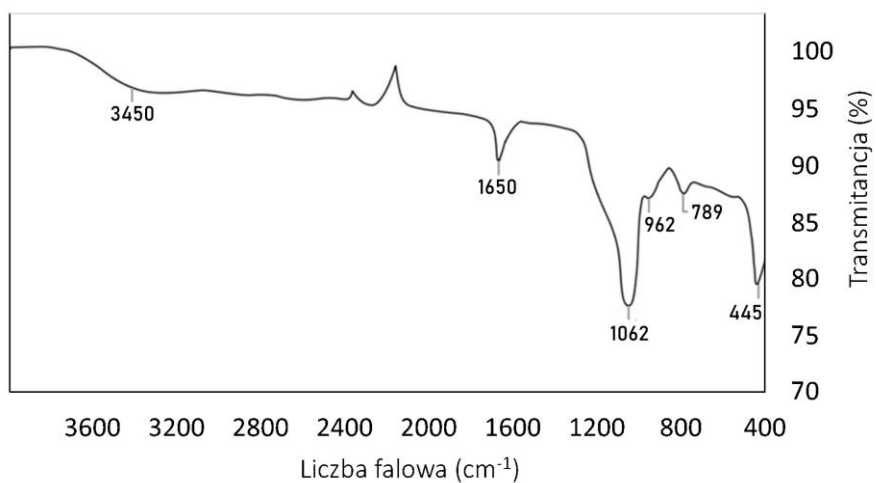
### Ti-MCM-41



### Ti-SBA-15



### Ti-SBA-16



Rysunek 41. Widma FTIR katalizatorów tytanowo-silikatowych (Ti-MCM-41, Ti-SBA-15 oraz Ti-SBA-16)

W **Tabeli 9** zestawiono parametry dotyczące zawartości tytanu, powierzchni właściwej oraz objętości porów katalizatorów tytanowo-silikatowych. Największą powierzchnią właściwą wyróżnił się katalizator Ti-MCM-41. Katalizator ten miał również największą objętość porów. Jednakże zastosowanie katalizatora Ti-MCM-41 w reakcji izomeryzacji limonenu i S-karwonu nie pozwoliło na uzyskanie tak satysfakcjonujących rezultatów, jak w przypadku katalizatora Ti-SBA-15. Katalizator Ti-SBA-15 charakteryzuje się najniższą zawartością tytanu. Materiał ten posiada podobnie jak Ti-SBA-16 mikropory. To co go wyróżnia to większa objętość mikroporów (0,091 cm<sup>3</sup>/g) w porównaniu z Ti-SBA-16 (0,069 cm<sup>3</sup>/g), który dodatkowo posiadał najwyższą zawartość tytanu (4,3%).

**Tabela 9.** Parametry katalizatorów tytanowo-silikatowych (Ti-MCM-41, Ti-SBA-15, Ti-SBA-16).

Rodzaj katalizatora	Ti-MCM-41	Ti-SBA-15	Ti-SBA-16
Zawartość tytanu (% wag.) - oznaczona metodą XRF	1,2	0,6	4,3
Powierzchnia właściwa S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	902	731	663
Objętość porów V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	0,839	0,585	0,685
Objętość mikroporów V <sub>mic</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	-	0,091	0,069

W badaniach nad izomeryzacją limonenu jako katalizatory zostały wykorzystane klinoptylolit naturalny (pochodzący z Turcji) oraz syntetyczny, którego sposób otrzymywania został przedstawiony wcześniej w tej pracy. W celu przygotowania charakterystyki naturalnego klinoptylolitu wykonano następujące badania instrumentalne: analiza składu metodami XRF i EDX, dyfrakcyjna spektroskopia rentgenowska oraz analiza termogravimetryczna. Ponadto w celu porównania naturalnego oraz syntetycznego klinoptylolitu przeprowadzono badania z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego. Przeanalizowano również przebieg izoterm adsorpcji azotu w temperaturze 77K dla obu materiałów oraz wykonano dla nich widma FTIR.

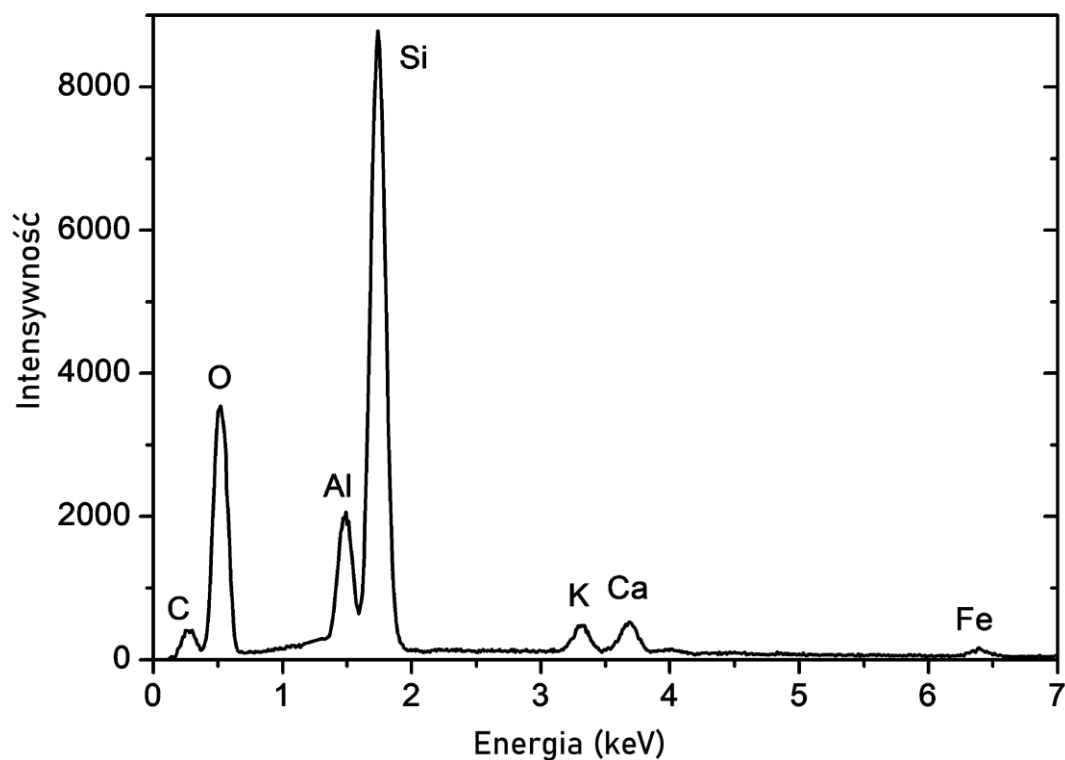
Wyniki zamieszczone w **Tabeli 10** pokazują skład pierwiastkowy naturalnego klinoptylolitu określony metodami XRF i EDX. Na tej podstawie można stwierdzić, że

poddany badaniom materiał charakteryzuje się wysokim stosunkiem Si/Al (około 6). Pierwiastkiem o największej zawartości spośród pierwiastków I i II grupy układu okresowego był wapń (3,9%). Ponadto metoda ta pozwoliła określić zawartość następujących pierwiastków: Si, Al, Ca, K, Fe oraz niewielkich ilości: Ag, Ti i Mn. Według danych literaturowych w skład klinoptylolitu wchodzi następujące pierwiastki: Si, Al, Na, K, Ca, Mg, Fe, Sr, Ti oraz Zr. Niewielkie różnice w składzie klinoptylolitu pomiędzy tymi prezentowanej w niniejszej pracy oraz w składzie klinoptylolitu prezentowanym w literaturze mogą wynikać z różnego pochodzenia próbek tego zeolitu. Dane literaturowe potwierdzają obecność tytanu w klinoptylolicie, co było powodem, że został on wybrany w tej dysertacji do badań porównawczych nad izomeryzacją limonenu i S-karwonu razem z katalizatorami tytanowo-silikatowymi [204].

**Tabela 10.** Zawartość poszczególnych pierwiastków w naturalnym klinoptylolicie oznaczona metodami XRF i EDX.

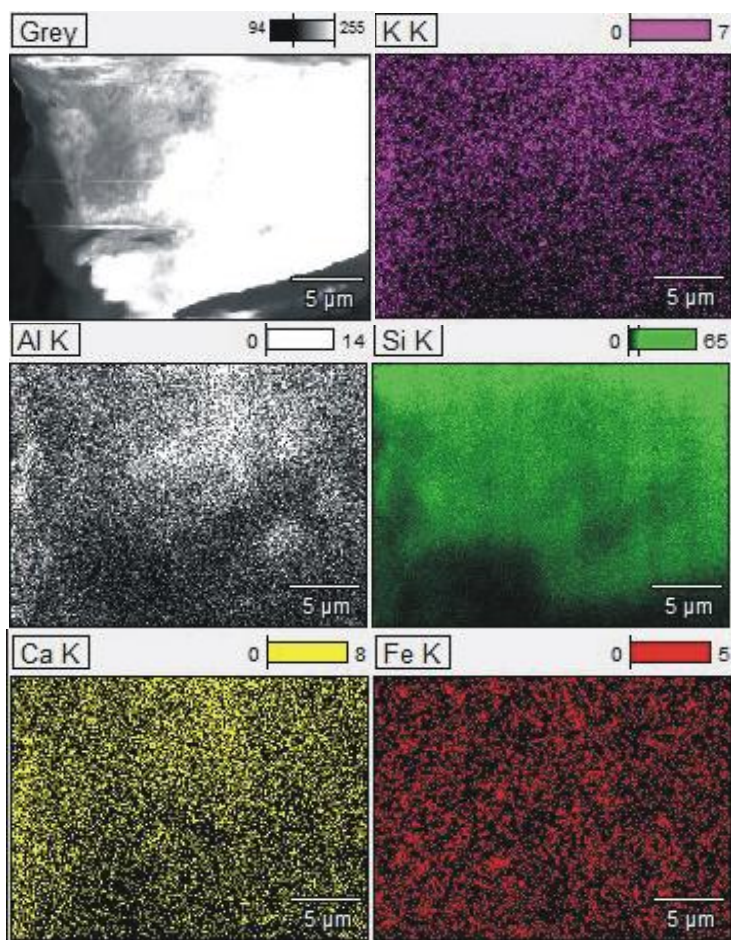
<i>Pierwiastek</i>	<b>Si</b>	<b>Al</b>	<b>Ca</b>	<b>K</b>	<b>Fe</b>	<b>Ag</b>	<b>Ti</b>	<b>Mn</b>
<i>Zawartość (%) - metoda XRF</i>	32,2	5,3	3,9	2,5	2,0	0,1	0,1	0,1
<i>Zawartość (%) - metoda EDX</i>	32,7	5,5	3,2	2,1	2,0	-	-	-

Spektroskopia EDX zweryfikowała obecność takich pierwiastków, jak: O, Al, Si, Ca, K i Fe. Sygnał węglowy pochodzi z taśmy węglowej używanej do montażu próbki - **Rysunek 42**.



**Rysunek 42.** Widmo EDX naturalnego klinoptylolitu.

Na **Rysunku 43** przedstawiono mapę rozkładu pierwiastków w próbce naturalnego klinoptylolitu. Na tej podstawie można stwierdzić, że pierwiastki są równomiernie rozmieszczone w tym materiale.



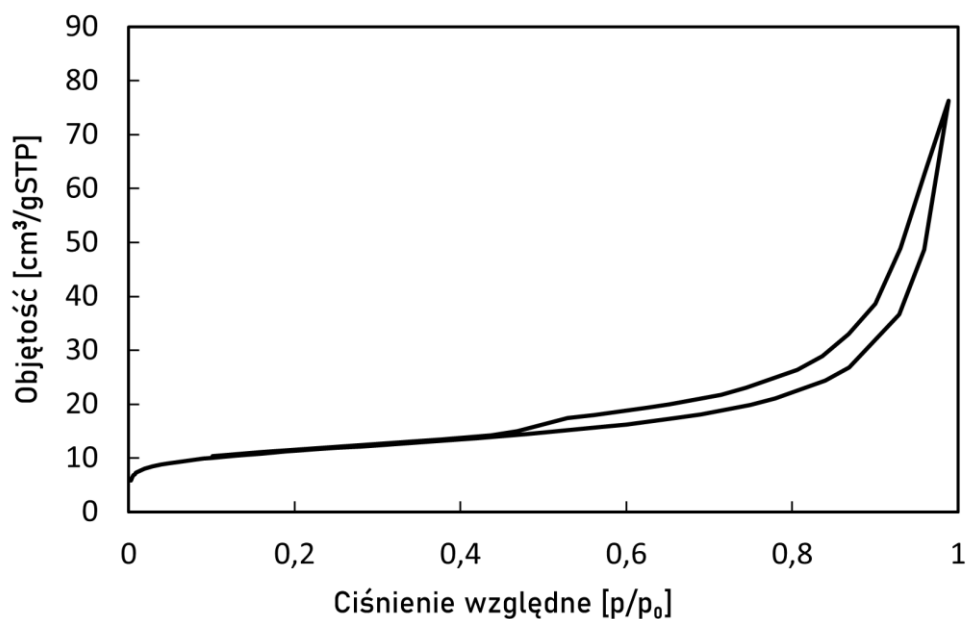
**Rysunek 43.** Mapy EDX rozmieszczenia pierwiastków: K, Al, Si, Ca oraz Fe w próbce naturalnego klinoptylolitu.

Porównanie izoterm adsorpcji/desorpcji azotu dla naturalnego klinoptylolitu i klinoptylolitu otrzymanego syntetycznie pokazuje ich duże podobieństwo (**Rysunek 44**). Przy niskich ciśnieniach względnych ( $p/p_0$  poniżej 0,1) zaobserwowano początkowy niewielki wzrost adsorpcji  $N_2$ . Pomiędzy wartościami  $0,1 < p/p_0 < 0,7$  adsorpcja azotu była względnie stała, a później zaczęła szybko rosnać przy  $p/p_0$  powyżej 0,7. Przebieg desorpcji pokazuje obecność pętli histerezy przy  $p/p_0$  w zakresie  $0,5 < p/p_0 < 1$ . Widoczne izotermy można sklasyfikować jako typ mieszany (typu II i IV) z pętlą histerezy typu  $H_3$ . Izotermy typu IV charakteryzują się obecnością pętli histerezy, ale ich charakterystycznym elementem jest plateau nasycenia w końcowej ich części, którego nie obserwuje się na przedstawionych wykresach. Natomiast izotermy typu II zwykle nie posiadają pętli histerezy. W ich przypadku obserwuje się wzrost adsorpcji bez limitu, gdy  $p/p_0 = 1$ . Izotermy typu IV są charakterystyczne dla mezoporowatych adsorbentów. Z kolei izotermy

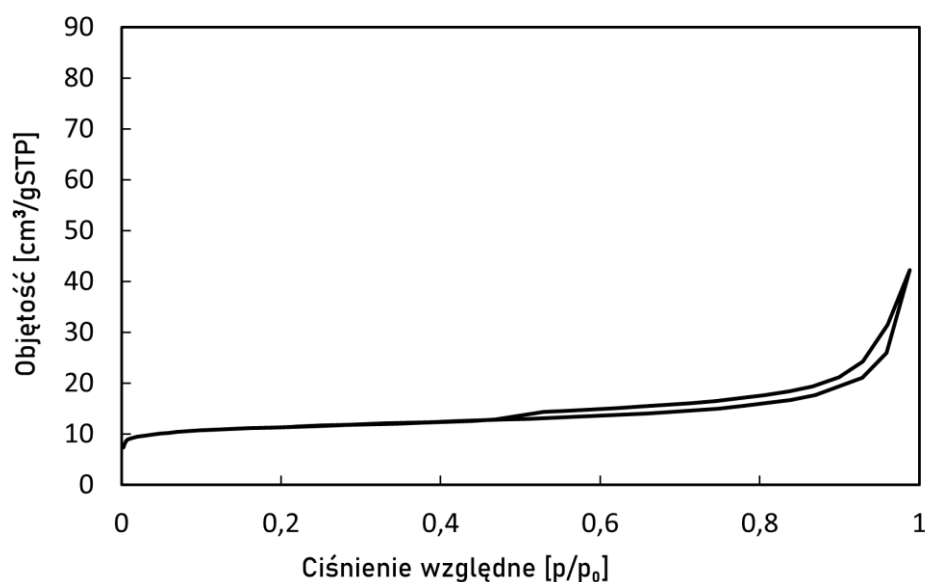
typu II są specyficzne dla większości nieporowatych lub makroporowatych adsorbentów. Dla pętli typu H<sub>3</sub> gałąź adsorpcji przypomina izotermę typu II, a dolna granica gałęzi desorpcji znajduje się przy  $p/p_0$  indukowanym kawitacją. Uzyskane izotermę adsorpcji/desorpcji są zgodne z danymi literaturowymi [205-207].

Na **Rysunku 44** przedstawiono Izotermę adsorpcji/desorpcji klinoptylolitu naturalnego i syntetycznego.

#### Klinoptylolit naturalny

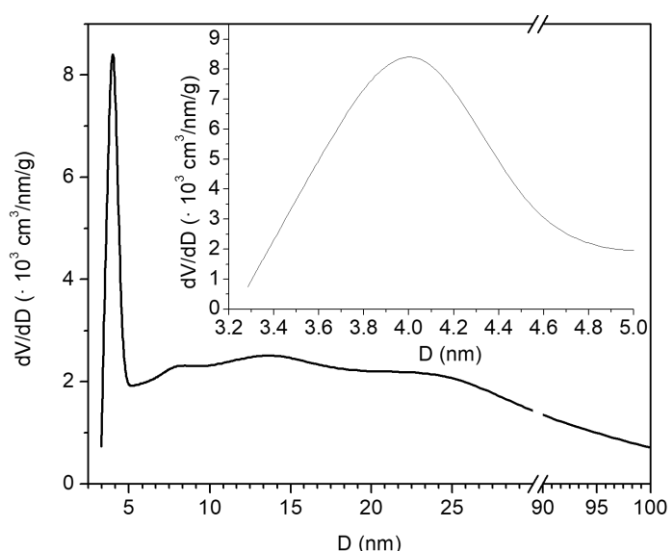


#### Klinoptylolit syntetyczny



**Rysunek 44.** Izotermę adsorpcji/desorpcji klinoptylolitu naturalnego i syntetycznego.

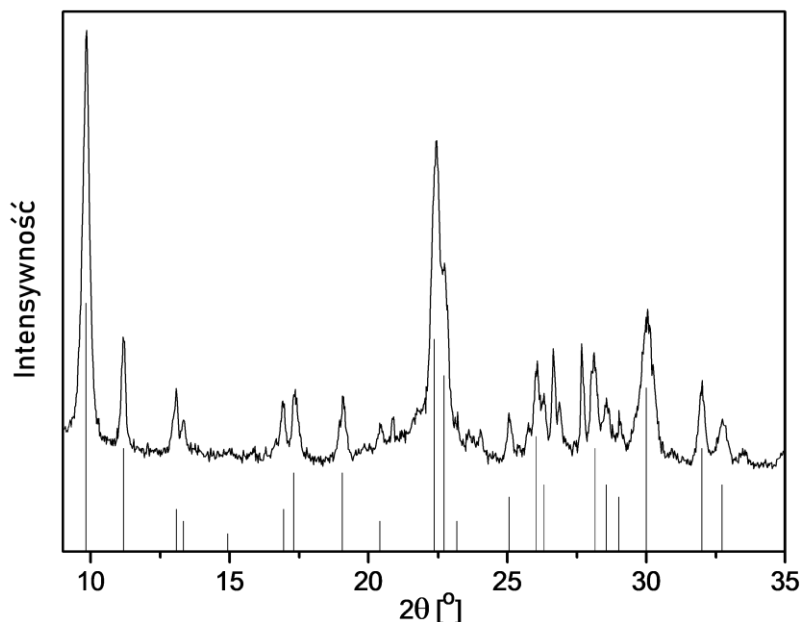
Na podstawie przebiegu izoterm adsorpcji/desorpcji azotu można przypuszczać, że w badanym materiale są obecne nieszttywne agregaty cząstek, które są podobne do płytek lub też obecne są makropory, niecałkowicie wypełnione kondensatem [205-206]. Kształt krzywej adsorpcji powyżej ciśnień względnych 0,5 wskazuje na obecność mezoporów i makroporów. Pętla histerezy jest charakterystyczna dla próbek klinoptylolitów i można ją przypisać wielowarstwowej adsorpcji i kondensacji kapilarnej w przestrzeni mezoporów [207]. Wyniki te potwierdzają obliczenia rozkładów wielkości porów wykonane metodą BJH (Rysunek 45).



**Rysunek 45.** Rozkład wielkości porów wyznaczony metodą BJH dla naturalnego klinoptylolitu.

Na podstawie **Rysunku 45** można stwierdzić, że w badanym materiale dominowały pory o wielkości 4 nm. Oprócz mezoporów stwierdzono obecność makro- i mikroporowatości. Powierzchnia właściwa miała wartość 38 m<sup>2</sup>/g, a całkowita objętość porów wynosiła 0,118 cm<sup>3</sup>/g (dla średnicy porów mniejszej niż 170 nm). Do określenia objętości mikroporów wykorzystano metodę t-plot. Objętość mikroporów była niewielka i wynosiła 0,007 cm<sup>3</sup>/g.

Rysunek 46 prezentuje dyfraktogram naturalnego klinoptylolitu.

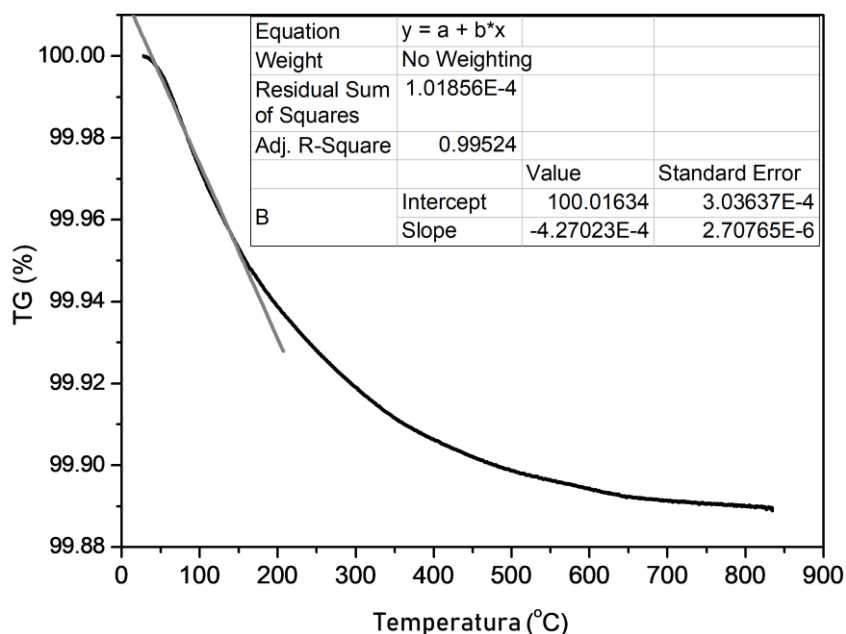


Rysunek 46. Dyfraktogram naturalnego klinoptylolitu, zgodny z danymi w bazie JCPDS 25-1349.

Dyfraktogram zaprezentowany na **Rysunku 46** odpowiada strukturze klinoptylolitu. Dodatkowo pomiary XRD udowodniły, że klinoptylolit jest wysoce krystalicznym materiałem. Pionowe linie na dyfraktogramie odpowiadają karcie krystalograficznej 25-1349 bazy JCPDS- ICDD (Join Committee for Powder Diffraction Standards- International Centre For Diffraction Data) o następującym wzorze ogólnym klinoptylolitu:  $(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_6(\text{Si}, \text{Al})_{36}\text{O}_{72} \times 20 \text{H}_2\text{O}$  zaproponowanym przez Boles'a w 1979 roku. Warto zaznaczyć, że zarówno Boles jak i inni badacze (Burllet, 1997; Leggo P. J. & Ledesert B. & Christie G. 2006) dopuszczali obecność żelaza w komórce elementarnej klinoptylolitu np.  $\text{Na}_{3.78}\text{K}_{1.31}\text{Ca}_{0.61}\text{Mg}_{0.23}\text{Fe}_{0.15}\text{Al}_{6.61}\text{Si}_{29.19}\text{O}_{72} \times 20 \text{H}_2\text{O}$  [208] i  $\text{K}_{1.32}\text{Ca}_{2.03}\text{Na}_{0.4}\text{Mg}_{0.32}\text{Fe}_{0.05}\text{Al}_{6.6}\text{Si}_{29.4}\text{O}_{72} \times 22 \text{H}_2\text{O}$  [209, 210].



Na **Rysunku 47** przedstawiono krzywą TG badanej próbki naturalnego klinoptylolitu.

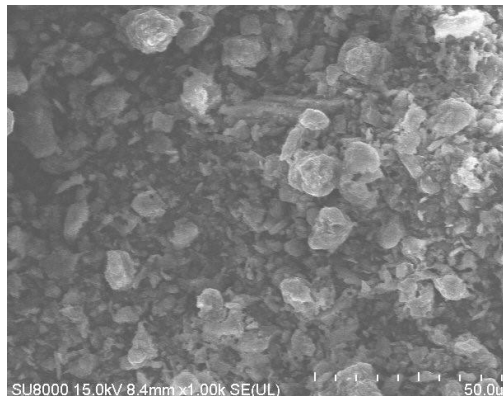


**Rysunek 47.** Krzywa TG próbki naturalnego klinoptylolitu.

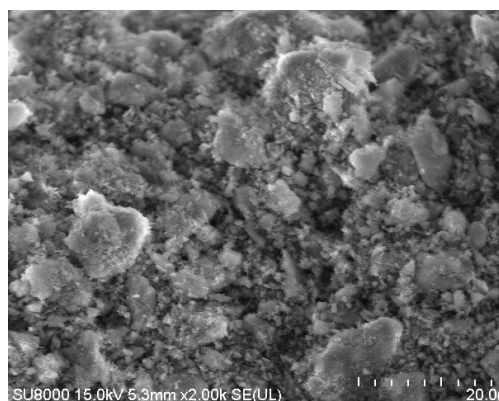
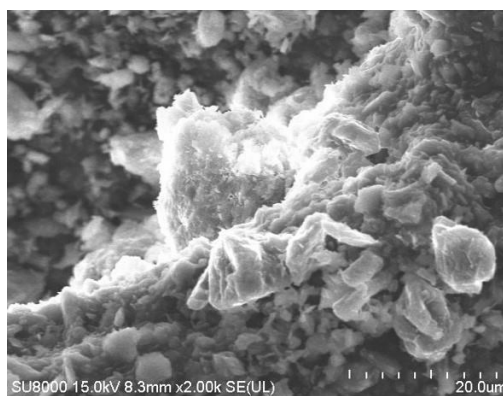
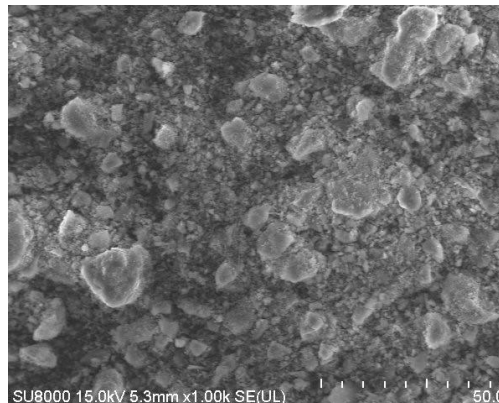
Istnienie różnych kationów wymiennych w zeolitach prowadzi do zmian temperatury eliminacji wody zeolitycznej [211]. Analiza termogravimetryczna naturalnego klinoptylolitu pokazała najszybszy spadek masy do temperatury 200°C. Powodem gwałtownego spadku masy próbki jest eliminacja wody zeolitycznej. W dołączonej tabeli widoczne są również wyniki interpolacji liniowej początkowego odcinka krzywej TG. Początkowy odcinek krzywej TG można przybliżyć linią prostą o nachyleniu równym 0,0004. Szybkość eliminacji wody zeolitu obliczono na 0,0004% wag./stopień.

Na **Rysunku 48** przedstawiono obrazy SEM dla naturalnego klinoptylolitu i dla klinoptylolitu otrzymanego syntetycznie.

Klinoptylolit naturalny



Klinoptylolit syntetyczny

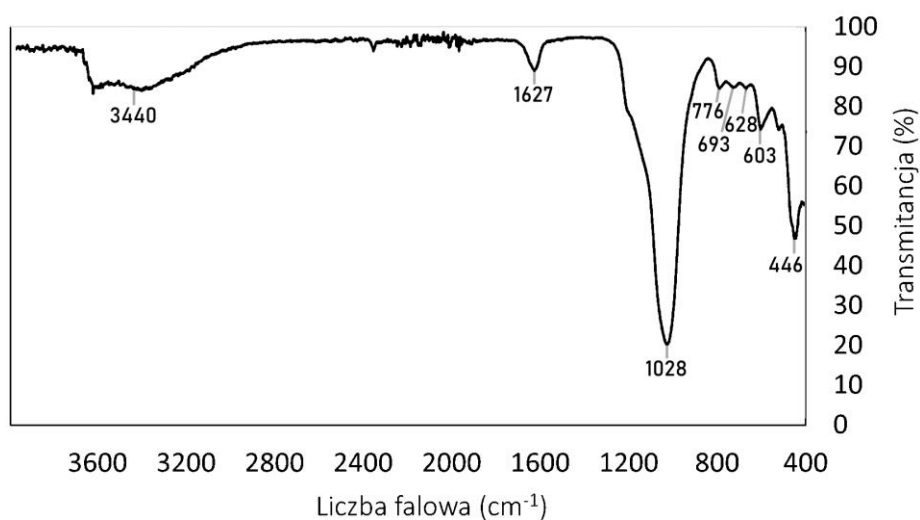


**Rysunek 48.** Obrazy SEM naturalnego klinoptylolitu oraz otrzymanego syntetycznie

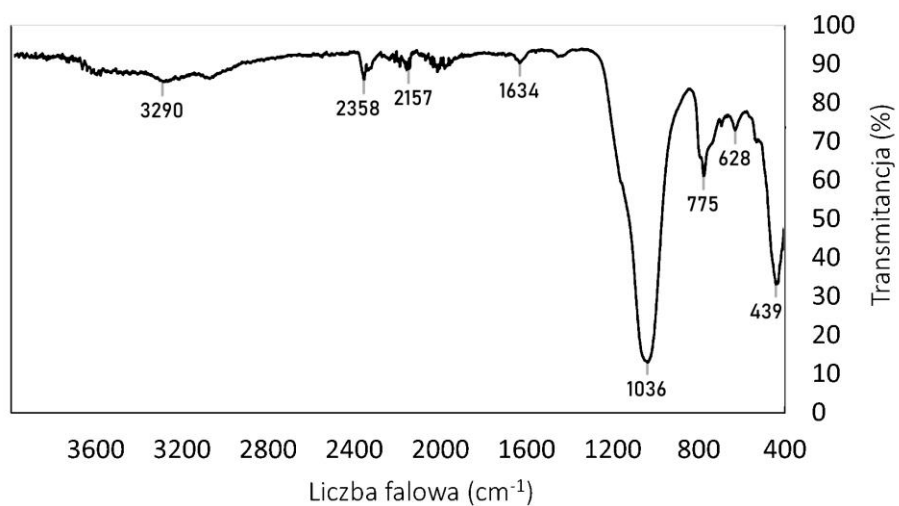
Z **Rysunku 48** wynika, że oba materiały są wysoce krystaliczne i znajdują się w nich kryształy przypominające płatki lub igły oraz niewielka ilość kryształów o innym kształcie. Obrazy te są zgodne z danymi literaturowymi [212].

Na **Rysunku 49** przedstawiono widma FTIR naturalnego i syntetycznego klinoptylolitu.

### Klinoptylolit naturalny



### Klinoptylolit syntetyczny



Rysunek 49. Widma FTIR naturalnego i syntetycznego klinoptylolitu

Na obu widmach obecna są pasma związane z drganiami wiązań Si-O-Si oraz Si-O-Al. Występują one w obszarach 1200–950  $\text{cm}^{-1}$  oraz 420–500  $\text{cm}^{-1}$ . W pierwszym obszarze 1200–950  $\text{cm}^{-1}$ , pojawia się najbardziej intensywne pasmo. Występuje ono we wszystkich zeolitach, ponieważ jest związane z drganiami wewnętrznymi tetraedru i jest przypisywane drganiom rozciągającym T-O (gdzie T jest atomem glinu lub krzemu w tetraedrze). Pasma 1028  $\text{cm}^{-1}$  i 1036  $\text{cm}^{-1}$  można przypisać asymetrycznym drganiom rozciągającym wiązań mostkowych Si-O(Si) i Si-O(Al). Pasma te są istotne dla oszacowania zawartości glinu w strukturze krystalicznej. Dokładna pozycja tego pasma zależy od stosunku Al/Si i określa liczbę atomów glinu na jednostkę SBU (z ang. Secondary Building Unit - wtórna jednostka strukturalna). Pasma przesuwają się w stronę niższych wartości liczby falowej wraz ze wzrostem liczby atomów Al w tetraedrach. Na przykład klinoptylolit, który posiada 6 atomów glinu na jednostkę SBU wykazuje pasmo przy około 1059  $\text{cm}^{-1}$ , podczas gdy heulandyt (9 atomów glinu na jednostkę SBU) wykazuje pasmo przy 1022  $\text{cm}^{-1}$ . Ponadto podstawienie jonów krzemu jonami glinu, powoduje zmniejszenie kąta T-O-T i w rezultacie pasmo przy liczbie falowej 1200–950  $\text{cm}^{-1}$  przesuwa się w kierunku niższych wartości ze względu na słabszy charakter wiązania Al-O i jego większą długość. Pasma 1627  $\text{cm}^{-1}$  i 1634  $\text{cm}^{-1}$  są wynikiem drgań wiązania Si-O. Pasma przy 776  $\text{cm}^{-1}$  i 775  $\text{cm}^{-1}$  przypisuje się niezwiązanej krzemionce w postaci  $\text{SiO}_2$ . Warto wspomnieć, że duża intensywność pasm charakterystycznych dla wiązań Si-O i O-Al sugeruje, że zeolit ma dużą powierzchnię właściwą. Z obecnością wody w strukturze zeolitu jest związane szerokie pasmo charakterystyczne dla wiązań pomiędzy wodorem i tlenem (O-H) przy częstotliwości około 3440  $\text{cm}^{-1}$ . Ponadto już wcześniej wspomniane pasma przy liczbach falowych 1627  $\text{cm}^{-1}$  i 1634  $\text{cm}^{-1}$  mogą być związane z obecnością cząsteczek wody związanych z Na i Ca w kanałach i klatkach struktury zeolitu [213].

#### 5.4. SPOSÓB PROWADZENIA PROCESU IZOMERYZACJI LIMONENU I S-KARWONU, IDENTYFIKACJA PRODUKTÓW IZOMERYZACJI METODĄ CHROMATOGRAFII GAZOWEJ I OBLICZANIE GŁÓWNYCH WIELKOŚCI OPISUJĄCYCH PROCES IZOMERYZACJI

Substraty i produkty izomeryzacji limonenu (limonen, terpinolen,  $\alpha$ -terpinen,  $\gamma$ -terpinen oraz p-cymen) oraz S-karwonu (S-karwon, karwakrol) oznaczono z wykorzystaniem chromatografii gazowej (GC) metodą wzorca zewnętrznego za pomocą aparatu FOCUS (Thermo Electron) wyposażonego w detektor płomieniowo-jonizacyjny FID oraz kolumnę kapilarną ZEBRONZB-WAXplus (0,32 mm x 30 m x 0,5  $\mu$ m), wypełnioną glikolem polietylenowym. Podczas analiz metodą GC, użyto następujących wzorców: limonen (97%, Sigma, Kawasaki, Japonia), terpinolen (>85%, Sigma Aldrich, USA),  $\alpha$ -terpinen (>85%, Aldrich, USA),  $\gamma$ -terpinen (>97%, Aldrich, USA), p-cymen (>99%, Aldrich, USA), S-karwon (>96%, Acros, Organics, New Jersey, USA) i karwakrol (90%, Avitale, Karczew).

Podczas prowadzenia badań z wykorzystaniem chromatografii gazowej 0,4  $\mu$ l próbki dozowano na kolumnę chromatograficzną z wykorzystaniem autosamplera. Parametry pracy chromatografu gazowego były następujące: ciśnienie helu 60 kPa, temperatura komory próbek 240 °C, temperatura detektora 250 °C, natomiast temperatura termostatu była podwyższana według następującego programu: izotermicznie 60 °C przez 2 minuty, wzrost temperatury 10 °C/min, izotermicznie 240 °C przez 4 minuty, chodzenie do 60 °C. Próbki do analiz chromatograficznych przygotowywano w ten sposób, że najpierw mieszaninę poreakcyjną odwirowywano, co pozwalało oddzielić katalizator od roztworu. Po odwirowaniu katalizatora, 0,25g roztworu poreakcyjnego rozpuszczano w 0,75 g acetonu. Analizy ilościowe wykonywano metodą wzorca zewnętrznego.

Po wykonaniu analiz ilościowych obliczano bilanse masowe dla wykonanych syntez, a także obliczono główne wielkości opisujące proces izomeryzacji limonenu i S-karwonu, takie jak: konwersja substratu (limonen lub S-karwonu) i wydajności produktów izomeryzacji limonenu (terpinolen,  $\alpha$ -terpinen,  $\gamma$ -terpinen oraz p-cymen) oraz S-karwonu (karwakrol).

Najkorzystniejsze parametry procesu zostały określone w takich warunkach temperatury, po takim czasie trwania reakcji i przy takiej zawartości katalizatora, przy której wydajności produktów były najwyższe.

## Wielkości charakteryzujące proces izomeryzacji limonenu i S-karwonu

Procesy izomeryzacji limonenu oraz S-karwonu scharakteryzowano za pomocą wydajności produktów oraz konwersji (stopnia przemiany) substratu (limonenu/S-karwonu). Podczas obliczeń korzystano z następujących wzorów:

$$W = \frac{n_{\text{produktu}}}{n_{\text{teoretyczne}}} \cdot 100\% = \frac{n_{\text{produktu}}}{n_{0 \text{ substratu}}} \cdot 100\%$$

$$K = \frac{n_{0 \text{ substratu}} - n_{\text{substratu}}}{n_{0 \text{ substratu}}} \cdot 100\%$$

gdzie:

$W$  - wydajność produktu,

$n_{\text{produktu}}$  - liczba moli produktu po czasie  $t$ ,

$n_{0 \text{ substratu}}$  - początkowa liczba moli substratu,

$K$  - konwersja (stopień przemiany) substratu,

$n_{\text{substratu}}$  - liczba moli substratu po czasie  $t$ .

## Izomeryzacja limonenu i S-karwonu

Izomeryzację limonenu oraz S-karwonu przeprowadzono z zastosowaniem katalizatorów tytanowo-silikatowych (Ti-MCM-41, Ti-SBA-15, Ti-SBA-16) oraz naturalnego klinoptylolitu. Dodatkowo przeprowadzono izomeryzację S-karwonu z zastosowaniem syntetycznie otrzymanego klinoptylolitu. W procesie izomeryzacji limonenu i S-karwonu badano wpływ takich parametrów, jak: czas prowadzenia procesu izomeryzacji, temperatura i zawartości katalizatora. Wartości badanych parametrów przedstawiono w **Tabeli 11**.

**Tabela 11.** Porównanie warunków prowadzenia izomeryzacji limonenu i S-karwonu.

Katalizator	Czas prowadzenia procesu	Zawartość katalizatora (% wag.)	Zakres badanych temperatur (°C) limonen	Zakres badanych temperatur (°C) S-karwon
Klinoptylolit naturalny	do 24 godzin	5,10 i 15	155-175	190-210
Klinoptylolit syntetyczny			150-170	200-220
Ti-SBA-15			140-160	190-210
Ti-SBA-16			150-170	190-210
Ti-MCM-41			150-170	210-230

Izomeryzację limonenu oraz S-karwonu prowadzono w szklanym reaktorze o pojemności 25 cm<sup>3</sup>. Reaktor został wyposażony w chłodnicę zwrotną oraz mieszadło magnetyczne z funkcją grzania. Do reaktora szklanego wprowadzono: 5,00 g limonenu (lub S-karwonu) oraz 0,25g, 0,5g lub 0,75g odpowiedniego katalizatora. Reaktor umieszczano w łapie, a następnie zanurzano w łaźni olejowej i rozpoczynano mieszanie (500 obr/min). Badania prowadzono w różnych temperaturach w zależności od użytego katalizatora (**Tabela 11**). Próbkę mieszaniny poreakcyjnej pobierano do analizy GC w odstępach czasu różnych dla różnych katalizatorów. W celu oddzielenia mieszaniny reakcyjnej od katalizatora całość odwirowywano. Surowcem w izomeryzacji limonenu był R-limonen (97%, Sigma, Kawasaki, Japonia), a surowcem w izomeryzacji S-karwonu był S-karwon (>96%, Acros Organics, USA).

## 5.5. IZOMERYZACJA LIMONENU

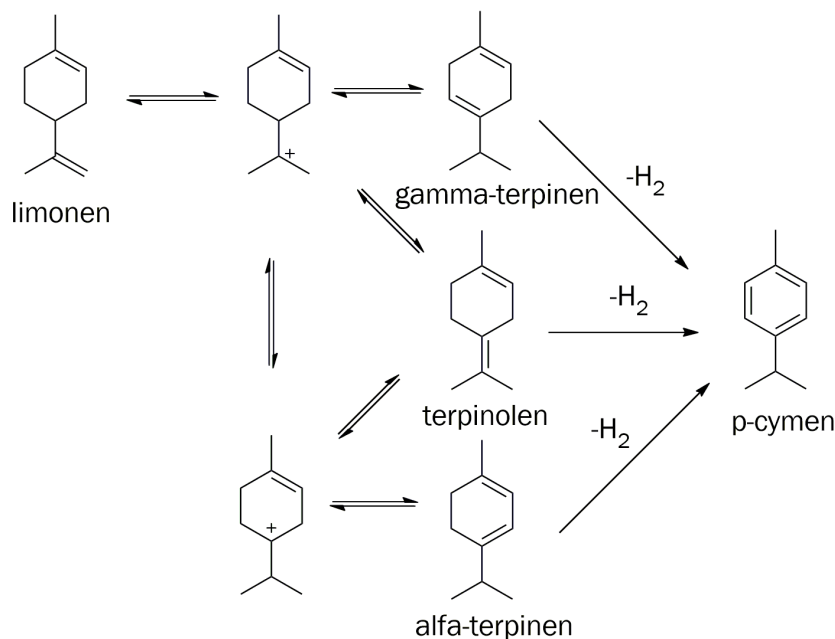
### 5.5.1. IZOMERYZACJA LIMONENU KATALIZOWANA Ti-MCM-41

#### Parametry izomeryzacji limonenu katalizowanej Ti-MCM-41

Izomeryzację limonenu badano w temperaturach: 150°C, 160°C i 170°C. Próbkę mieszaniny poreakcyjnej do analiz pobierano w następujących odstępach czasu: 30 min., 60 min., 90 min., 120 min, 180 min., 240 min., 1380 min. i 1440 min. Badane ilości katalizatora w mieszaninie reakcyjnej wynosiły: 5, 10 i 15% wag. Po izomeryzacji, w celu oddzielenia roztworu poreakcyjnego od katalizatora mieszaninę poreakcyjną odwirowano.

#### Wyniki izomeryzacji limonenu katalizowanej Ti-MCM-41

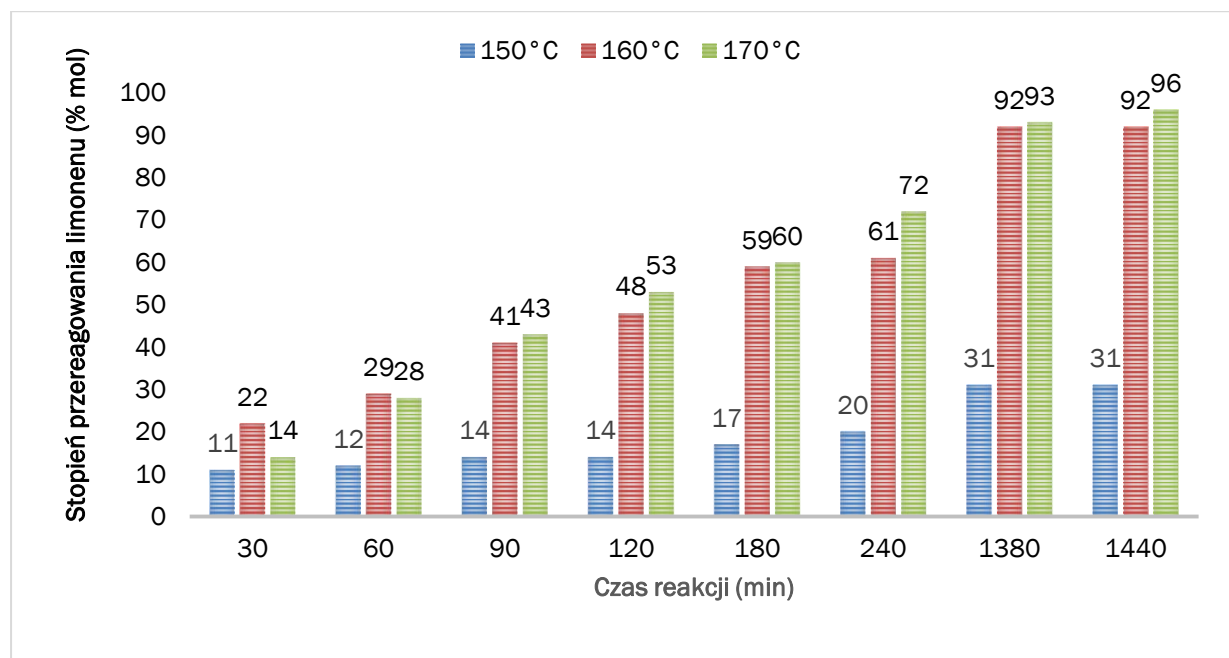
Przeprowadzone badania wykazały, że katalizator Ti-MCM-41 jest aktywnym katalizatorem izomeryzacji limonenu. W wyniku izomeryzacji tego związku można otrzymać następujące produkty:  $\alpha$ -terpinen,  $\gamma$ -terpinen, terpinolen i p-cymen. Przy czym głównym produktem izomeryzacji limonenu jest terpinolen. Natomiast p-cymen to produkt, który powstaje w wyniku dehydroaromatyzacji  $\alpha$ -terpinenu,  $\gamma$ -terpinenu oraz terpinolenu (**Rysunek 50**).



**Rysunek 50.** Mechanizm izomeryzacji limonenu na katalizatorze Ti-MCM-41.



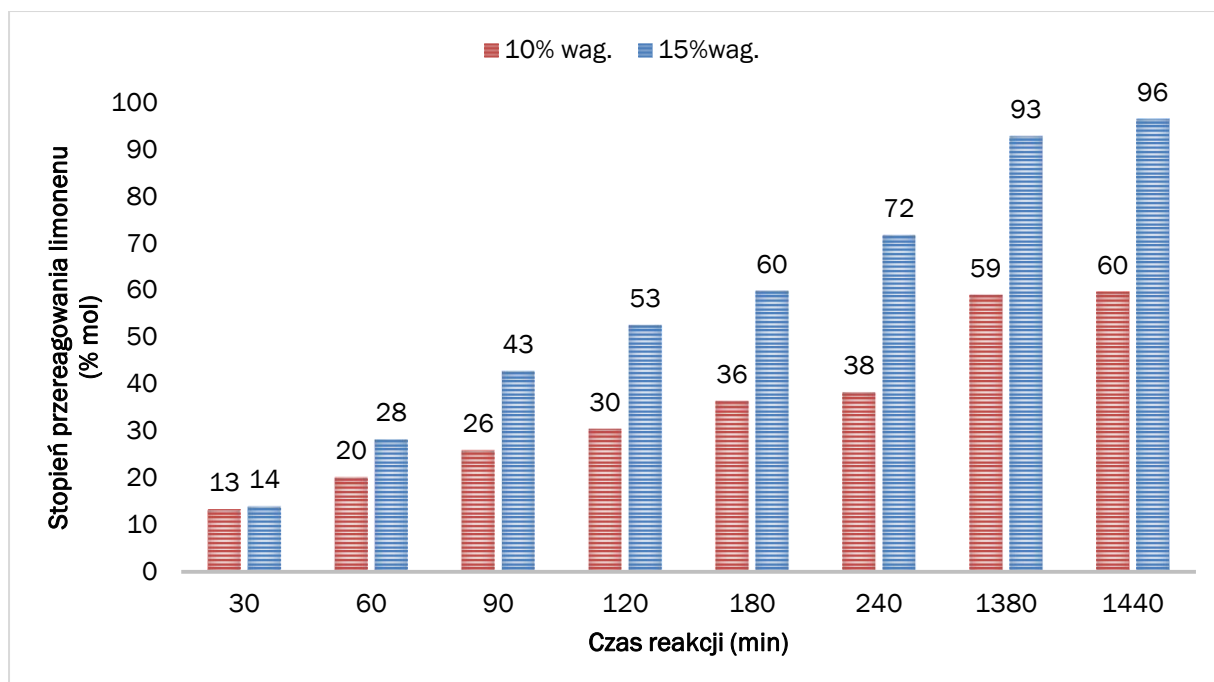
Badania pokazują, że im dłuższy czas prowadzenia reakcji z użyciem katalizatora Ti-MCM-41, tym większa ilość substratu (limonenu) przekształca się w produkty (rośnie konwersja limonenu), co prezentuje poniższy **Rysunek 51**.



**Rysunek 51.** Wpływ temperatury i czasu reakcji na stopień przereagowania limonenu przy zawartości katalizatora Ti-MCM-41 wynoszącej 15% wag.

Dla wyższych temperatur prowadzenia reakcji izomeryzacji (160°C i 170°C), stopień przereagowania limonenu był wyższy niż w temperaturze 150°C. Po 180 minutach prowadzenia reakcji stopień przereagowania limonenu dla temperatury 150°C wynosił zaledwie 17% mol. Zwiększenie temperatury o 10°C (do 160°C) powoduje ponad 3-krotny wzrost stopnia przereagowania limonenu (do 59% mol). Natomiast zwiększenie temperatury o kolejne 10°C już tylko nieznacznie wpływa na stopień przereagowania limonenu.

Ponadto stopień przereagowania limonenu wzrasta ze wzrostem zawartości w mieszaninie reakcyjnej użytego katalizatora, co prezentuje **Rysunek 52**.

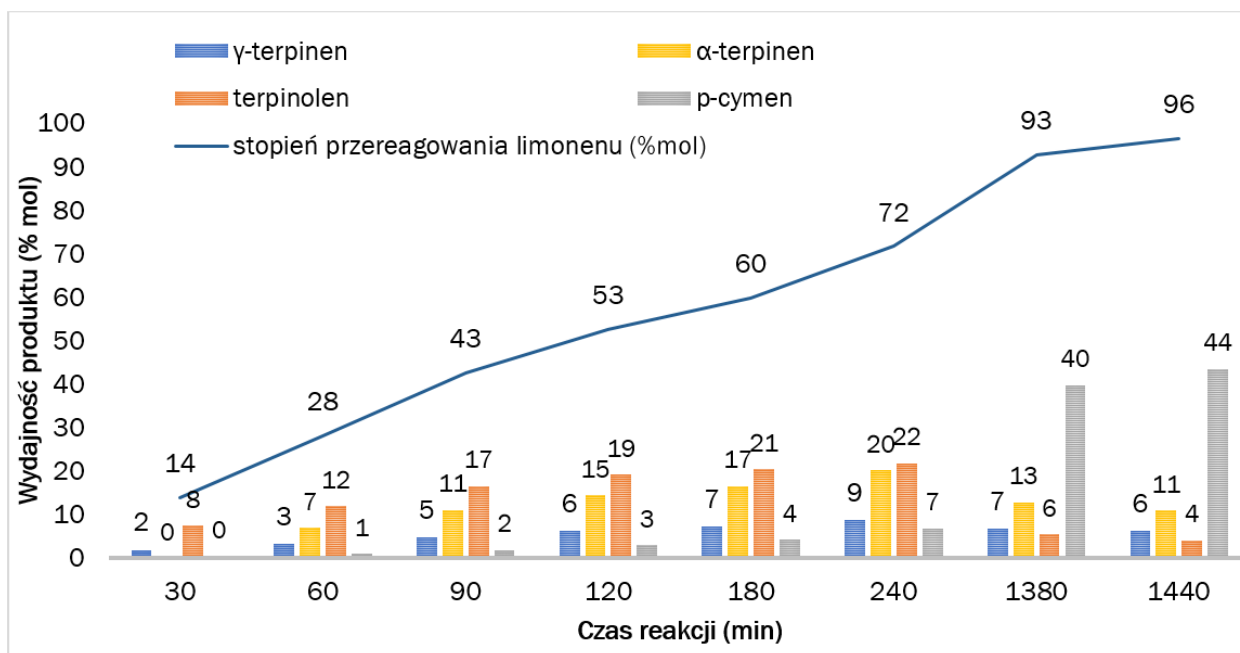


**Rysunek 52.** Wykres zależności stopnia przereagowania limonenu od czasu reakcji i zawartości katalizatora Ti-MCM-41 w temperaturze dla izomeryzacji prowadzonej w 170 °C.

Na **Rysunku 52** można zaobserwować, że w temperaturze 170 °C, im wyższa zawartość katalizatora tym wyższy stopień przereagowania limonenu. Natomiast przy zawartości katalizatora wynoszącej 5% wag. reakcja nie zachodzi dla żadnej z testowanych temperatur. Stopień przereagowania limonenu sięga 60% mol po 180 minutach prowadzenia procesu i przy zawartości katalizatora wynoszącej 15% wag. Natomiast przy zawartości katalizatora wynoszącej 10% wag. taki stopień przereagowania limonenu (60% mol) osiągnięto dopiero po 24 godzinach prowadzenia procesu. Powyższy rysunek pokazuje również, że stopień przereagowania limonenu na początku prowadzenia reakcji rośnie szybciej, ale w miarę upływu czasu stopień konwersji przyrasta w wolniejszym tempie. Po 24 godzinach prowadzenia procesu stopień przereagowania limonenu wynosił ponad 90% mol dla zawartości katalizatora wynoszącej 15% wag., natomiast przy zawartości katalizatora 10% wag. i dla tego samego czasu reakcji, stopień przereagowania limonenu wynosił jedynie 59% mol.

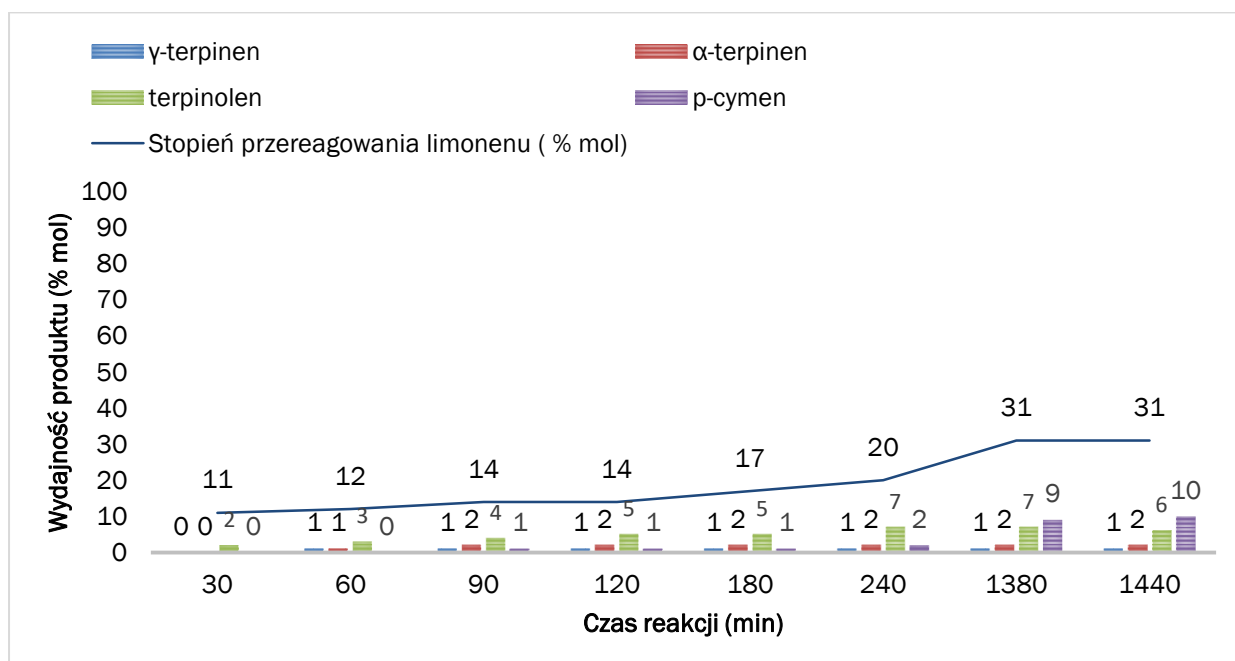
W procesie izomeryzacji limonenu z zastosowaniem katalizatora Ti-MCM-41 otrzymano 4 główne produkty: p-cymen, terpinolen,  $\alpha$ -terpinen oraz  $\gamma$ -terpinen. Na **Rysunku 53** przedstawiono wydajności tych produktów dla reakcji izomeryzacji prowadzonej z zastosowaniem katalizatora w ilości 15% wag. i w temperaturze 170 °C. Wydajność produktów zmieniała się w czasie prowadzenia reakcji. Wydajność terpinolenu,  $\alpha$ -

terpinenu oraz  $\gamma$ -terpinenu rosła w czasie prowadzenia procesu, a następnie malała. Natomiast wydajność p-cymenu rosła przez cały czas prowadzenia procesu i po 24 godzinach wynosiła aż 44% mol (przy stopniu przereagowania substratu wynoszącym 96% mol), podczas gdy wydajności pozostałych produktów (terpinolenu,  $\alpha$ -terpinenu oraz  $\gamma$ -terpinenu) były znacznie niższe (wynosiły one odpowiednio: 4% mol, 11% mol i 6% mol). Po 240 minutach prowadzenia procesu wydajności terpinolenu i  $\alpha$ -terpinenu były najwyższe i wynosiły 22% mol i 20% mol. Najwyższą wydajność  $\gamma$ -terpinenu uzyskano również po 240 minutach prowadzenia procesu, jednak wynosiła ona zaledwie 9% mol. Warto zauważyć, że wydajność tego produktu zmieniła się nieznacznie w czasie prowadzenia reakcji po osiągnięciu swojej maksymalnej wartości (9% mol) i wynosiła 6% mol po 24 godzinach prowadzenia procesu. W czasie, gdy rośnie wydajność p-cymenu, najbardziej obniża się wydajność terpinolenu, a nieco wolniej  $\alpha$ -terpinenu oraz  $\gamma$ -terpinenu. To sugeruje, że izomery limonenu są produktami pośrednimi w procesie otrzymywania p-cymenu z limonenu. Ponadto im krótszy czas prowadzenia procesu, tym stopień przereagowania i suma wydajności produktów są do siebie bardziej zbliżone. Po 240 minutach prowadzenia procesu suma wydajności produktów wynosi 58% mol (przy stopniu przereagowania limonenu 72% mol), natomiast po 24 godzinach 65% mol (przy stopniu przereagowania limonenu wynoszącym 96% mol). Wskazuje to na obecność większej ilości produktów ubocznych (stanowią je m.in. utlenione formy produktów, czy związki polimerowe), których ilość rośnie wraz z wydłużaniem czasu prowadzenia procesu.



**Rysunek 53.** Wykres zależności wydajności produktów od czasu prowadzenia izomeryzacji przy zawartości katalizatora Ti-MCM-41 wynoszącej 15% wag. i w temperaturze 170°C.

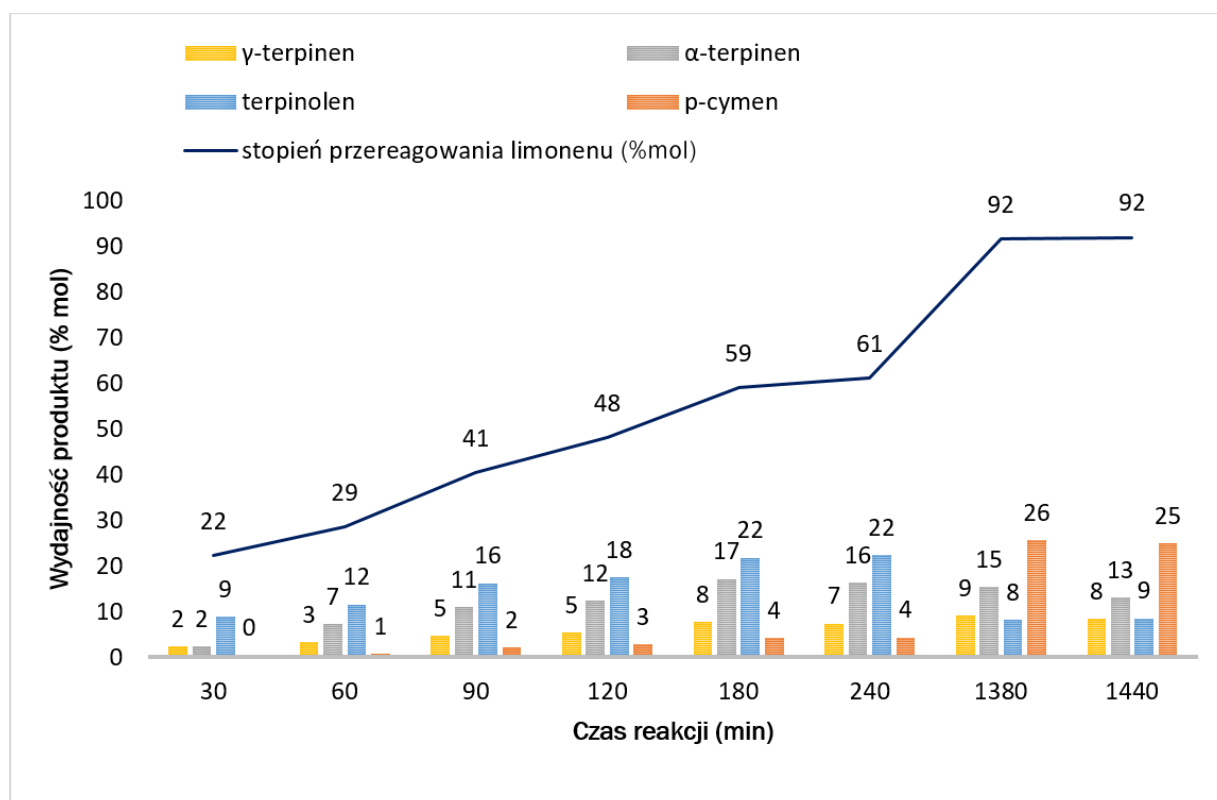
Obniżenie temperatury procesu do 150°C powoduje znaczące zmniejszenie stopnia przereagowania limonenu oraz wydajności poszczególnych produktów co pokazano na **Rysunku 54**.



**Rysunek 54.** Wykres zależności wydajności produktów od czasu reakcji przy zawartości katalizatora Ti-MCM-41 15% wag. i w temperaturze 150°C.

Najwyższą wydajność terpinolenu (7% mol) w reakcji prowadzonej 150°C i przy zawartości katalizatora Ti-MCM-41 wynoszącej 15% wag., uzyskano po 240 minutach prowadzenia procesu. Po takim samym czasie, ale w temperaturze 170°C i przy tej samej zawartości katalizatora (15% wag.), uzyskano ponad trzykrotnie wyższą wydajność terpinolenu (22% mol). Po 24 godzinach prowadzenia izomeryzacji w najwyższej badanej temperaturze i przy najwyższej zawartości katalizatora Ti-MCM-41, wydajność p-cymenu wynosiła 44% mol (przy stopniu przereagowania limonenu wynoszącym 96% mol). Natomiast w najniższej badanej temperaturze (150°C) wydajność tego związku po 24 godzinach prowadzenia procesu była ponad czterokrotnie niższa i wynosiła 10% mol (przy stopniu przereagowania limonenu wynoszącym 31% mol).

Chociaż stopień przereagowania limonenu był bardzo zbliżony w najwyższych badanych temperaturach procesu (160°C i 170°C) to wydajności produktów różniły się od siebie, co można zauważyć porównując **Rysunek 53** i **Rysunek 55**.



**Rysunek 55.** Wykres zależności wydajności produktów od czasu reakcji w temperaturze 160°C i przy zawartości katalizatora Ti-MCM-41 wynoszącej 15% wag.

Zastosowanie niższej o 10 °C temperatury prowadzenia reakcji (160 °C), przy tej samej zawartości katalizatora (15% wag.), umożliwia uzyskanie zbliżonych wydajności produktów izomeryzacji limonenu. Wydajności poszczególnych produktów po 180 minutach prowadzenia procesu w temperaturze 160 °C wynoszą odpowiednio: terpinolen 22% mol,  $\alpha$ -terpinen 17% mol oraz  $\gamma$ -terpinenu 8% mol. W wyższej temperaturze (170 °C) wydajności produktów izomeryzacji po tym samym czasie prowadzenia procesu (180 minut) przyjmują następujące wartości: terpinolen 21% mol,  $\alpha$ -terpinen 17% mol oraz  $\gamma$ -terpinen 7% mol. Inaczej zmiany wydajności wyglądają w przypadku produktu dehydroaromatyzacji, czyli p-cymenu. Wydajność tego produktu po 24 godzinach prowadzenia procesu wynosi 44% mol dla procesu prowadzonego w 170 °C oraz 25% mol dla procesu prowadzonego w 160 °C i przy tej samej zawartości katalizatora, wynoszącej 15% wag.

Na podstawie przedstawionych wyników można stwierdzić, że w zależności od tego, czy pożądanymi produktami są izomery limonenu ( $\gamma$ -terpinen,  $\alpha$ -terpinen oraz terpinolen), czy produkt ich dehydroaromatyzacji (p-cymen), można skracać lub wydłużać czas prowadzenia procesu katalizowanego przez Ti-MCM-41. Najkorzystniejszymi parametrami prowadzenia izomeryzacji z zastosowaniem tego katalizatora, której produktami są izomery limonenu (terpinolen,  $\alpha$ -terpinen oraz  $\gamma$ -terpinen), są: ilość katalizatora 15% wag. i temperatura 160 °C. Takie warunki wymagają dostarczenia mniejszej ilości energii, niż w przypadku reakcji prowadzonej w temperaturze 170 °C oraz umożliwiają uzyskanie znaczących wydajności produktów już po 180 minutach prowadzenia procesu. W przypadku, gdy pożądanym produktem jest p-cymen, najkorzystniejszymi parametrami izomeryzacji są: temperatura 170 °C i zawartość katalizatora 15% wag. oraz wydłużenie czasu reakcji do 24 godzin. Należy również zwrócić uwagę na fakt, że dłuższy czas prowadzenia procesu sprzyja otrzymywaniu większych ilości innych produktów reakcji (niewielkich ilości  $\alpha$ -pinenu) oraz mniej pożądaných produktów, stanowiących zanieczyszczenia (utlenione produkty, czy związki polimerowe) [214].

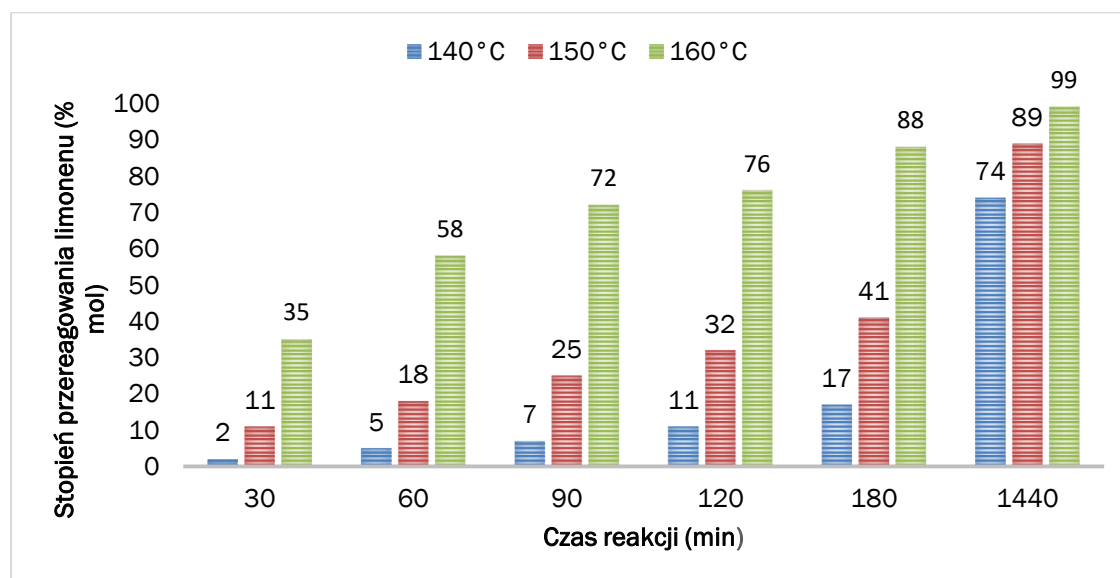
## 5.5.2. IZOMERYZACJA LIMONENU KATALIZOWANA Ti-SBA-15

### Parametry izomeryzacji limonenu katalizowanej Ti-SBA-15

Izomeryzację limonenu katalizowaną Ti-SBA-15 badano w temperaturach 140°C, 150°C lub 160°C. Próbkę mieszaniny poreakcyjnej do analiz pobierano w następujących odstępach czasu: 30 min., 60 min., 90 min., 120 min., 180 min. i 1440 min. W celu oddzielenia roztworu reakcyjnego od katalizatora, mieszaninę poreakcyjną poddawano odwirowaniu.

### Wyniki izomeryzacji limonenu katalizowanej Ti-SBA-15

Przeprowadzone badania pozwoliły na otrzymanie:  $\alpha$ -terpinenu,  $\gamma$ -terpinenu, terpinolenu oraz p-cymenu w izomeryzacji limonenu katalizowanej Ti-SBA-15. Zbadano wpływ następujących parametrów: temperatury, czasu reakcji i zawartości katalizatora. Reakcja nie zachodziła dla najniższej zawartości katalizatora (5% wag.) w temperaturach 140°C i 150°C, dlatego też na poniższych wykresach nie umieszczono wyników dla tych warunków. **Rysunek 56** przedstawia wykres zależności stopnia przereagowania limonenu od czasu prowadzenia procesu w zależności od temperatury i przy zawartości katalizatora Ti-SBA-15 wynoszącej 15% wag.

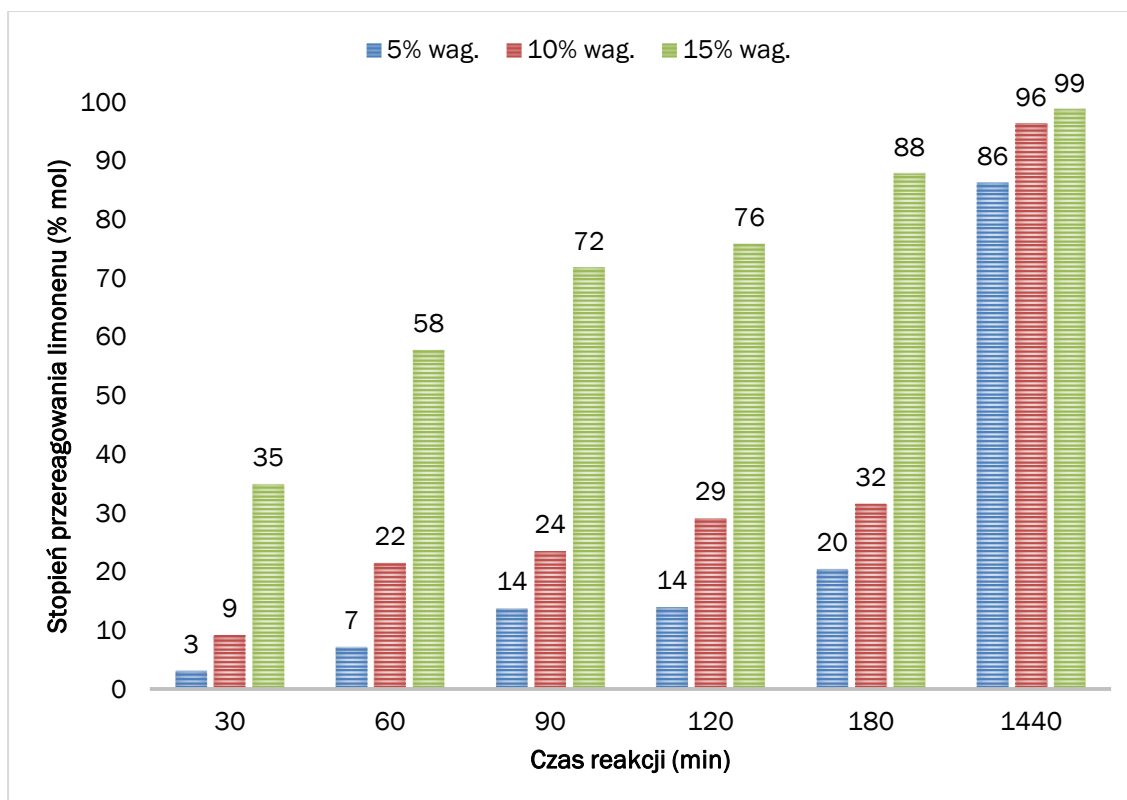


**Rysunek 56.** Wykres zależności stopnia przereagowania limonenu od czasu prowadzenia procesu i temperatury, przy zawartości katalizatora Ti-SBA-15 wynoszącej 15% wag.

Z powyżej przedstawionego rysunku wynika, że wraz ze wzrostem temperatury prowadzenia procesu, rośnie stopień przereagowania limonenu. Po 90 minutach prowadzenia procesu stopień przereagowania limonenu wynosi 7% mol dla najniższej badanej temperatury (140 °C), podczas gdy po tym samym czasie reakcji, ale w wyższej o 10 °C temperaturze, stopień przereagowania limonenu jest ponad trzykrotnie wyższy (25% mol) i ponad dziesięciokrotnie wyższy w temperaturze 160 °C. Im dłuższy czas reakcji, tym różnice w wartościach stopnia przereagowania limonenu dla badanych temperatur są mniejsze. Warto zauważyć, że stopień przereagowania limonenu w temperaturze 160 °C już po 180 minutach prowadzenia procesu osiągnął wysoką wartość (88% mol). W tym samym czasie w niższej temperaturze wynoszącej 150 °C, wartość stopnia przereagowania limonenu była ponad połowę niższa i wynosiła 41% mol. Natomiast w najniższej temperaturze (140 °C) wartość stopnia przereagowania limonenu wynosiła już tylko 17% mol. Po 24 godzinach prowadzenia procesu limonen przereagował prawie całkowicie w najwyższej badanej temperaturze (160 °C).

Wyniki przedstawione na **Rysunku 57** pokazują, że wzrost ilości katalizatora, a jednocześnie wzrost liczby centrów aktywnych związanych z obecnością Ti, spowodował wzrost stopnia przereagowania limonenu - więcej cząsteczek limonenu ulega przemianom na większej ilości centrów aktywnych. Jednocześnie duże pory katalizatora Ti-SBA-15 ułatwiają dostęp cząsteczkom związków organicznych do aktywnych centrów Ti, a ponadto wzrost temperatury przyspiesza dyfuzję tych cząsteczek do porów.



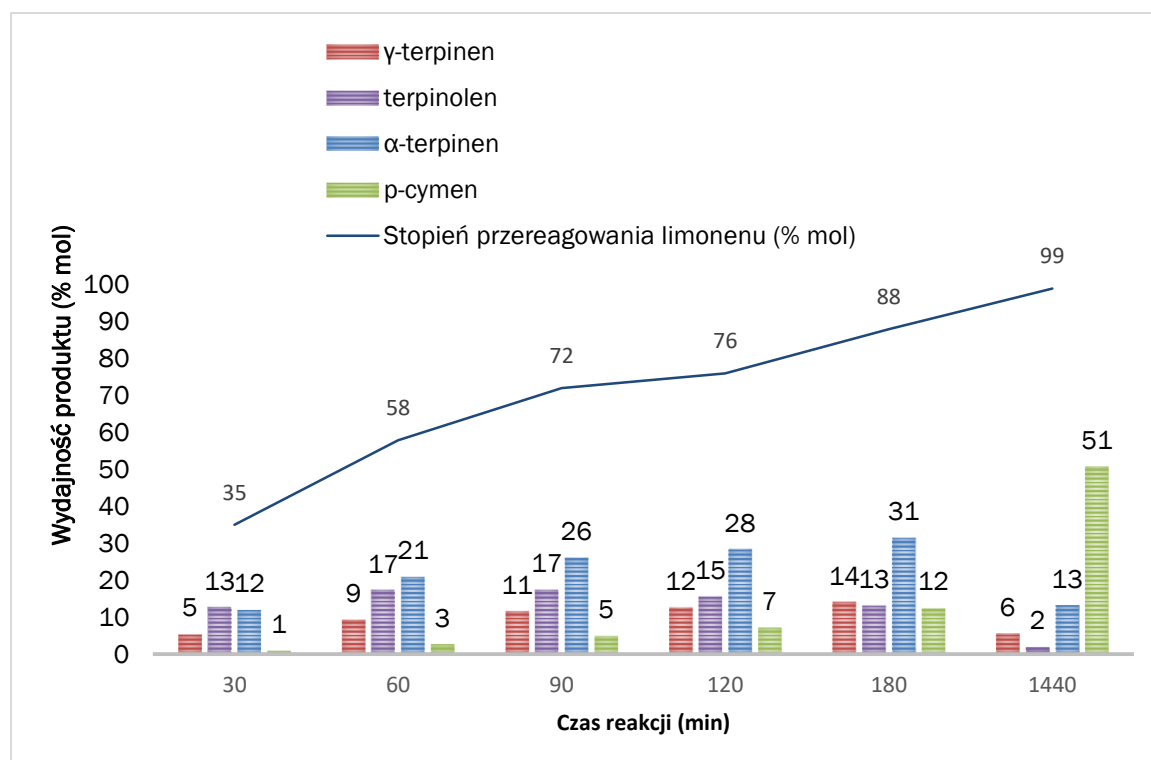


**Rysunek 57.** Wykres zależności stopnia przereagowania limonenu od czasu reakcji i zawartości katalizatora Ti-SBA-15 dla badań prowadzonych w temperaturze 160 °C

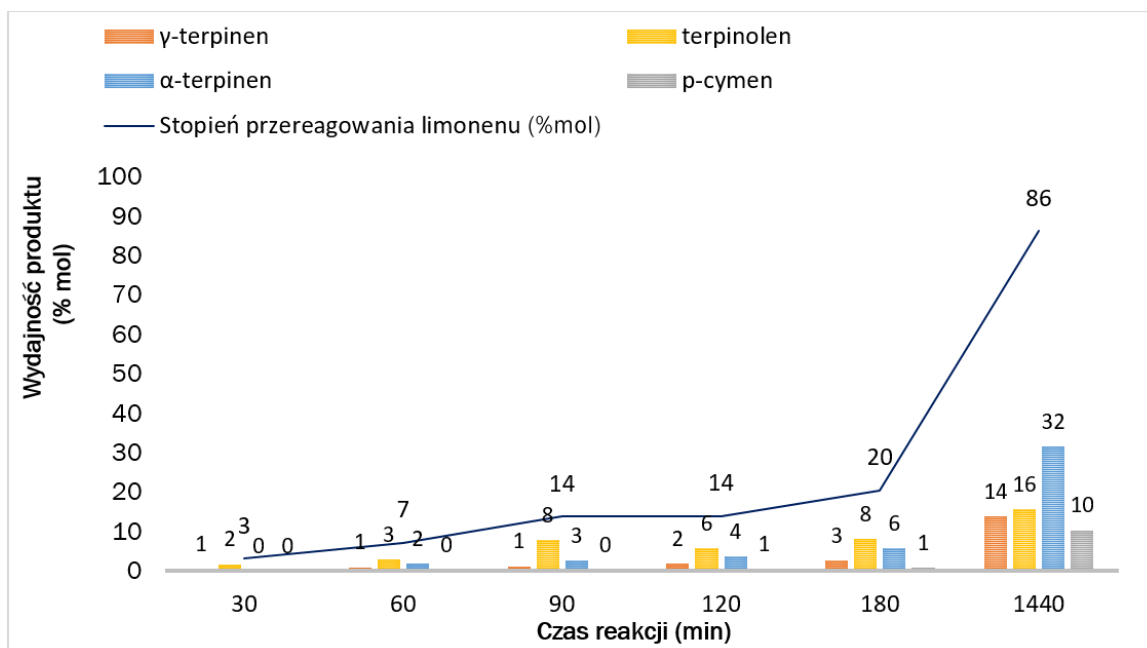
Wzrost ilości katalizatora w mieszaninie reakcyjnej spowodował wzrost wydajności  $\alpha$ -terpinenu,  $\gamma$ -terpinenu i terpinolenu oraz szybszą przemianę tych izomerów limonenu w p-cymen (**Rysunek 58** i **Rysunek 59**). Pozwala to przypuszczać, że reakcja ta przebiega zgodnie z mechanizmem przedstawionym we wcześniejszej części pracy, który zakłada, że w pierwszej kolejności otrzymuje się izomery limonenu ( $\alpha$ -terpinen,  $\gamma$ -terpinen i terpinolen), a w drugiej kolejności p-cymen w reakcji następczej, w której substratami są izomery limonenu. Zmniejszenie wydajności produktów izomeryzacji przy jednoczesnym zwiększeniu wydajności p-cymenu można przypisać temu, że produkty izomeryzacji pozostają w porach katalizatora, dzięki czemu mają łatwy dostęp do centrów aktywnych katalizatora Ti-SBA-15 i ulegają dalszej przemianie, blokując jednocześnie dostęp cząsteczkom limonenu do centrów aktywnych.

Warto zauważyć, że głównym produktem dehydroaromatyzacji jest p-cymen, jednakże głównym produktem izomeryzacji limonenu katalizowanej Ti-SBA-15 jest  $\alpha$ -terpinen (**Rysunek 58**), a nie terpinolen (**Rysunek 55**), tak jak w przypadku reakcji katalizowanej Ti-MCM-41.

Po 24 godzinach prowadzenia procesu w temperaturze 160°C i przy zawartości katalizatora wynoszącej 15% wag., głównym produktem reakcji jest p-cymen, którego wydajność wynosi 51% mol. Dla tego samego czasu reakcji (24 godziny) i w tej samej temperaturze prowadzenia reakcji (160°C) lecz przy niższej zawartości katalizatora (5% wag.), wydajność p-cymenu osiąga wartość pięciokrotnie niższą (10% mol). Warto zauważyć, że wydajność  $\alpha$ -terpinenu po 24 godzinach prowadzenia procesu i przy zawartości katalizatora wynoszącej 5% wag., osiągnęła wartość 32% mol, przy stopniu przereagowania limonenu wynoszącym 86% mol. Przy wyższej zawartości katalizatora taką wydajność  $\alpha$ -terpinenu uzyskano już po 180 minutach prowadzenia procesu (31% mol), przy stopniu przereagowania limonenu wynoszącym 88% mol. Najwyższą wydajność terpinolenu (17% mol) uzyskano już po 60 minutach prowadzenia reakcji w 160°C i przy zawartości katalizatora wynoszącej 15% wag. Dłuższy czas prowadzenie procesu prowadzi do zmniejszenia wydajności tego produktu. Natomiast najwyższą wydajność  $\gamma$ -terpinenu (31% mol) uzyskano po 180 minutach prowadzenia procesu przy tej samej zawartości katalizatora - 15% wag. i w tej samej temperaturze (160°C).



**Rysunek 58.** Wykres zależności wydajności produktów od czasu dla izomeryzacji prowadzonej przy zawartości katalizatora Ti-SBA-15 wynoszącej 15% wag. i w temperaturze 160°C

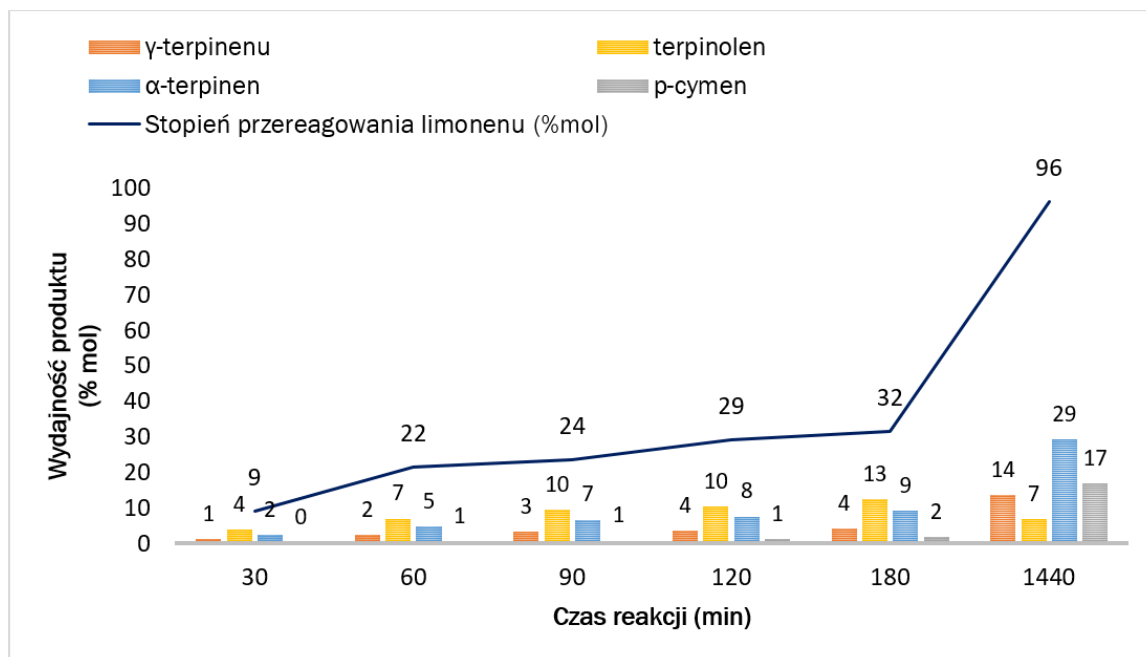


**Rysunek 59.** Wykres zależności wydajności produktów od czasu dla izomeryzacji prowadzonej przy zawartości katalizatora Ti-SBA-15 wynoszącej 5% wag. i w temperaturze 160°C

Warto zauważyć, że im dłuższy czas prowadzenia procesu, tym różnica między stopniem przereagowania limonenu i sumą wydajności produktów zwiększa się. Wskazuje to na większą wydajność produktów ubocznych. Efekt ten jest szczególnie widoczny przy większej zawartości katalizatora (15% wag.), gdzie różnica pomiędzy stopniem przereagowania limonenu, a sumą wydajności produktów jest znacznie większa podczas całego czasu prowadzenia reakcji niż w przypadku niższej zawartości katalizatora (5% wag.). Stąd wniosek, że zastosowanie niewielkiej ilości katalizatora (5% wag.) ma korzystny wpływ na zmniejszenie ilości powstających produktów ubocznych, jednocześnie uzyskanie wysokich wydajności pożądaných produktów wymaga dłuższego czasu prowadzenia reakcji. Po 24 godzinach prowadzenia procesu i przy zawartości katalizatora wynoszącej 5% wag. (**Rysunek 58**), uzyskano zbliżone wydajności produktów i podobny co do wartości stopień przereagowania limonenu jak po 180 minutach prowadzenia procesu i przy trzykrotnie wyższej zawartości katalizatora (15% wag.) (**Rysunek 59**).

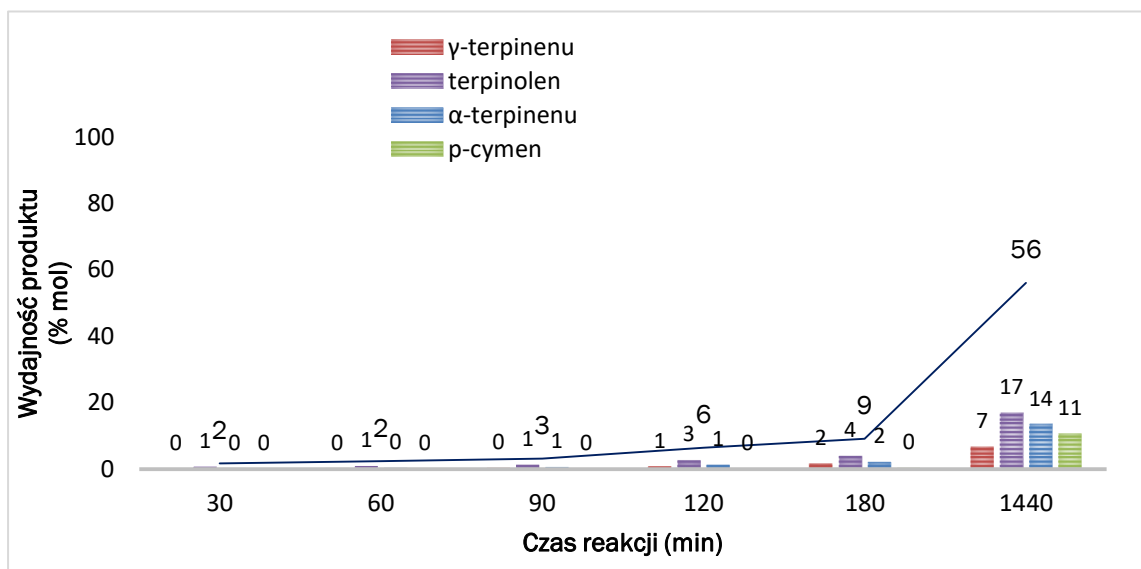
Zwiększenie ilości katalizatora z 5% wag. do 10% wag., spowodowało wzrost stopnia przereagowania limonenu w badanym zakresie czasów reakcji. Po 24 godzinach prowadzenia procesu, limonen przereagował niemal całkowicie (konwersja limonenu 96% mol) (**Rysunek 60**). Jednakże wartości wydajności produktów po tym czasie są

zbliżone do tych, które uzyskano w tej samej temperaturze procesu (160°C) przy niższej zawartości katalizatora (10% wag.) i do tych, które uzyskano przy wyższej zawartości katalizatora (15% wag.), ale w krótszym czasie (180 min) (**Rysunek 58**).



**Rysunek 60.** Wykres zależności wydajności produktów od czasu w reakcji izomeryzacji limonenu katalizowanej Ti-SBA-15 (10% wag.) i prowadzonej w temperaturze 160°C

W najniższej badanej temperaturze (140°C) i przy najniższej zawartości katalizatora, w której reakcja zachodzi (10% wag.), stopień przereagowania limonenu osiągnął wartość 56% mol po 24 godzinach prowadzenia procesu (**Rysunek 61**). Po tym czasie uzyskano najwyższe wydajności wszystkich produktów: terpinolenu, α-terpinenu, p-cymenu oraz γ-terpinenu, które wynosiły odpowiednio: 17% mol, 14% mol, 11% mol oraz 7% mol.



**Rysunek 61.** Wykres zależności wydajności produktów od czasu izomeryzacji limonenu katalizowanej Ti-SBA-15 (10% wag.) i prowadzonej w temperaturze 140°C.

Zbliżony stopień przereagowania limonenu (58% mol) w temperaturze 160°C, przy zawartości katalizatora wynoszącej 15% wag., uzyskano już po 60 minutach prowadzenia procesu. Otrzymane produkty: terpinolen, α-terpinen, p-cymen oraz γ-terpinen osiągnęły w tych warunkach następujące wydajności: 17% mol, 21% mol, 3% mol i 9% mol (**Rysunek 58**). Warto zwrócić uwagę na to, że wydajności terpinolenu są jednakowe, a γ-terpinenu różnią się nieznacznie w porównywanych warunkach.

Najkorzystniejszymi warunkami prowadzenia procesu izomeryzacji limonenu katalizowanej Ti-SBA-15 jest temperatura reakcji wynosząca 160°C oraz zawartość katalizatora wynosząca 15% wag., co prowadzi do uzyskania najwyższych wydajności produktów w najkrótszym czasie. Czas prowadzenia procesu jest uzależniony od tego, jako produkt chcemy otrzymać. Najbardziej korzystne jest prowadzenie reakcji przez 180 minut, gdy chcemy uzyskać α-terpinen z wysoką wydajnością. Natomiast, jeśli celem jest uzyskanie p-cymenu z wysoką wydajnością, reakcję należy prowadzić dłużej (24 godziny).

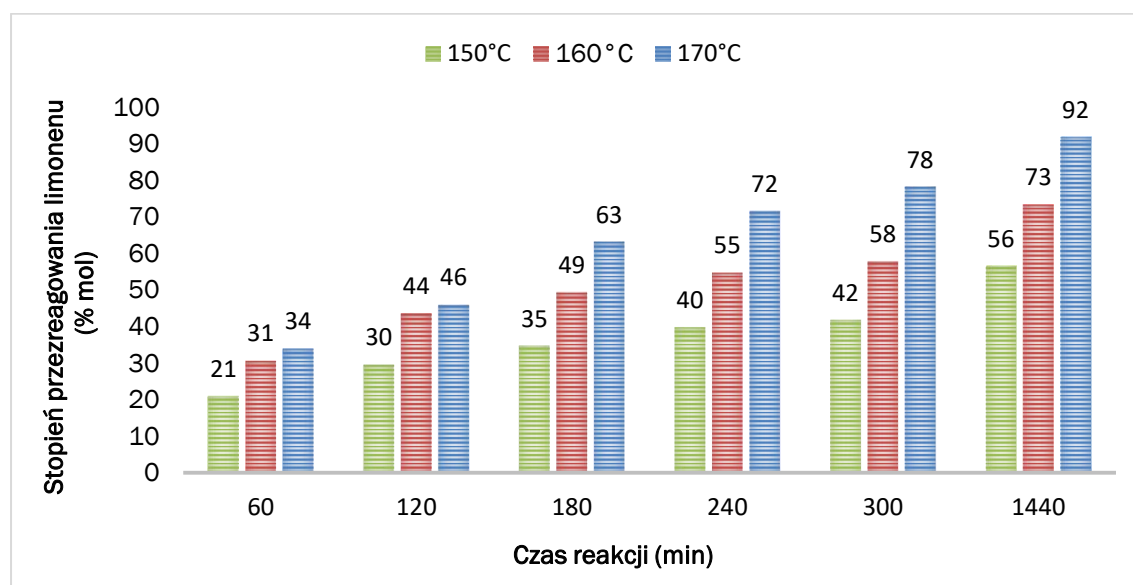
### 5.5.3. IZOMERYZACJA LIMONENU KATALIZOWANA Ti-SBA-16

#### Parametry izomeryzacji limonenu katalizowanej Ti-SBA-16

Izomeryzację limonenu katalizowaną Ti-SBA-16 badano w temperaturach 150 °C, 160 °C lub 170 °C. Próbkę mieszaniny poreakcyjnej do analiz pobierano w następujących odstępach czasu: 60 min., 120 min., 180 min., 240 min., 300 min i 1440 min. W celu oddzielenia roztworu reakcyjnego od katalizatora całość odwirowano.

#### Wyniki izomeryzacji limonenu katalizowanej Ti-SBA-16

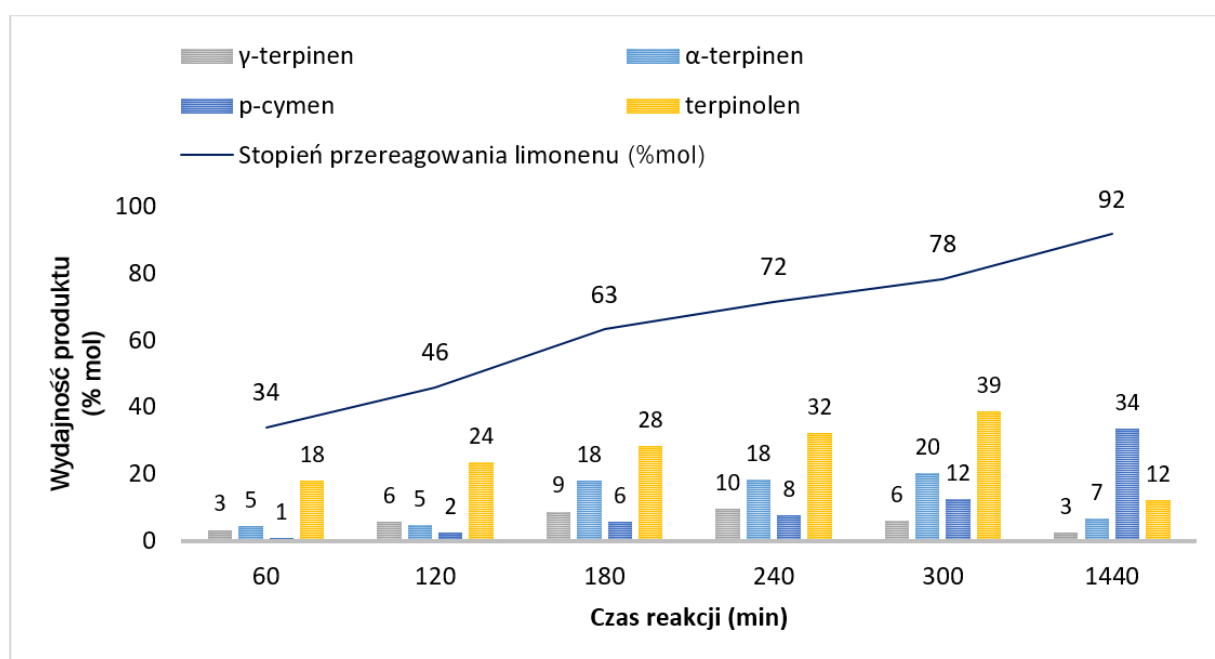
Tak jak w przypadku izomeryzacji limonenu katalizowanej materiałami mezoporowatymi Ti-MCM-41 oraz Ti-SBA-15, w reakcji katalizowanej Ti-SBA-16 stopień przereagowania limonenu rośnie wraz ze wzrostem temperatury prowadzenia procesu oraz wraz ze wzrostem ilości stosowanego katalizatora, co przedstawia **Rysunek 62**.



**Rysunek 62.** Wykres zależności stopnia przereagowania limonenu od czasu prowadzenia izomeryzacji katalizowanej Ti-SBA-16 oraz temperatury przy zawartości katalizatora wynoszącej 15% wag.

Wysoką wartość stopnia przereagowania limonenu (92% mol) uzyskano w najwyższej temperaturze (170 °C). Po tym samym czasie prowadzenia reakcji, ale w niższej o 10 °C temperaturze stopień przereagowania limonenu osiągnął wartość 73% mol, natomiast w temperaturze 150 °C wyniósł zaledwie 56% mol. W najwyższej badanej temperaturze (170 °C) i przy najwyższej zawartości katalizatora (15% wag.) uzyskano najwyższą wydajność produktów w testowanym zakresie czasów reakcji (**Rysunek 63**,

**Rysunek 64, Rysunek 65).** Produktem, który otrzymano z najwyższą wydajnością z zastosowaniem katalizatora Ti-SBA-16 okazał się terpinolen. Najwyższą wydajność tego produktu uzyskano po 300 minutach prowadzenia procesu (39% mol przy stopniu przereagowania limonenu wynoszącym 78% mol) i przy zawartości katalizatora wynoszącej 15% wag. (**Rysunek 63**). W każdej z badanych temperatur (150 °C, 160 °C, 170 °C) po 300 minutach prowadzenia procesu wydajności: terpinolenu,  $\alpha$ -terpinenu oraz  $\gamma$ -terpinenu były najwyższe, co przedstawiają: **Rysunek 63, Rysunek 64 i Rysunek 65**.

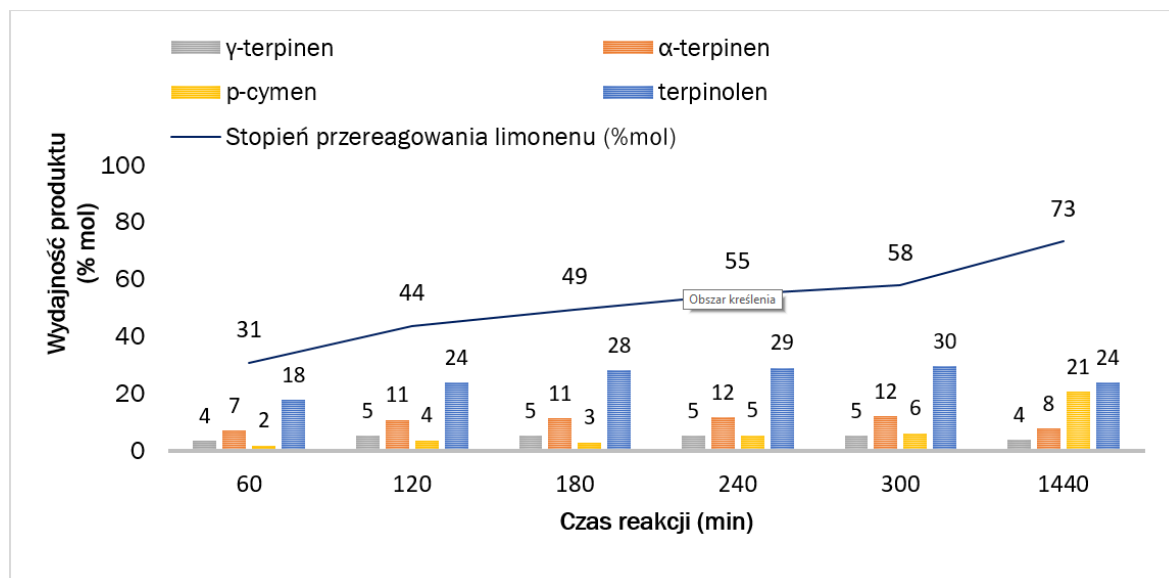


**Rysunek 63.** Wykres zależności wydajności produktów od czasu prowadzenia izomeryzacji katalizowanej Ti-SBA-16, badania prowadzono przy zawartości katalizatora wynoszącej 15% wag. i w temperaturze 170 °C

Po 300 minutach prowadzenia izomeryzacji w temperaturze 170 °C uzyskano znaczącą wydajność  $\alpha$ -terpinenu (20% mol). W niższych temperaturach prowadzenia reakcji (160 °C i 150 °C), wydajność tego związku była niższa i osiągnęła wartości odpowiednio: 12% mol oraz 7% mol (**Rysunek 64 i Rysunek 65**)

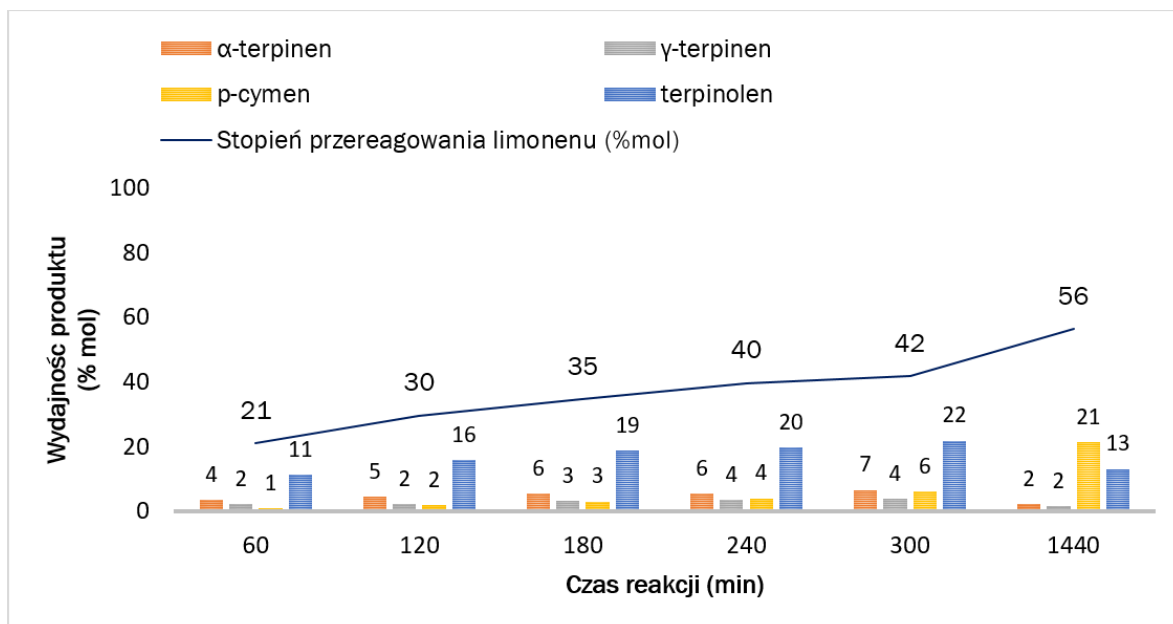
Wydłużenie czasu prowadzenia procesu do 24 godzin (1440 minut) powoduje znaczące obniżenie wydajności terpinolenu,  $\alpha$ -terpinenu oraz  $\gamma$ -terpinenu i jednocześnie wzrost wydajności p-cymenu. Najwyższą wydajność p-cymenu uzyskano po 24 godzinach prowadzenia procesu w najwyższej badanej temperaturze i przy

zawartości katalizatora wynoszącej 15% wag. (34% mol) (**Rysunek 63**). Warto zauważyć, że przy tej samej zawartości katalizatora (15% wag.) w temperaturze 160°C po 24 godzinach prowadzenia procesu, wydajności terpinolenu i p-cymenu są zbliżone i wynoszą odpowiednio: 24% mol i 21% mol, przy stopniu przereagowania limonenu wynoszącym 73% mol (**Rysunek 64**).



**Rysunek 64.** Wykres zależności wydajności produktów od czasu prowadzenia izomeryzacji katalizowanej Ti-SBA-16, badania prowadzono przy zawartości katalizatora wynoszącej 15% wag. i w temperaturze 160°C





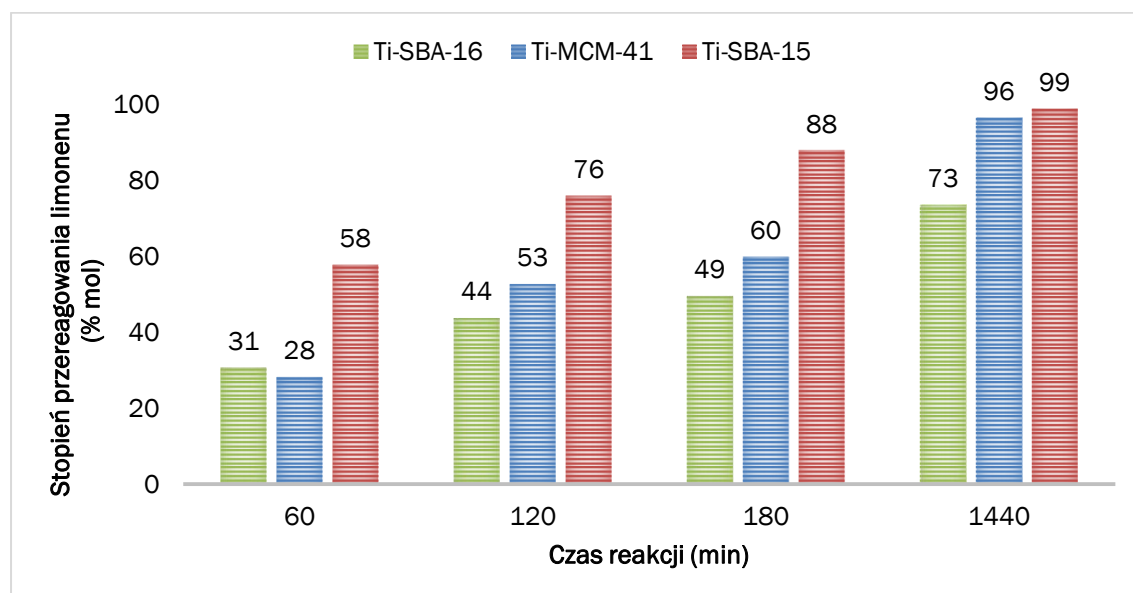
**Rysunek 65.** Wykres zależności wydajności produktów od czasu prowadzenia izomeryzacji katalizowanej Ti-SBA-16, badania prowadzono przy zawartości katalizatora wynoszącej 15% wag. i w temperaturze 150 °C.

W izomeryzacji prowadzonej w temperaturze 150 °C i przy zawartości katalizatora wynoszącej 15% wag., wydajność p-cymenu osiąga wartość również 21% mol po 24 godzinach prowadzenia procesu (tak jak w temperaturze 160 °C), jednakże wydajność terpinolenu osiąga po tym czasie wartość jedynie 13% mol. Wydajność produktów w najniższych, badanych temperaturach (150 °C i 160 °C) zmienia się nieznacznie dla czasów między 180 a 300 minut (**Rysunek 64** i **Rysunek 65**). Warto zauważyć, że suma wydajności produktów po 300 minutach i po 24 godzinach prowadzenia procesu jest bardzo zbliżona, podczas gdy stopień przereagowania limonenu znacząco rośnie we wszystkich badanych temperaturach, co wskazuje na znaczący wzrost ilości produktów ubocznych powstających w badanym procesie po tym czasie. Co sugeruje, że skrócenie czasu prowadzenia procesu jest korzystne ze względu na uzyskanie wysokiej wydajności terpinolenu, przy stosunkowo niskiej zawartości produktów ubocznych. Natomiast jeśli pożądanym produktem jest p-cymen to istotne jest, aby reakcja była prowadzona w wysokiej temperaturze (170 °C), w dłuższym czasie (24 godziny) i przy wysokiej zawartości katalizatora (15% wag.). Jednakże jest to powiązane ze stosunkową wysoką zawartością produktów ubocznych.

## Porównanie aktywności katalizatorów tytanowo-silikatowych stosowanych w izomeryzacji limonenu

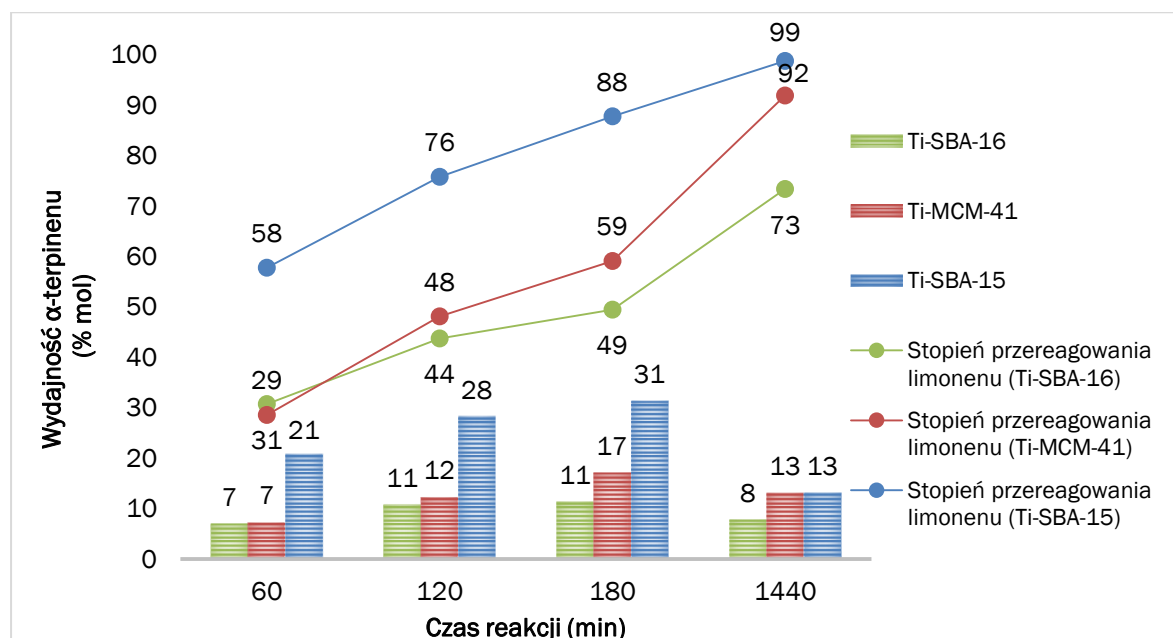
W badaniach nad izomeryzacją limonenu zbadano wpływ: czasu reakcji, temperatury i zawartości katalizatora tytanowo-silikatowego: Ti-MCM-41, Ti-SBA-15 lub Ti-SBA-16. W badaniach dla różnych katalizatorów zastosowano różne wartości takich parametrów, jak: czas reakcji i temperatura, natomiast zawartości katalizatora były jednakowe dla wszystkich katalizatorów tytanowo-silikatowych (5% wag., 10% wag. i 15% wag.). Jednakże możliwe jest porównanie wszystkich katalizatorów tytanowo-silikatowych we wspólnej temperaturze (tzn. w temperaturze 160 °C) w zależności od zawartości katalizatora (5% wag., 10% wag. i 15% wag.) i od czasu reakcji: 60 min., 120 min., 180 min. i 1440 min.

Na **Rysunku 66** przedstawiono zależność stopnia przereagowania limonenu od czasu reakcji w tej samej temperaturze prowadzenia procesu (160 °C) i przy jednakowej zawartości katalizatora tytanowo-silikatowego (15% wag.). Na tej podstawie można stwierdzić, że w badanym zakresie czasów reakcji najwyższy stopień przereagowania limonenu uzyskano z zastosowaniem materiału Ti-SBA-15, a najniższy z użyciem materiału Ti-SBA-16. Po 24 godzinach prowadzenia procesu substrat (limonen) przereagował niemalże całkowicie w reakcjach katalizowanych Ti-MCM-41 oraz Ti-SBA-15. W przypadku Ti-SBA-16 stopień przereagowania limonenu w opisanych warunkach wynosił 73% mol.

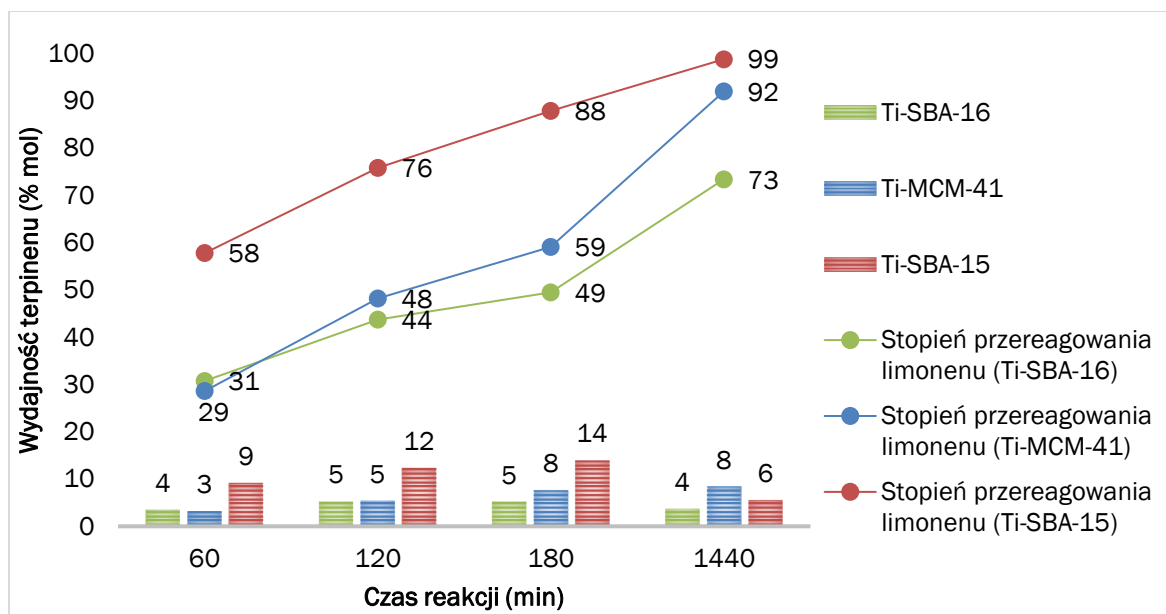


**Rysunek 66.** Wykres zależności stopnia przereagowania limonenu od czasu prowadzenia procesu izomeryzacji limonenu w zależności od użytego katalizatora tytanowo-silikatowego, w temperaturze 160 °C i przy zawartości katalizatora wynoszącej 15% wag.

Na **Rysunkach 67, 68, 69** porównano wydajności produktów izomeryzacji limonenu w reakcji katalizowanej przez materiały mezoporowate: Ti-MCM-41, Ti-SBA-15 oraz Ti-SBA-16, w temperaturze 160 °C i przy tej samej zawartości katalizatora (15% wag.) w zależności od czasu prowadzenia reakcji. Przeprowadzone badania pokazały, że najwyższą wydajność  $\alpha$ -terpinenu w badanych warunkach uzyskano z zastosowaniem katalizatora Ti-SBA-15 (31% mol przy stopniu przereagowania limonenu wynoszącym 88% mol i po 180 minutach prowadzenia reakcji). Również w tym samym czasie (180 minut) i w tych samych warunkach uzyskano najwyższą wydajność  $\gamma$ -terpinenu (14% mol, przy stopniu przereagowania limonenu wynoszącym 88% mol) (**Rysunek 68**).  $\gamma$ -Terpinen jest to produkt, który otrzymano z najniższą wydajnością spośród wszystkich otrzymywanych produktów.

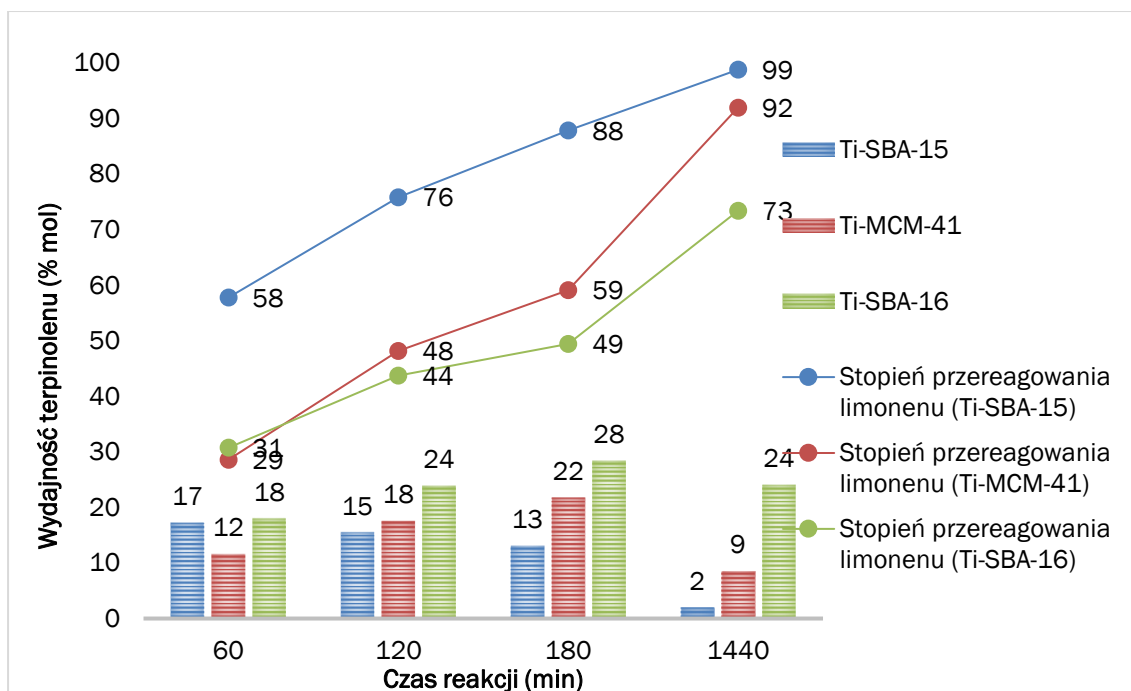


**Rysunek 67.** Wykres zależności wydajności  $\alpha$ -terpinenu od czasu prowadzenia izomeryzacji w zależności od zastosowanego katalizatora (Ti-MCM-41, Ti-SBA-15, Ti-SBA-16), badania prowadzono dla zawartości katalizatora wynoszącej 15% wag. i w temperaturze 160 °C.



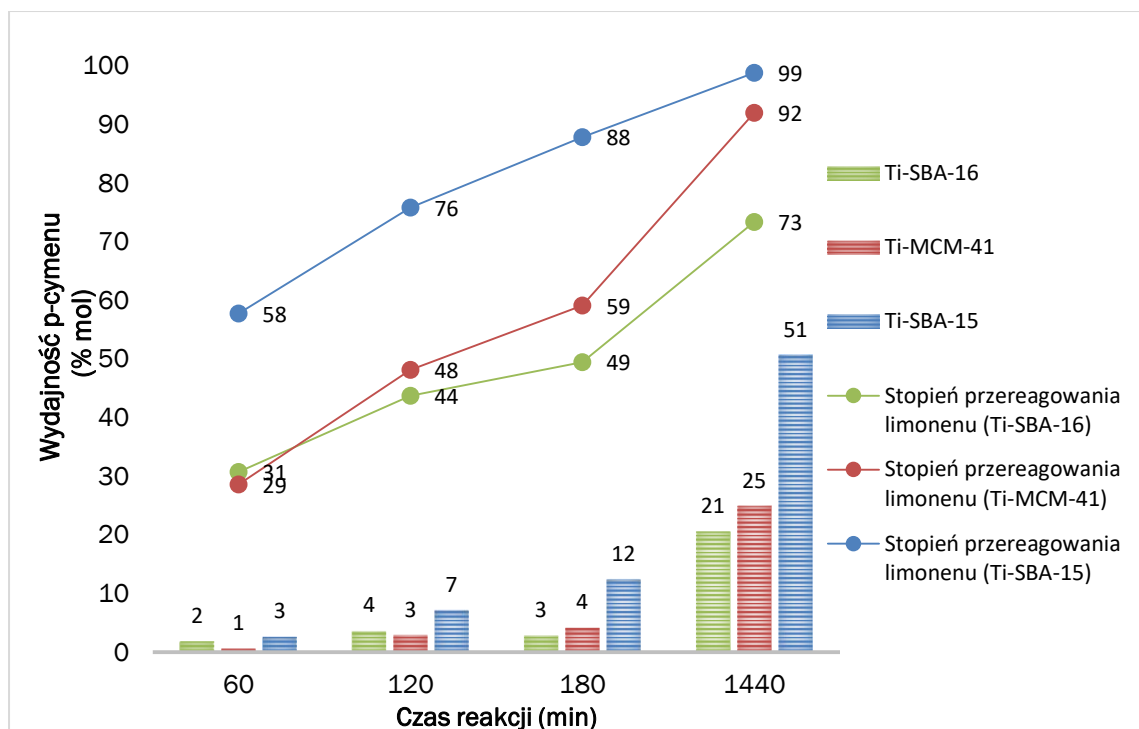
**Rysunek 68.** Wykres zależności wydajności  $\gamma$ -terpinenu od czasu prowadzenia izomeryzacji w zależności od zastosowanego katalizatora (Ti-MCM-41, Ti-SBA-15, Ti-SBA-16), badania prowadzono dla zawartości katalizatora wynoszącej 15% wag. i w temperaturze 160 °C.

Katalizatorem, który pozwolił na uzyskanie terpinolenu z najwyższą wydajnością był katalizator Ti-SBA-16 (**Rysunek 69**). Po 180 minutach prowadzenia reakcji otrzymano terpinolene z wydajnością 28% mol, przy stopniu przereagowania limonenu wynoszącym 49% mol. Stosunkowo wysoka wydajność produktu przy niskim stopniu przereagowania limonenu wskazuje na wysoką selektywność tworzenia tego produktu. W tym samym czasie prowadzenia izomeryzacji, ale z użyciem katalizatorów Ti-MCM-41 oraz Ti-SBA-16, uzyskano terpinolene z wydajnością odpowiednio: 22% mol oraz 13% mol, przy stopniu przereagowania limonenu wynoszącym 59% mol oraz 88% mol. Najniższą wydajność terpinolenu uzyskano z zastosowaniem katalizatora Ti-SBA-15.



**Rysunek 69.** Wykres zależności wydajności terpinolenu od czasu prowadzenia izomeryzacji w zależności od zastosowanego katalizatora (Ti-MCM-41, Ti-SBA-15, Ti-SBA-16), badania prowadzono dla zawartości katalizatora wynoszącej 15% wag. i w temperaturze 160 °C.

Wydajność p-cymenu rośnie w całym zakresie badanych czasów reakcji dla wszystkich badanych katalizatorów tytanowo-silikatowych (**Rysunek 70**). Najwyższą wydajności p-cymenu uzyskano dla wszystkich katalizatorów po 24 godzinach prowadzenia procesu. Przy czym najwyższą wartość wydajności p-cymenu uzyskano z użyciem katalizatora Ti-SBA-15 (51% mol, przy stopniu przereagowania limonenu wynoszącym 99% mol). W tym samym czasie (po 24 godzinach) otrzymano p-cymen z wydajnością o ponad połowę niższą z zastosowaniem katalizatorów Ti-MCM-41 oraz Ti-SBA-16 (odpowiednio: 25% mol przy stopniu przereagowania limonenu wynoszącym 92% mol oraz 21% mol, przy stopniu przereagowania limonenu wynoszącym 73% mol).



**Rysunek 70.** Wykres zależności wydajności p-cymenu od czasu prowadzenia izomeryzacji w zależności od zastosowanego katalizatora (Ti-MCM-41, Ti-SBA-15, Ti-SBA-16), badania prowadzono dla zawartości katalizatora wynoszącej 15% wag. i w temperaturze 160°C.

Podczas prowadzenia izomeryzacji limonenu z zawartością w mieszaninie reakcyjnej katalizatorów tytanowo-silikatowych w ilości 10% wag., stopień przereagowania limonenu rośnie w miarę wydłużania czasu reakcji i osiąga najwyższą wartość dla reakcji katalizowanej przez materiał Ti-SBA-15 (96% mol) (Tabela 12). Co ciekawe wartości stopnia przereagowania limonenu są bardzo zbliżone w reakcji katalizowanej Ti-SBA-15 i Ti-MCM-41 przez pierwsze 180 minut prowadzenia reakcji. Po 180 minutach stopień przereagowania limonenu w reakcji z zastosowaniem katalizatora Ti-MCM-41 jest nieznacznie wyższy (36% mol) niż w reakcji z udziałem Ti-SBA-15 (32% mol). W przypadku katalizatora Ti-SBA-16 stopień przereagowania limonenu rośnie powoli przez pierwsze 120 minut prowadzenia procesu. Po 180 minutach osiąga on wartość 30% mol, która jest zbliżona do stopnia przereagowania limonenu w reakcji katalizowanej Ti-SBA-15 (32% mol) dla tego samego czasu reakcji. W reakcjach, które przebiegały przy zawartości katalizatora w mieszaninie reakcyjnej wynoszącej 10% wag. (temperatura 160°C), otrzymano  $\alpha$ -terpinen z najwyższą wydajnością (29% mol przy stopniu przereagowania limonenu wynoszącym 96% mol) w reakcji katalizowanej przez Ti-SBA-15 po 24 godzinach prowadzenia reakcji. Przy tej

samej zawartości katalizatora (10% wag.) i w tej samej temperaturze (160°C), uzyskano najwyższą wydajność  $\alpha$ -terpinenu sięgającą 8% mol (przy stopniu przereagowania limonenu wynoszącym 36% mol) po 180 minutach prowadzenia izomeryzacji z użyciem katalizatora Ti-MCM-41. W tym samym czasie (180min) otrzymano ten monotерpen z najwyższą wydajnością z udziałem katalizatora Ti-SBA-16, jednakże wartość wydajności była równie niska, jak w przypadku Ti-MCM-41 i wynosiła 5% mol (przy stopniu przereagowania limonenu wynoszącym 30% mol) (**Tabela 12**). Najwyższą wydajność p-cymenu (29% mol), przy zawartości katalizatora wynoszącej 10% wag. i w temperaturze 160°C, uzyskano z użyciem katalizatora Ti-MCM-41 po czasie reakcji wynoszącym 24 godziny. W tym samych warunkach prowadzenia procesu (zawartość katalizatora 10% wag., temperatura 160°C, czas 24 godziny) i z użyciem katalizatorów Ti-SBA-15 i Ti-SBA-16, uzyskano znacznie niższe wydajności tego produktu (odpowiednio: 17% mol i 15% mol). W celu otrzymania wysokiej wydajności terpinolenu w temperaturze 160°C i z zastosowaniem katalizatora w ilości 10% wag., najkorzystniej zastosować materiał Ti-SBA-16 w roli katalizatora. Po 24 godzinach prowadzenia reakcji otrzymano terpinolen na tym katalizatorze z najwyższą wydajnością, wynoszącą 25% mol, przy stopniu przereagowania limonenu wynoszącym 65% mol. Natomiast najwyższe wydajności tego związku z zastosowaniem katalizatorów Ti-MCM-41 oraz Ti-SBA-15, otrzymano po 180 minutach prowadzenia reakcji i wynosiły one odpowiednio: 14% mol oraz 13% mol, przy stopniu przereagowania limonenu wynoszącym 36% mol oraz 32% mol. Produktem otrzymanym z najniższą wydajnością był  $\gamma$ -terpinen. Przy zawartości katalizatora Ti-SBA-15 wynoszącej 10% wag., w temperaturze 160°C i po czasie 24 godzin otrzymano  $\gamma$ -terpinen z najwyższą wydajnością wynoszącą 14% mol, przy stopniu przereagowania limonenu wynoszącym 96% mol. Najwyższą wydajność tego związku (5% mol) przy zastosowaniu katalizatora Ti-SBA-16 uzyskano po 24 godzinach i przy stopniu przereagowania limonenu wynoszącym 65% mol. W opisanych warunkach nie otrzymano  $\gamma$ -terpinenu z zastosowaniem katalizatora Ti-MCM-41.

**Tabela 12.** Wydajności produktów w zależności od czasu reakcji prowadzonej w 160 °C i przy zawartości katalizatorów tytanowo silikatowych wynoszącej 10% wag.

Czas reakcji (min)	60	120	180	1440	
<b>Zawartość katalizatora 10% wag., temperature reakcji 160 °C</b>					
<b>Stopień przereagowania limonenu (%mol)</b>					
Ti-MCM-41	20	30	36	60	
Ti-SBA-15	22	29	32	96	
Ti-SBA-16	14	25	30	65	
<b>Wydajność produktów (%mol)</b>					
	<b>Katalizator</b>				
<b>terpinolen</b>	Ti-MCM-41	8	12	14	10
	Ti-SBA-15	7	10	13	7
	Ti-SBA-16	9	14	17	25
<b>p-cymen</b>	Ti-MCM-41	1	3	4	29
	Ti-SBA-15	1	1	2	17
	Ti-SBA-16	1	2	3	15
<b>α-terpinen</b>	Ti-MCM-41	4	7	8	5
	Ti-SBA-15	5	8	9	29
	Ti-SBA-16	0	3	5	5
<b>γ-terpinen</b>	Ti-MCM-41	-	-	-	-
	Ti-SBA-15	2	4	4	14
	Ti-SBA-16	2	3	3	5



Dane przedstawione w **Tabeli 13** pokazują, że w temperaturze 160°C oraz przy zawartości katalizatora wynoszącej 5% wag., nie otrzymano produktów izomeryzacji/dehydroaromatyzacji limonenu z zastosowaniem katalizatora Ti-MCM-41. Najlepsze rezultaty uzyskano z zastosowaniem katalizatora Ti-SBA-15. W czasie prowadzenia reakcji z użyciem zarówno katalizatora Ti-SBA-15, jak i Ti-SBA-16, rośnie stopień przereagowania limonenu oraz wartości wydajności wszystkich produktów w badanym zakresie czasów reakcji. Przy najniższej zawartości katalizatora (5% wag.) i po 24 godzinach prowadzenia procesu z zastosowaniem katalizatora Ti-SBA-15, uzyskano: terpinolen, p-cymen,  $\alpha$ -terpinen oraz  $\gamma$ -terpinen z następującymi wydajnościami: 16% mol, 10% mol, 32% mol i 14% mol, przy stopniu przereagowania limonenu wynoszącym 86% mol. W tym samym czasie stopień przereagowania limonenu z zastosowaniem katalizatora Ti-SBA-16 wynosił zaledwie 15% mol, a wartości wydajności otrzymanych produktów były niskie. Przy czym najwyższą wydajność uzyskano dla p-cymenu oraz terpinolenu i wyniosła ona zaledwie 2% mol, natomiast nie otrzymano  $\alpha$ - i  $\gamma$ -terpinenu [215].

**Tabela 13.** Wydajności produktów w zależności od czasu reakcji prowadzonej w 160 °C i przy zawartości katalizatorów tytanowo silikatowych wynoszącej 5% wag.

Czas reakcji (min)	60	120	180	1440	
<b>Zawartość katalizatora 5%wag. Temperature reakcji 160 °C</b>					
<b>Stopień przereagowania limonenu (% mol)</b>					
Ti-MCM-41	-				
Ti-SBA-15	7	14	20	86	
Ti-SBA-16	4	5	5	15	
<b>Wydajność produktów (%mol)</b>					
	<b>Rodzaj katalizatora</b>				
<b>terpinolen</b>	Ti-SBA-15	2	6	8	16
	Ti-SBA-16	1	1	2	2
<b>p-cymen</b>	Ti-SBA-15	0	1	1	10
	Ti-SBA-16	0	0	0	2
<b>α-terpinen</b>	Ti-SBA-15	2	4	6	32
	Ti-SBA-16	0	0	1	0
<b>γ-terpinen</b>	Ti-SBA-15	1	2	3	14
	Ti-SBA-16	0	0	0	0

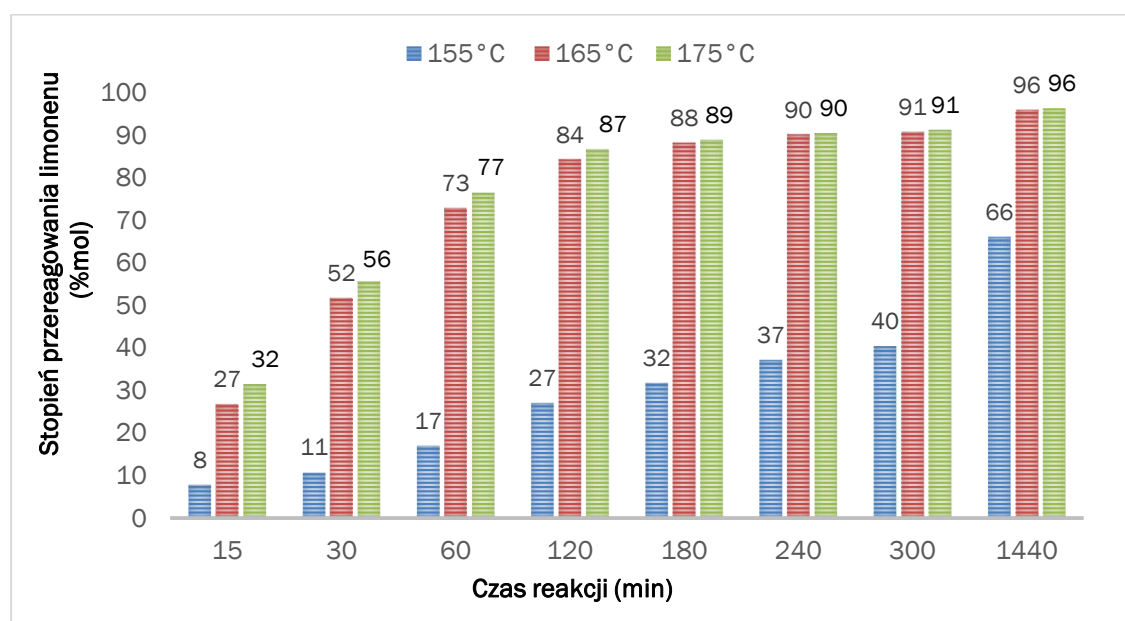
#### 5.5.4. IZOMERYZACJA LIMONENU KATALIZOWANA NATURALNYM KLINOPTYLOLITEM

##### Parametry izomeryzacji limonenu katalizowanej naturalnym klinoptylolitem

Izomeryzację limonenu z udziałem naturalnego klinoptylolitu badano w temperaturach 155 °C, 165 °C lub 175 °C. Próbkę mieszaniny poreakcyjnej do analiz pobierano w następujących odstępach czasu: 15 min., 30 min., 60 min., 120 min., 180 min., 240 min., 300 min. i 1440 min. W celu oddzielenia roztworu reakcyjnego od katalizatora całość odwirowano.

##### Wyniki izomeryzacji limonenu katalizowanej naturalnym klinoptylolitem

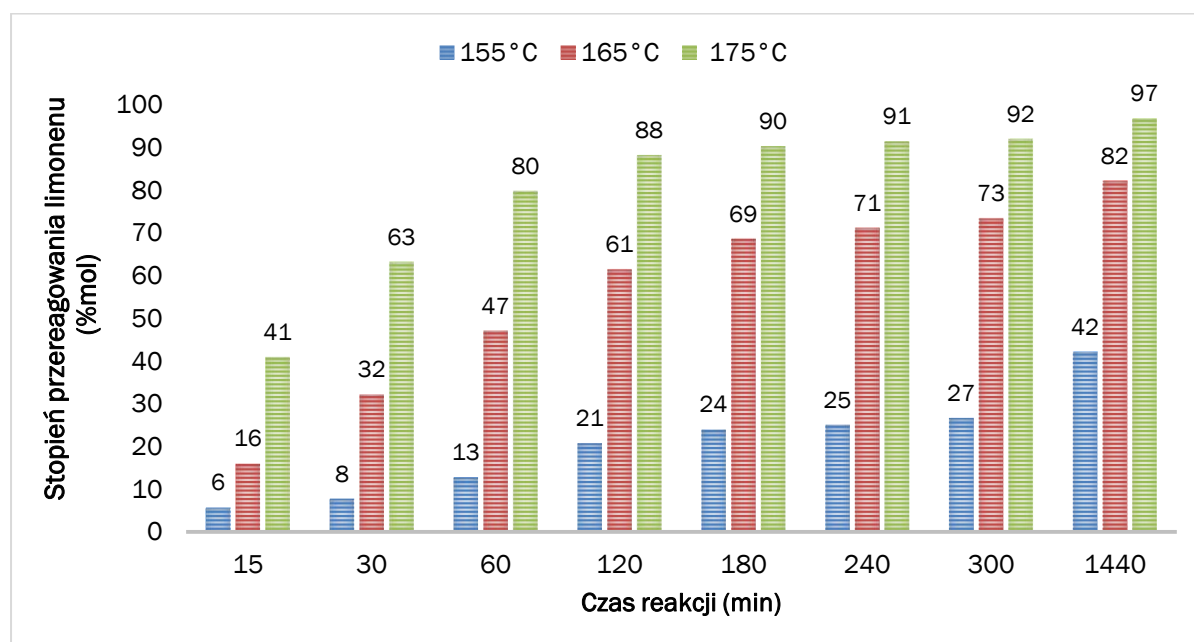
Podobnie jak w przypadku katalizatorów tytanowo-silikatowych, zastosowanie naturalnego klinoptylolitu prowadzi do otrzymania produktów izomeryzacji ( $\alpha$ -terpinenu,  $\gamma$ -terpinenu, terpinolenu) oraz produktu dehydroaromatyzacji (p-cymenu). Stopień przereagowania limonenu ściśle zależy od temperatury prowadzenia reakcji izomeryzacji i od zawartości katalizatora, co prezentują **Rysunki: 71, 72 i 73.**



**Rysunek 71.** Wykres zależności stopnia przereagowania limonenu od czasu prowadzenia izomeryzacji katalizowanej klinoptylolitem oraz od temperatury, przy zawartości katalizatora wynoszącej 15% wag.

Zazwyczaj wzrost temperatury reakcji powoduje wzrost stopnia przereagowania limonenu. Tak się dzieje rzeczywiście przy niższych zawartościach katalizatora (5% wag. oraz 10% wag.). Przy najwyższej zawartości katalizatora (15% wag.), stopień przereagowania limonenu w temperaturach 165 °C oraz 175 °C różni się nieznacznie

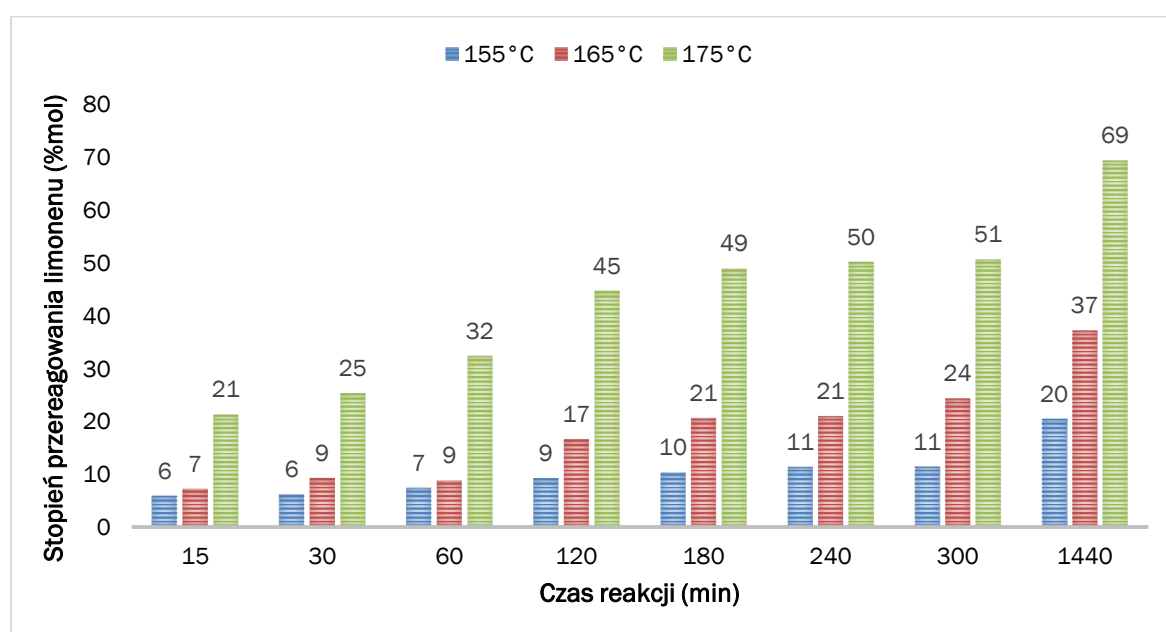
w badanym zakresie czasów reakcji (**Rysunek 71**) i osiąga wartość bliską 90% mol (88% mol w 165 °C i 89% mol w 175 °C) już po 180 minutach prowadzenia izomeryzacji limonenu. W najniższej temperaturze prowadzenia reakcji (155 °C) stopień przereagowania limonenu jest znacznie niższy w badanym zakresie czasów reakcji, pomimo wysokiej zawartości katalizatora (15% wag.) i osiąga wartość 32% mol (wartość trzykrotnie niższa), niż w wyższych temperaturach prowadzenia reakcji (165 °C oraz 175 °C).



**Rysunek 72.** Wykres zależności stopnia przereagowania limonenu od czasu trwania reakcji izomeryzacji limonenu katalizowanej klinoptylolitem oraz temperatury przy zawartości katalizatora wynoszącej 10% wag.

Przy niższych zawartościach katalizatora (10% wag. i 5% wag.), wpływ temperatury na stopień przereagowania limonenu jest bardziej widoczny (**Rysunek 72**, **Rysunek 73**). Warto zauważyć, że w najwyższej temperaturze prowadzenia procesu (175 °C) i przy zawartości klinoptylolitu wynoszącej 10% wag., wartość stopnia przereagowania limonenu różni się nieznacznie od wartości stopnia przereagowania limonenu przy najwyższej zawartości katalizatora w tej samej temperaturze (175 °C) (**Rysunek 73**). Podobnie jak w przypadku zawartości katalizatora wynoszącej 15% wag., również przy zawartości klinoptylolitu wynoszącej 10% wag., substrat przereagował niemalże całkowicie w badanym zakresie czasów reakcji. Przy najniższej zawartości katalizatora (5% wag.), stopień przereagowania limonenu w najwyższej temperaturze (175 °C)

osiągnął wartość 69% mol po 24 godzinach prowadzenia procesu (**Rysunek 73**). Zbliżoną wartość stopnia przereagowania limonenu (66% mol) uzyskano po tym samym czasie reakcji (24 godziny) i przy najwyższej zawartości katalizatora wynoszącej 15% wag., ale w najniższej badanej temperaturze (155 °C). W tej samej temperaturze reakcji (155 °C) i przy najniższej zawartości katalizatora (5% wag.), stopień przereagowania limonenu osiągnął wartość zaledwie 20% mol po 24 godzinach prowadzenia procesu, czyli dwukrotnie niższą niż przy zawartości katalizatora wynoszącej 10% wag. (42% mol) (**Rysunek 72**) i ponad trzykrotnie niższą niż przy zawartości klinoptylolitu wynoszącej 15% wag. (66% mol) (**Rysunek 73**).



**Rysunek 73.** Wykres zależności stopnia przereagowania limonenu od czasu prowadzenia izomeryzacji katalizowanej klinoptylolitem oraz od temperatury, przy zawartości katalizatora wynoszącej 5% wag.

**Tabele 14 - 16** prezentują, jak zmieniały się wydajności poszczególnych produktów w czasie przy różnych zawartościach katalizatora i w danej temperaturze. W reakcji izomeryzacji limonenu katalizowanej klinoptylolitem głównymi produktami są: terpinolen i p-cymen. Produktem, którego wydajności były najniższe był  $\gamma$ -terpinen. Nie otrzymano tego produktu w najniższych, badanych temperaturach procesu (155 °C (**Tabela 14**) oraz 165 °C (**Tabela 15**)) i przy najniższej zawartości katalizatora wynoszącej 5% wag. Warto zauważyć, że w najniższej badanej temperaturze (155 °C) i przy najniższej zawartości katalizatora (5% wag.), głównym produktem reakcji był terpinolen, którego wydajność wynosiła 7% mol po 24 godzinach prowadzenia reakcji

przy stopniu przereagowania limonenu wynoszącym 20% mol. Najwyższą wydajność tego produktu w 155 °C uzyskano przy zawartości katalizatora wynoszącej 15% wag. i po 24 godzinach. Osiągnęła ona wartość 25% mol. W tych samych warunkach wydajności pozostałych produktów wynosiły: 4% mol dla  $\gamma$ -terpinenu, 5% mol dla  $\alpha$ -terpinenu oraz 17% mol dla p-cymenu, przy stopniu przereagowania limonenu wynoszącym 66% mol.

**Tabela 14.** Wpływ czasu reakcji i zawartości katalizatora na wydajności produktów izomeryzacji limonenu w temperaturze 155 °C.

Czas reakcji (min)	15	30	60	120	180	240	300	1440
Wydajność produktu (%mol)								
Zawartość katalizatora (5% wag.), temperatura 155 °C								
Stopień przereagowania limonenu (%mol)	6	6	7	9	10	11	11	20
terpinolen	1	1	2	3	4	5	5	7
Zawartość katalizatora (10% wag.), temperatura 155 °C								
Stopień przereagowania limonenu (%mol)	6	8	13	21	24	25	27	42
$\alpha$ -terpinen	0	0	0	0	0	0	0	2
$\gamma$ -terpinen	1	1	1	2	2	3	3	2
p-cymenu	0	0	1	1	2	2	3	11
terpinolen	3	6	9	14	16	18	18	16
Zawartość katalizatora (15% wag.), temperatura 155 °C								
Stopień przereagowania limonenu (%mol)	8	11	17	27	32	37	40	66
$\alpha$ -terpinen	0	0	0	2	2	3	4	5
$\gamma$ -terpinenu	1	1	2	3	3	4	4	4
p-cymen	0	0	1	2	3	3	4	17
terpinolen	5	8	13	19	23	23	24	25

Zastosowanie najniższej zawartości katalizatora miało istotne znaczenie dla prześledzenia mechanizmu izomeryzacji limonenu. W pierwszej kolejności powstaje terpinolen, który jest obecny w mieszaninie poreakcyjnej nawet w najłagodniejszych warunkach reakcji (155 °C oraz 5% wag. katalizatora) (Tabela 14). W 165 °C (Tabela

15) w reakcji izomeryzacji limonenu przy najniższej zawartości katalizatora otrzymano nie jeden produkt, tak jak w 155 °C, ale dwa produkty: terpinolen oraz  $\alpha$ -terpinen. Stąd wniosek, że  $\alpha$ -terpinen powstaje jako drugi w kolejności produkt. Przy wyższej zawartości katalizatora można zaobserwować, że wydajności  $\alpha$ -terpinenu oraz  $\gamma$ -terpinenu rosną jednocześnie osiągając maksymalne wartości w podobnym czasie. Następnie wydajności tych produktów maleją na rzecz wzrostu wydajności p-cymenu. Podobnie zmienia się wydajność terpinolenu, która rośnie wraz z wydłużaniem czasu reakcji, osiągając najpierw maksymalną wartość, która następnie uległa obniżeniu w miarę dalszego upływu czasu. Co ciekawe maksimum wydajności terpinolenu przypada wcześniej niż maksymalna wartość wydajności  $\alpha$ -terpinenu oraz  $\gamma$ -terpinenu. Zmiany wydajności poszczególnych produktów prezentuje również **Rysunek 74**.



**Tabela 15.** Wpływ czasu reakcji i zawartości katalizatora na wydajności produktów izomeryzacji limonenu w temperaturze 165 °C.

Czas reakcji      15      30      60      120      180      240      300      1440  
(min)

Wydajność produktu (%mol)								
---------------------------	--	--	--	--	--	--	--	--

Zawartość katalizatora (5 wt%), temperatura 165 °C

Stopień przereagowania limonenu (%mol)	7	9	9	17	21	21	24	37
<i>α</i> -terpinen	1	1	1	1	1	1	2	2
terpinolen	2	4	7	10	13	14	15	22

Zawartość katalizatora (10 wt%), temperatura 165 °C

Stopień przereagowania limonenu (%mol)	16	32	47	61	69	71	73	82
<i>α</i> -terpinen	0	4	7	10	12	13	13	10
<i>γ</i> -terpinen	2	4	6	8	10	10	11	8
<i>p</i> -cymenu	0	1	2	3	4	5	6	24
terpinolen	12	22	31	39	39	34	39	28

Zawartość katalizatora (15 wt%), temperature 165 °C

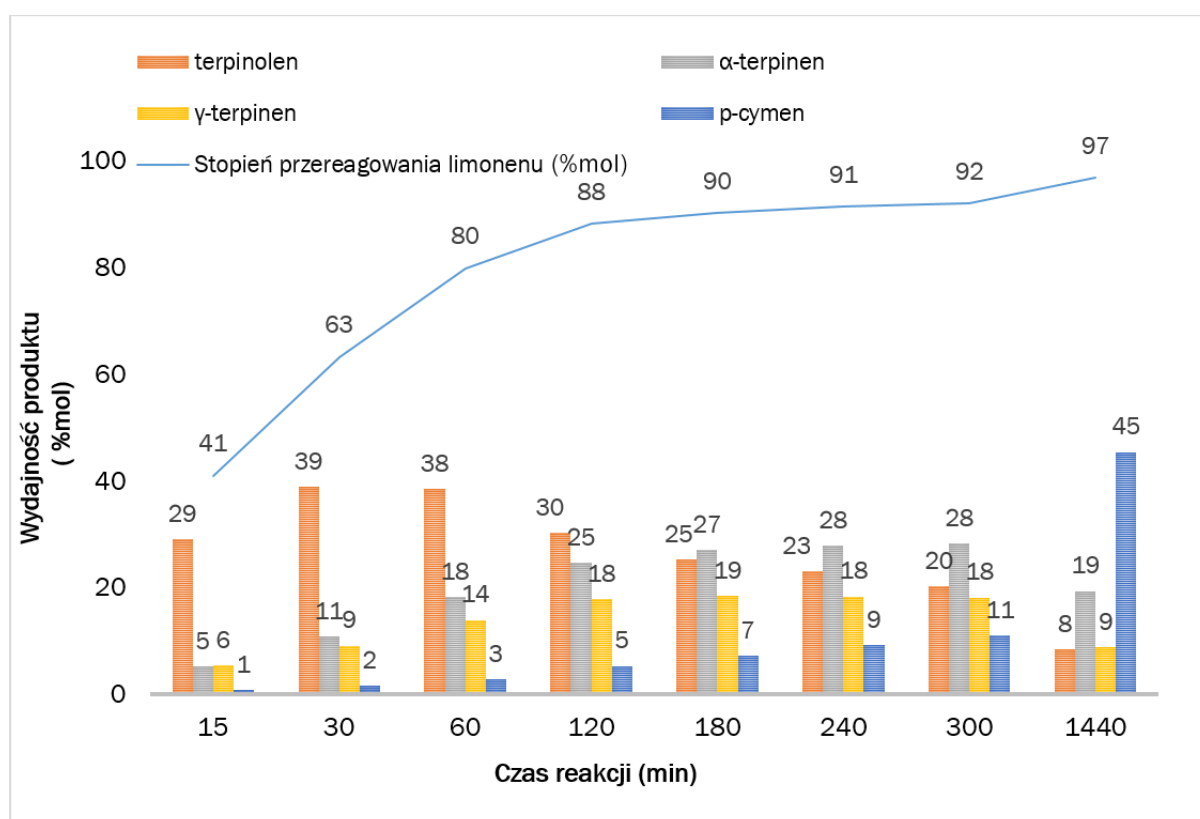
Stopień przereagowania limonenu (%mol)	27	52	73	84	88	90	91	96
<i>α</i> -terpinen	3	9	16	20	20	25	23	17
<i>γ</i> -terpinenu	3	6	10	16	17	17	18	9
<i>p</i> -cymen	0	1	2	4	8	11	14	42
terpinolen	19	32	39	37	32	20	26	9

Wzrost temperatury reakcji o kolejne 10 °C (do 175 °C) zazwyczaj powoduje wzrost wydajności produktów (**Tabela 16**). Już przy zawartości klinoptylolitu wynoszącej 5% wag. uzyskano znaczącą wydajność terpinolenu wynoszącą 32% mol po 300 minutach prowadzenia izomeryzacji oraz wydajność p-cymenu równą 27% mol po 24 godzinach. Najwyższe wydajności produktów (poza terpinolenem) uzyskano w najwyższej, badanej temperaturze (175 °C) i przy zawartości katalizatora wynoszącej 10% wag. (45% mol p-cymen, 28% mol  $\alpha$ -terpinen oraz 19% mol  $\gamma$ -terpinen). Jednakże zbliżone wartości wydajności tych produktów otrzymano również przy wyższej zawartości katalizatora (15% wag.) i w tej samej temperaturze (175 °C) oraz w niższej temperaturze izomeryzacji (165 °C) i przy najwyższej zawartości katalizatora (15% wag.). W przypadku terpinolenu w temperaturze 175 °C oraz przy zawartości katalizatora wynoszącej 15% wag. otrzymano ten produkt z najwyższą wydajnością wynoszącą 41% mol po 60 minutach prowadzenia procesu izomeryzacji (**Tabela 16**). Natomiast w tej samej temperaturze procesu przy zawartości katalizatora wynoszącej 10% wag. uzyskano terpinolen z wydajnością sięgającą 39% mol po 30 minutach prowadzenia reakcji (**Tabela 16**). Z kolei przy zawartości katalizatora wynoszącej 15% wag. i w temperaturze 165 °C, wydajności tego monoterpenu osiągnęła wartość 39% mol po 60 minutach od rozpoczęcia izomeryzacji (**Tabela 15**).

**Tabela 16.** Wpływ czasu reakcji i zawartości katalizatora na wydajności produktów izomeryzacji limonenu w temperaturze 175 °C.

Czas reakcji (min)	1 5	3 0	6 0	12 0	18 0	24 0	30 0	144
Wydajność produktu (%mol)								
Zawartość katalizatora (5 wt%), temperatura 175 °C								
Stopień przereagowania limonenu (%mol)	21	25	32	45	49	50	51	69
<i>α</i> -terpinen	0	0	0	1	2	5	5	4
<i>γ</i> -terpinen	2	3	4	5	5	5	5	3
<i>p</i> -cymenu	1	1	2	3	4	6	7	27
terpinolen	16	19	24	28	29	30	32	19
Zawartość katalizatora (10 wt%), temperatura 175 °C								
Stopień przereagowania limonenu (%mol)	41	63	80	88	90	91	92	97
<i>α</i> -terpinen	5	11	18	25	27	28	28	19
<i>γ</i> -terpinen	6	9	14	18	19	18	18	9
<i>p</i> -cymenu	1	2	3	5	7	9	11	45
terpinolen	31	39	39	30	25	23	20	8
Zawartość katalizatora (15 wt%), temperatura 175 °C								
Stopień przereagowania limonenu (%mol)	32	56	77	87	89	90	91	96
<i>α</i> -terpinen	3	9	16	23	24	23	23	17
<i>γ</i> -terpinenu	4	7	13	16	17	17	17	10
<i>p</i> -cymen	1	2	3	6	9	12	15	43
terpinolen	22	35	41	36	30	27	25	10

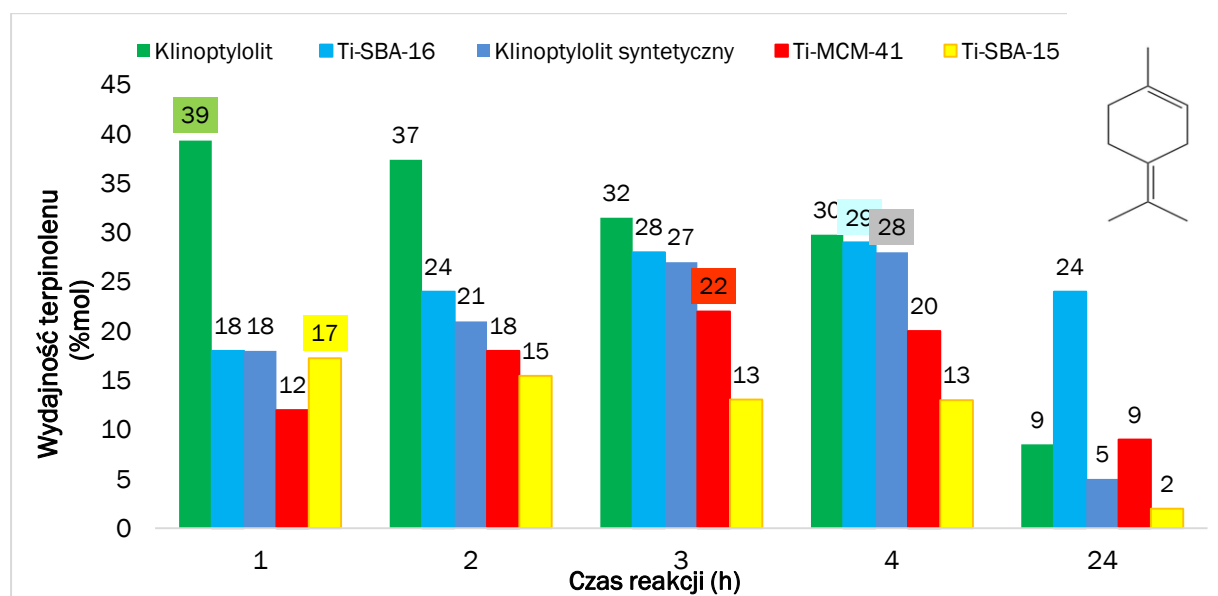
Najbardziej korzystnymi warunkami prowadzenia izomeryzacji limonenu katalizowanej klinoptylolitem jest temperatura 175 °C i zawartość katalizatora wynosząca 10% wag. Zastosowanie takich warunków prowadzi do uzyskania najwyższych wydajności produktów w najkrótszym czasie (**Rysunek 74**). Czas prowadzenia reakcji jest uzależniony od pożądanego produktu. Już po 30 minutach prowadzenia procesu otrzymano terpinolen z wysoką wydajnością (39% mol) przy stopniu przereagowania limonenu wynoszącym 63% mol. Jeżeli pożądanym produktem jest p-cymen reakcję należy prowadzić 24 godziny w opisanych wyżej warunkach w celu uzyskania p-cymenu z wydajnością wynoszącą 45% mol [216].



**Rysunek 74.** Wykres zależności wydajności produktów od czasu prowadzenia izomeryzacji limonenu katalizowanej klinoptylolitem stosowanym w ilości 10% wag. i w temperaturze 175 °C.

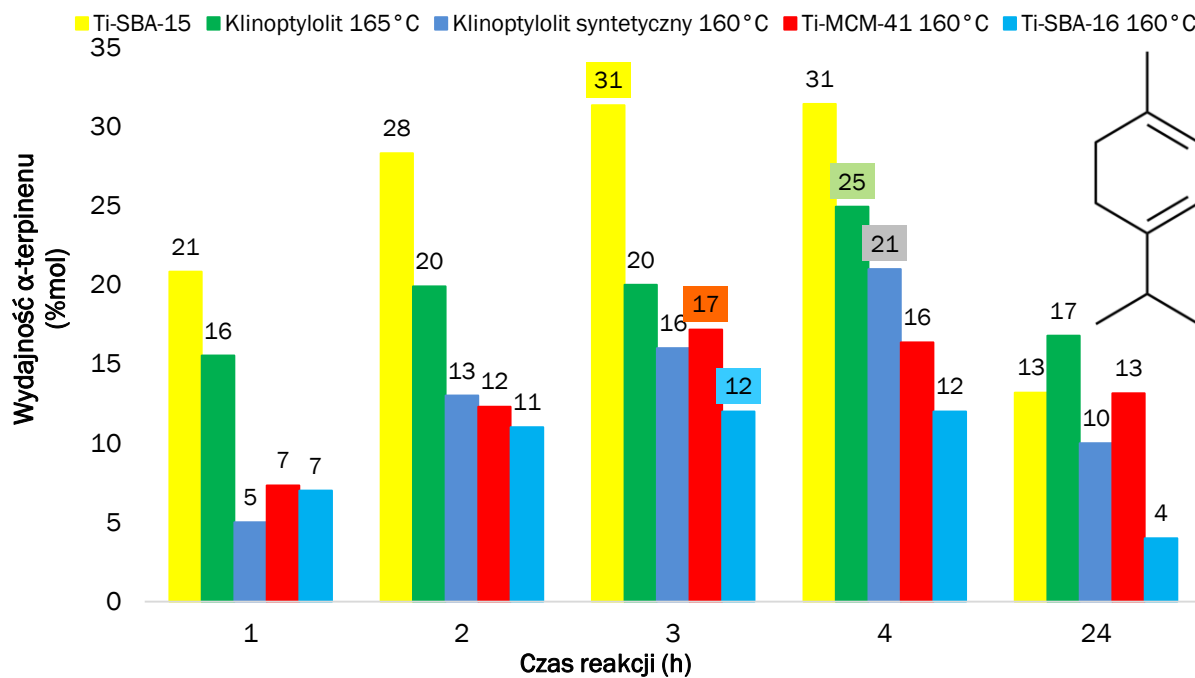
### 5.5.5. PORÓWNANIE WYNIKÓW UZYSKANYCH PODCZAS IZOMERYZACJI LIMONENU

Na **Rysunkach 75, 76, 77 i 78** przedstawiono wydajności produktów izomeryzacji limonenu w zależności od użytego katalizatora w tym samym zakresie badanych czasów reakcji (od 1 do 24 godzin), w temperaturze (160°C) i przy zawartości katalizatora wynoszącej 15% wag. Najwyższą wydajność terpinolenu (39% mol) (**Rysunek 75**) oraz  $\gamma$ -terpinenu (17% mol) (**Rysunek 77**) uzyskano z użyciem naturalnego klinoptylolitu. W przypadku terpinolenu taką wartość wydajności otrzymano już po godzinie prowadzenia izomeryzacji limonenu natomiast w przypadku  $\gamma$ -terpinolenu po 3 godzinach od rozpoczęcia procesu. Natomiast najwyższą wydajność  $\alpha$ -terpinenu (31% mol) (**Rysunek 76**) oraz p-cymenu (51% mol) (**Rysunek 78**) w badanych warunkach reakcji uzyskano z zastosowaniem katalizatora Ti-SBA-15, odpowiednio po 3 godzinach oraz po 24 godzinach od rozpoczęcia reakcji.



**Rysunek 75.** Wykres zależności wydajności terpinolenu od czasu prowadzenia procesu w zależności od ilości użytego katalizatora, w temperaturze 160°C i przy zawartości katalizatora 15% wag.

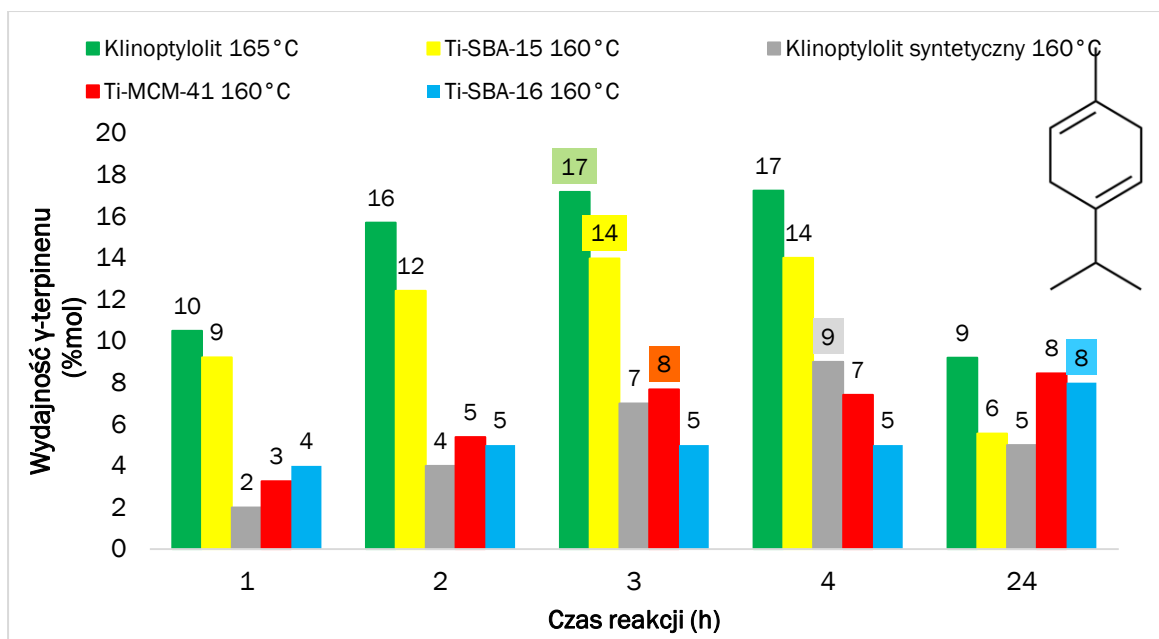
Najwyższą wydajność terpinolenu w przypadku badanych katalizatorów (poza naturalnym klinoptylolitem) uzyskano po 3 lub 4 godzinach od rozpoczęcia prowadzenia izomeryzacji limonenu i wynosiły one: 22% mol, 28% mol oraz 29% mol odpowiednio dla: Ti-MCM-41, klinoptylolitu syntetycznego oraz Ti-SBA-16.



**Rysunek 76.** Wykres zależności wydajności  $\alpha$ -terpinenu od czasu prowadzenia procesu w zależności od ilości użytego katalizatora, w temperaturze 160°C i przy zawartości katalizatora 15% wag..

W przypadku wszystkich badanych katalizatorów w badanych warunkach temperatury i zawartości katalizatora, najwyższą wydajność  $\alpha$ -terpinenu uzyskano po 3 lub po 4 godzinach od rozpoczęcia reakcji (**Rysunek 76**).

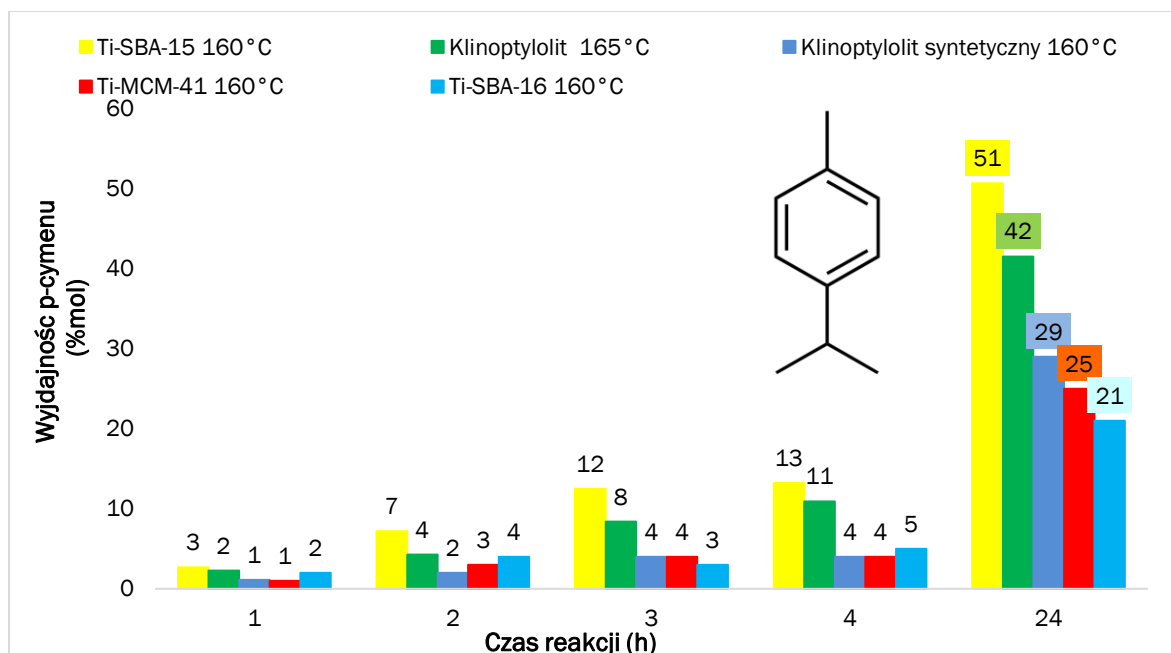
Na **Rysunku 77** przedstawiono zmiany wydajności  $\gamma$ -terpinenu w zależności od czasu prowadzenia procesu i w zależności od ilości użytego katalizatora, w temperaturze 160°C i przy zawartości katalizatora 15% wag.



**Rysunek 77.** Wykres zależności wydajności  $\gamma$ -terpinenu od czasu prowadzenia procesu w zależności od ilości użytego katalizatora, w temperaturze 160°C i przy zawartości katalizatora 15% wag.

Najwyższą w badanych warunkach wydajność  $\gamma$ -terpinenu otrzymywano podobnie, jak  $\alpha$ -terpinen, po 3-4 godzinach prowadzenia reakcji. Wyjątkiem był katalizator Ti-SBA-16 - najwyższą wydajność  $\gamma$ -terpinenu w przypadku tego katalizatora uzyskano po 24 godzinach prowadzenia reakcji, jednakże nie była ona wysoka i wynosiła zaledwie 8% mol.

Na **Rysunku 78** przedstawiono zmiany wydajności p-cymenu w zależności od czasu prowadzenia procesu i w zależności od użytego katalizatora, w temperaturze 160°C i przy zawartości katalizatora 15% wag.



**Rysunek 78.** Wykres zależności wydajności p-cymenu od czasu prowadzenia procesu w zależności od użytego katalizatora, w temperaturze 160 °C i przy zawartości katalizatora 15% wag.

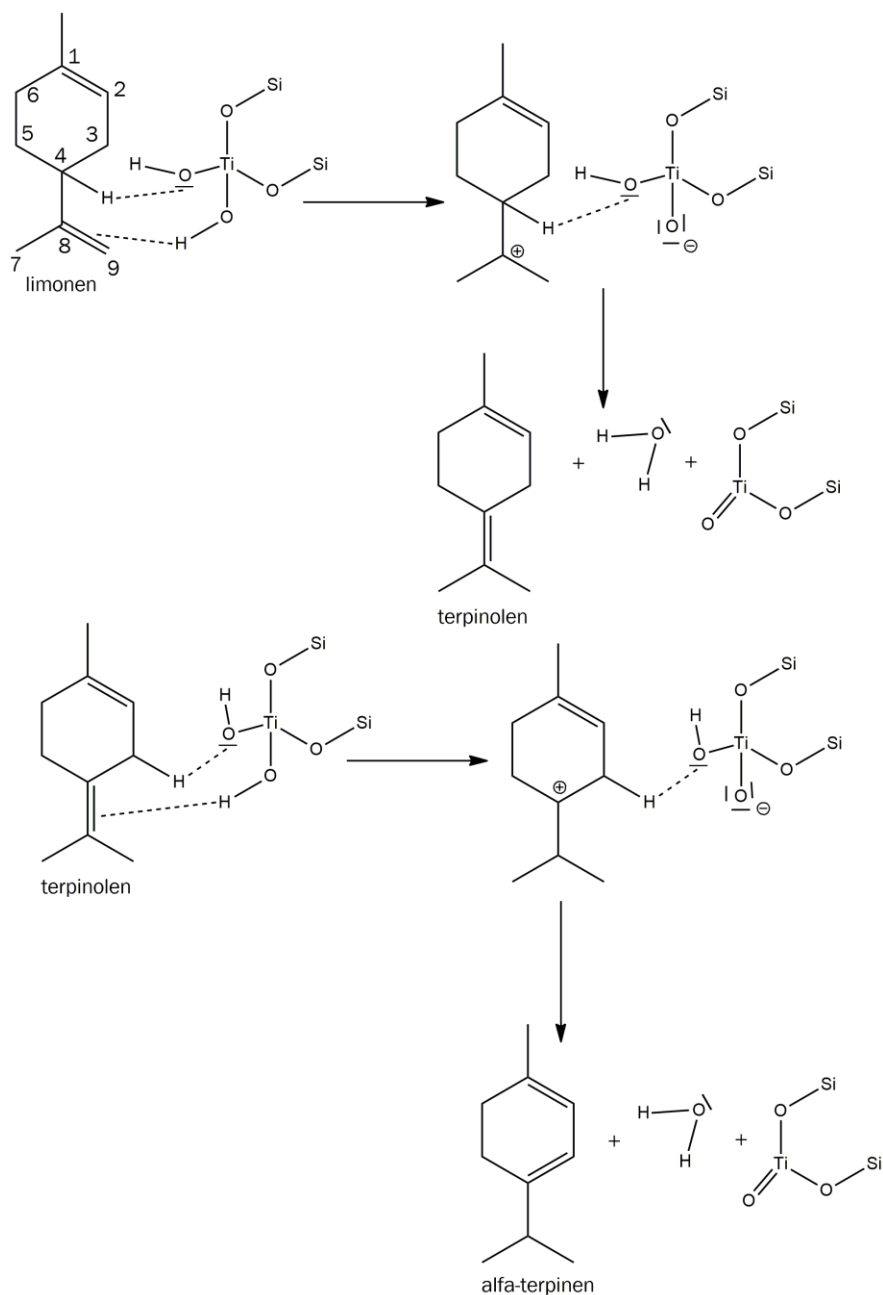
Najwyższą wydajność p-cymenu uzyskano w badanych warunkach po 24 godzinach prowadzenia reakcji, niezależnie od użytego katalizatora.

### Mechanizm izomeryzacji limonenu

Uzyskane wyniki pokazują, że w pierwszej kolejności w reakcji izomeryzacji/dehydroaromatyzacji limonenu są otrzymywane jego izomery. W drugiej kolejności powstaje natomiast produkt dehydroaromatyzacji limonenu i jego izomerów (p-cymen). Na podstawie tych obserwacji zaproponowano następujący mechanizm (**Rysunek 79**). W pierwszym etapie przedstawionego mechanizmu wiązanie podwójne w cząsteczce limonenu ulega protonowaniu, w wyniku czego powstaje kationowy związek pośredni i ujemnie naładowane formy Ti-O-. Przesunięcie atomu wodoru (z węgla C4) na atom tlenu powoduje utworzenie cząsteczki wody, która odłącza się od formy TiO-. Utworzony karbokation zostaje zneutralizowany poprzez utworzenie wiązania podwójnego (Ti=O). W analogiczny sposób powstaje  $\alpha$ -terpinen i  $\gamma$ -terpinen. Jednakże, jak pokazały wyniki badań,  $\gamma$ -terpinen jest mniej preferowanym produktem niż  $\alpha$ -terpinen, co może wynikać z obecności wiązania podwójnego w sąsiedztwie węgla nr 3 i w efekcie otrzymania  $\alpha$ -terpinenu ze znacznie wyższą wydajnością niż  $\gamma$ -terpinen. Z



kolei p-cymen otrzymuje się przez odwodornienie limonenu oraz jego izomerów, co jednocześnie prowadzi do odtworzenia aktywnej formy katalizatora.



**Rysunek 79.** Mechanizm izomeryzacji limonenu z zastosowaniem katalizatorów tytanowo-silikatowych.

## 5.6. OTRZYMYWANIE OLEJKU ETERYCZNEGO Z ODPADÓW Z KMINKU ZWYCZAJNEGO

Do uzyskania olejku eterycznego wykorzystano odpady kminku zwyczajnego pochodzące z uprawy w województwie kujawsko-pomorskim, zawierające wszystkie części tej rośliny (głównie łodygi i owoce) (**Rysunek 80**). Olejek eteryczny z odpadów z kminku zwyczajnego uzyskiwano metodą destylacji prostej.



**Rysunek 80.** Odpady z kminku zwyczajnego.

Okolo 400 g odpadów z kminku umieszczano w szklanej kolbie o pojemności 3000 ml, wyposażonej w mieszadło mechaniczne. Odpady w kolbie zalewano 1500 ml wrzącej wody. Po 20 minutach ogrzewania, kiedy temperatura par wynosiła 93°C, zbierano pierwsze krople destylatu. Po 3 godzinach destylacji, mieszaninę wody z olejkiem, umieszczano w rozdzielaczu, a następnie przeprowadzano wstępne oddzielenie olejku od warstwy wodnej. Później wstępnie oddzielony olejek, umieszczano w zamrażarce. Następnego dnia, zlewano olejek znad lodu. Otrzymano olejek, który stanowił średnio 1,02% wag. wsadu. Uzyskane wyniki zestawiono w **Tabeli 17**.

**Tabela 17.** Procentowy udział olejku eterycznego w stosunku do masy wyjściowej odpadów z kminku zwyczajnego.

Ilość wsadu [g]	Ilość uzyskanego olejku [g]	% wag. jaki stanowi olejek
335	3,28	0,98
400	3,12	0,78
400	4,48	1,12
413	4,14	1,00
426	5,12	1,20
	Średnia	1,02

Identyfikację składników olejku eterycznego przeprowadzono metodą chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrem mas (GC-MS). Analizy chromatograficzne wykonywano na aparacie TRACE GC series z detektorem masowym VOYAGER, przy zastosowaniu kolumny kapilarnej DB5 (30 m × 0,25 μm × 05 μm). Warunki analiz były następujące: przepływ helu 0,7 ml/min, temperatura komory próbek 260 °C, napięcie detektora 350 V; temperatura termostatu narastała według następującego programu: izotermicznie 50 °C przez 1 minutę, wzrost temperatury z szybkością 8 °C/min, izotermicznie 300 °C przez 5 minut i chłodzenie do 50 °C, współczynnik podziału próbki w dozowniku 20, objętość dozowanej próbki 0,1 μl oraz zakres masy jonów 32–350 m/z. Analiza GC-MS wykazała obecność następujących związków w olejku z odpadów kminku: S-karwon, R-limonen, β-myrcen, cis- i trans-karweol, α-tujon i β-farnezen. Zawartość głównych składników olejku (R-limonenu i S-karwonu) obliczono z zastosowaniem metody wzorca zewnętrznego. Karwon stanowił 71,30% olejku eterycznego z odpadów kminku zwyczajnego natomiast limonen 23,80%, pozostałe składniki olejku stanowiły zaledwie 5,90% pozyskanego olejku eterycznego.

## 5.7. ROZDZIAŁ SKŁADNIKÓW OLEJKU ETERYCZNEGO POZYSKANEGO Z ODPADÓW Z KMINKU ZWYCZAJNEGO

Główne składniki olejku z odpadów z kminku zwyczajnego (S-karwon i R-limonen) zostały rozdzielone z zastosowaniem chromatografii kolumnowej (**Rysunek 81**).



**Rysunek 81.** Kolumna chromatograficzna do rozdzielenia składników olejku z odpadów kminku.

Szklaną kolumnę zaopatrzoną w kranik wypełniono silikazalem (80-100 mesh, Restek, Warszawa). Przez kolumnę przepuszczono eluent w taki sposób, aby osiągnął powierzchnię wypełnienia kolumny. Olejek wprowadzono za pomocą pipety, a następnie otwarto kranik, aby olejek wypełnił górną warstwę wypełnienia. Eluent w postaci mieszaniny heksanu i acetonu w stosunku 9:2 wprowadzano porcjami. Jednocześnie zbierano wyptywający eluat do odbieralników. Po analizie

chromatograficznej uzyskanych frakcji, połączono frakcje o wysokiej zawartości S-karwonu, co pozwoliło uzyskać olejek o zawartości S-karwonu wynoszącej 97%.

## 5.8. IZOMERYZACJA S-KARWONU

W odróżnieniu od izomeryzacji limonenu, w procesie izomeryzacji S-karwonu otrzymuje się jeden główny produkt izomeryzacji jakim jest karwakrol. W trakcie izomeryzacji powstają również niewielkie ilości tlenowych pochodnych i związków polimerowych.

### 5.8.1. IZOMERYZACJA S-KARWONU NA Ti-MCM-41

Izomeryzację S-karwonu katalizowaną Ti-MCM-41 badano w temperaturach: 210°C, 220°C i 230°C. Próbki mieszaniny poreakcyjnej do analiz pobierano w następujących odstępach czasu: 60 min., 120 min., 180 min. i 240 min. W celu oddzielenia roztworu reakcyjnego od katalizatora, mieszaninę poreakcyjną odwirowano.

Izomeryzacja S-karwonu katalizowana Ti-MCM-41 co prawda prowadzi do otrzymania produktu (karwakrolu), jednakże wymaga zastosowania wysokiej temperatury procesu, a wydajności uzyskanego produktu nie są wysokie (**Tabela 18**). Przy najniższych zawartościach katalizatora (5% wag.), nawet w najwyższej temperaturze prowadzenia procesu (230°C), wydajność karwakrolu wynosi poniżej 2% mol. Najwyższą wydajność karwakrolu (42% mol przy stopniu przereagowania S-karwonu 48% mol) uzyskano w 230°C oraz przy najwyższej zawartości katalizatora (15% wag.).

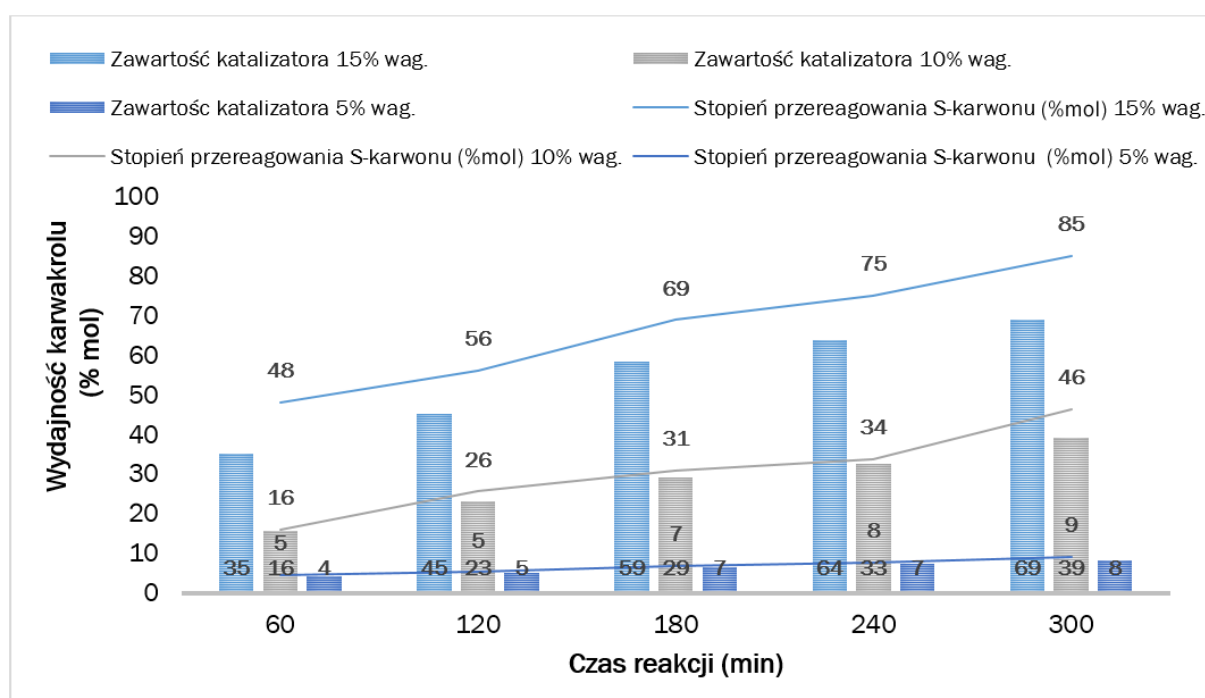
**Tabela 18.** Wpływ czasu reakcji, zawartości katalizatora (Ti-MCM-41) i temperatury na stopień przereagowania S-karwonu i wydajność karwakrolu.

Czas reakcji (min)	60	120	180	240
<b>Zawartość katalizatora (15% wag.), Temperatura procesu 230 °C</b>				
Wydajność karwakrolu (%mol)	23	31	36	42
Stopień przereagowania S-karwonu (%mol)	24	33	37	48
<b>Zawartość katalizatora (10% wag.), Temperatura procesu 230 °C</b>				
Wydajność karwakrolu (%mol)	22	30	35	38
Stopień przereagowania S-karwonu (%mol)	22	31	36	40
<b>Zawartość katalizatora (5% wag.), Temperatura procesu 230 °C</b>				
Wydajność karwakrolu (%mol)	1,	1	2	2
Stopień przereagowania S-karwonu (%mol)	1	2	3	3
<b>Zawartość katalizatora (15% wag.), Temperatura procesu 220 °C</b>				
Wydajność karwakrolu (%mol)	18	27	32	35
Stopień przereagowania S-karwonu (%mol)	18	28	32	36
<b>Zawartość katalizatora (10% wag.), Temperatura procesu 220 °C</b>				
Wydajność karwakrolu (%mol)	6	9	10	10
Stopień przereagowania S-karwonu (%mol)	6	9	10	13
<b>Zawartość katalizatora (5% wag.), Temperatura procesu 220 °C</b>				
Wydajność karwakrolu (%mol)	1	1	1	1
Stopień przereagowania S-karwonu (%mol)	1	1	2	2
<b>Zawartość katalizatora (15% wag.), Temperatura procesu 210 °C</b>				
Wydajność karwakrolu (%mol)	7	11	14	17
Stopień przereagowania S-karwonu (%mol)	7	12	16	21
<b>Zawartość katalizatora (10% wag.), Temperatura procesu 210 °C</b>				
Wydajność karwakrolu (%mol)	1	1	2	4
Stopień przereagowania S-karwonu (%mol)	1	2	2	5
<b>Zawartość katalizatora (5% wag.), Temperatura procesu 210 °C</b>				
Wydajność karwakrolu (%mol)	1	0	0	0
Stopień przereagowania S-karwonu (%mol)	1	1	1	1

Zważywszy na to, że zastosowanie innych katalizatorów dało znacząco lepsze rezultaty w łagodniejszych warunkach reakcji, można stwierdzić, że Ti-MCM-41 nie jest najlepszym katalizatorem dla reakcji izomeryzacji S-karwonu.

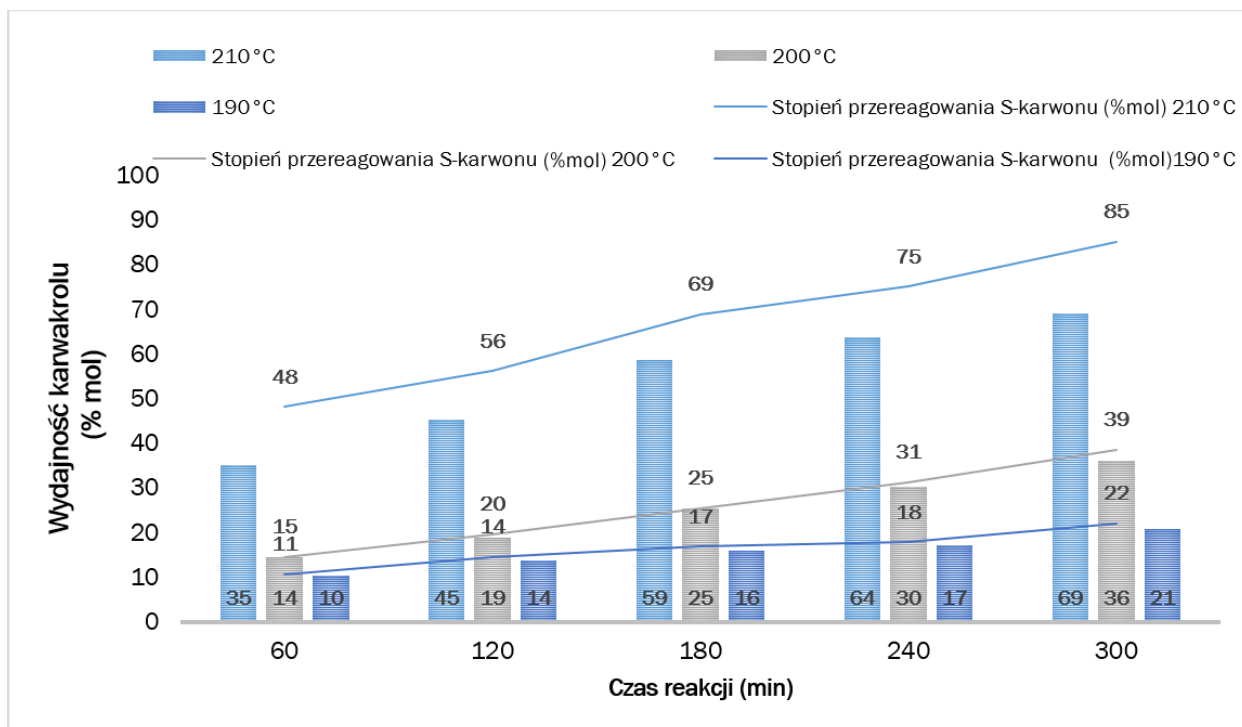
## 5.8.2. IZOMERYZACJA S-KARWONU NA Ti-SBA-15

**Rysunek 82** pokazuje, jak wpływa zawartość katalizatora Ti-SBA-15 na wydajność karwakrolu w reakcji izomeryzacji S-karwonu. Analiza tego rysunku wskazuje, że wzrost zawartości katalizatora w mieszaninie reakcyjnej ma istotne znaczenie dla wydajności karwakrolu. W 210 °C i przy najniższej zawartości katalizatora (5% wag.), wydajność karwakrolu osiągnęła zaledwie 8% mol, przy stopniu przereagowania S-karwonu wynoszącym 9% mol. Przy zawartości katalizatora 15% wag. i w tej samej temperaturze reakcji (210 °C) po 300 minutach prowadzenia izomeryzacji S-karwonu otrzymano karwakrol z wydajnością 69% mol, przy stopniu przereagowania S-karwonu wynoszącym 85% mol.



**Rysunek 82.** Wykres zależności wydajności karwakrolu od czasu prowadzenia izomeryzacji S-karwonu oraz zawartości katalizatora (Ti-SBA-15) w temperaturze 210 °C.

Przy zawartości katalizatora 15% wag., wydajność karwakrolu rośnie ze wzrostem temperatury (**Rysunek 83**). Ze wzrostem temperatury rośnie również różnica pomiędzy stopniem przereagowania substratu, a wydajnością produktu, co wskazuje na większy udział produktów ubocznych.



**Rysunek 83.** Wykres zależności wydajności karwakrolu od czasu prowadzenia izomeryzacji S-karwonu oraz temperatury procesu (190°C, 200°C oraz 210°C), przy zawartości katalizatora Ti-SBA-15 wynoszącej 15% wag.

Analiza danych zawartych w **Tabeli 19** pokazuje, że reakcja nie zachodzi przy najniższej zawartości katalizatora i w najniższej temperaturze reakcji (190°C). W 200°C i przy najniższej zawartości katalizatora wydajność tego produktu osiąga 4% mol, przy stopniu przereagowania S-karwonu wynoszącym 4% mol. Wzrost temperatury procesu o kolejne 10°C (do 210°C), przy najniższej zawartości katalizatora, powoduje powstawanie karwakrolu z niską wydajnością (8% mol), przy stopniu przereagowania S-karwonu wynoszącym 9% mol po 300 minutach prowadzenia reakcji. Najwyższą wydajność karwakrolu uzyskano przy zawartości katalizatora wynoszącej 15% wag. w 200°C, wynosiła ona 69% mol, przy stopniu przereagowania S-karwonu wynoszącym 85% mol.



**Tabela 19.** Wpływ czasu reakcji, zawartości katalizatora Ti-SBA-15 i temperatury na stopień przereagowania S-karwonu i wydajność karwakrolu.

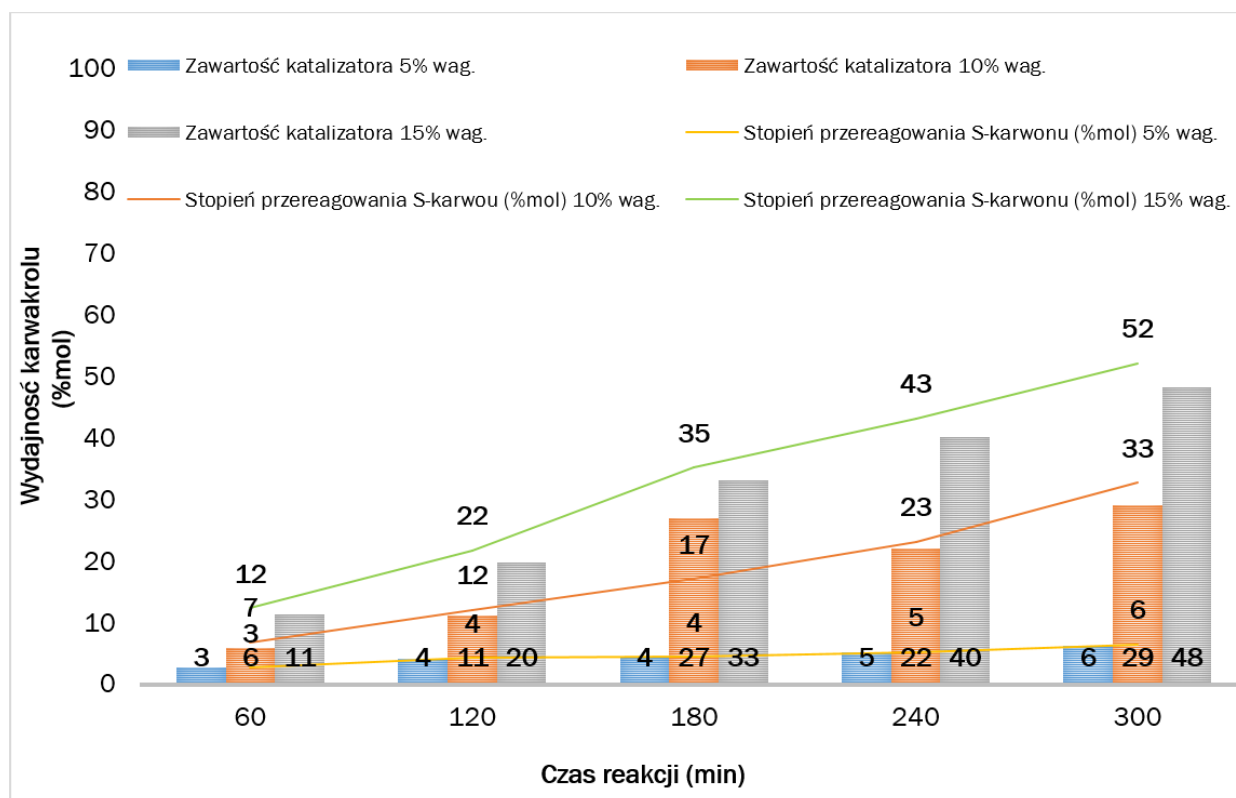
<b>Czas reakcji (min)</b>	<b>60</b>	<b>120</b>	<b>180</b>	<b>240</b>	<b>300</b>
<b>Zawartość katalizatora (15% wag.), Temperatura procesu 210°C</b>					
Wydajność karwakrolu (%mol)	35	45	59	64	69
Stopień przereagowania S-karwonu (%mol)	48	56	69	75	85
<b>Zawartość katalizatora (10% wag.), Temperatura procesu 210°C</b>					
Wydajność karwakrolu (%mol)	16	23	29	33	39
Stopień przereagowania S-karwonu (%mol)	16	26	31	34	46
<b>Zawartość katalizatora (5% wag.), Temperatura procesu 210°C</b>					
Wydajność karwakrolu (%mol)	4	5	7	7	8
Stopień przereagowania S-karwonu (%mol)	5	5	7	8	9
<b>Zawartość katalizatora (15% wag.), Temperatura procesu 200°C</b>					
Wydajność karwakrolu (%mol)	14	19	25	30	36
Stopień przereagowania S-karwonu (% mol)	15	20	25	31	39
<b>Zawartość katalizatora (10% wag.), Temperatura procesu 200°C</b>					
Wydajność karwakrolu (%mol)	8	14	18	21	26
Stopień przereagowania S-karwonu (%mol)	9	15	19	23	27
<b>Zawartość katalizatora (5% wag.), Temperatura procesu 200°C</b>					
Wydajność karwakrolu (%mol)	1	2	2	3	4
Stopień przereagowania S-karwonu (%mol)	2	2	2	3	4
<b>Zawartość katalizatora (15% wag.), Temperatura procesu 190°C</b>					
Wydajność karwakrolu (%mol)	10	14	16	17	21
Stopień przereagowania S-karwonu (%mol)	11	14	17	18	22
<b>Zawartość katalizatora (10% wag.), Temperatura procesu 190°C</b>					
Wydajność karwakrolu (%mol)	6	10	12	13	16
Stopień przereagowania S-karwonu (%mol)	7	11	13	15	17

### 5.8.3. IZOMERYZACJA S-KARWONU NA Ti-SBA-16

Izomeryzację S-karwonu katalizowaną Ti-SBA-16 badano w temperaturach: 190°C, 200°C lub 210°C. Próbkę mieszaniny poreakcyjnej do analiz pobierano w następujących odstępach czasu: 60 min., 120 min., 180 min., 240 min. i 300 min. W celu oddzielenia roztworu reakcyjnego od katalizatora całość odwirowano.

**Rysunki 83, 84 i 85** pokazują, że wraz z wydłużaniem czasu prowadzenia procesu izomeryzacji, stopień przereagowania S-karwonu i wydajność karwakrolu rosną,

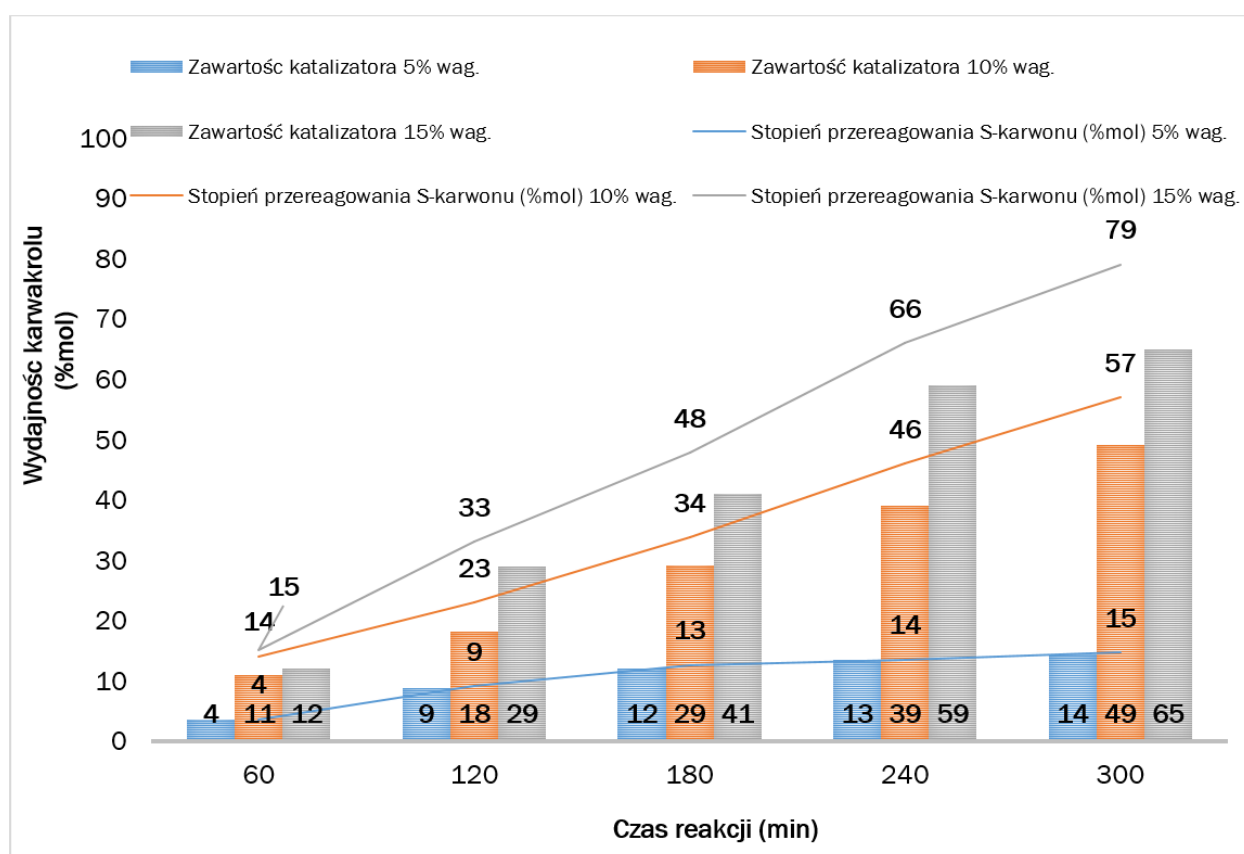
niezależnie od ilości użytego katalizatora. Wzrost zawartości katalizatora w mieszaninie reakcyjnej również zwiększa wartości tych dwóch funkcji opisujących proces. Przy niższych zawartościach katalizatora (5% wag. i 10% wag.) i w badanym zakresie temperatur, wartości stopnia przereagowania S-karwonu i wydajności karwakrolu są zbliżone, co wskazuje na niewielki udział produktów ubocznych w mieszaninie poreakcyjnej. Najwyższą wydajność karwakrolu w temperaturze 190 °C (48% mol przy stopniu przereagowania substratu wynoszącym 52% mol) uzyskano przy najwyższej zawartości katalizatora w mieszaninie reakcyjnej (**Rysunek 84**). W tej samej temperaturze, ale przy trzykrotnie niższej zawartości katalizatora (5% wag.), wydajność tego produktu wyniosła zaledwie 6% mol (przy stopniu przereagowania substratu wynoszącym 6% mol).



**Rysunek 84.** Wykres zależności wydajności karwakrolu od czasu prowadzenia izomeryzacji S-karwonu oraz od zawartości katalizatora Ti-SBA-16 w temperaturze 190 °C.

Z **Rysunku 85** wynika, że wzrost temperatury o 10 °C (do 200 °C) powoduje wzrost stopnia przereagowania S-karwonu i jednocześnie wzrost wydajności produktu (karwakrolu) w badanym zakresie czasów reakcji. Jest to szczególnie widoczne przy niższych zawartościach katalizatora (5% wag. i 10% wag.). Porównując dane z 162

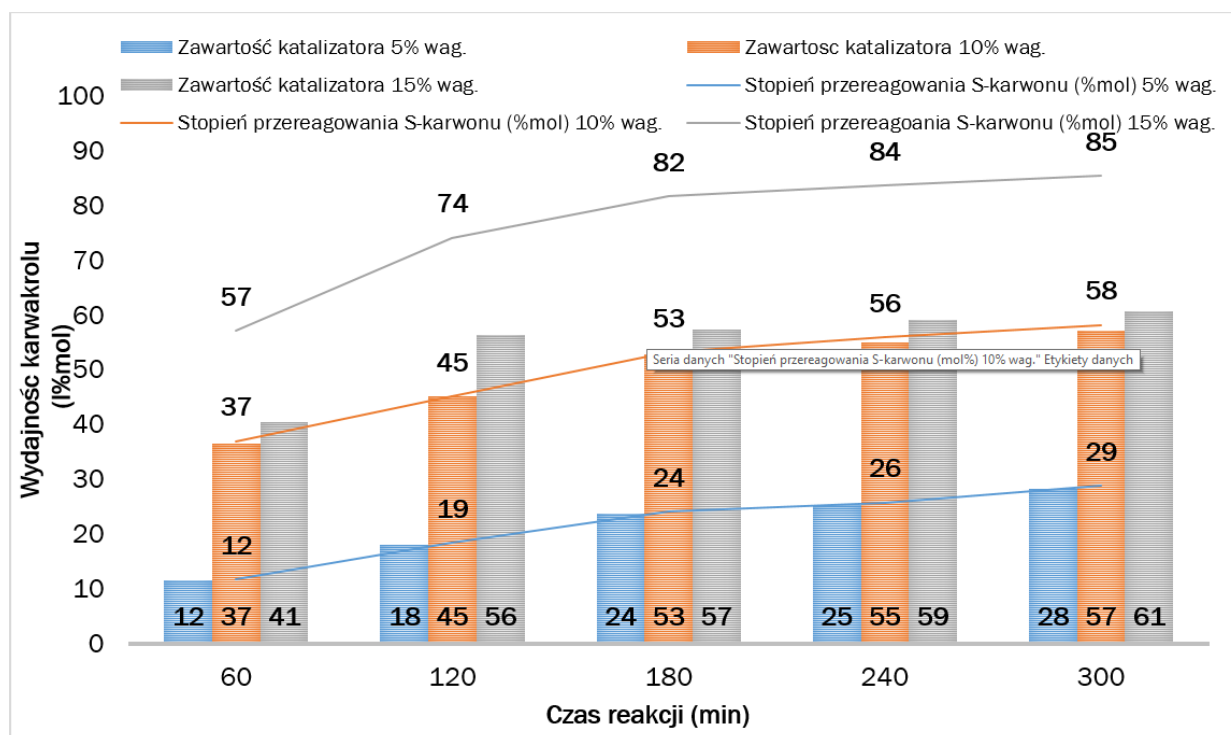
Rysunków 84, 85 i 86 można zaobserwować, że najwyższą wydajność produktu (65% mol przy stopniu przereagowania S-karwonu wynoszącym 79% mol) uzyskano w temperaturze 200 °C i przy zawartości katalizatora wynoszącej 15% wag. W wyższej temperaturze reakcji (210 °C) i przy największej zawartości katalizatora (15% wag.) otrzymano karwakrol ze zbliżoną wydajnością (61% mol), jednakże przy znacznie wyższej wartości stopnia przereagowania S-karwonu (85% mol). Wzrost różnicy między wartościami stopnia przereagowania S-karwonu, a wartościami wydajności karwakrolu wskazuje na większy udział produktów ubocznych w mieszaninie poreakcyjnej (Rysunek 86). Stąd wniosek, że to czas 300 min, temperatura 200 °C i zawartości katalizatora 15% wag., są najbardziej korzystne przy izomeryzacji S-karwonu katalizowanej Ti-SBA-16 biorąc pod uwagę wydajność produktu.



Rysunek 85. Wykres zależności wydajności karwakrolu od czasu prowadzenia izomeryzacji S-karwonu oraz od zawartości katalizatora Ti-SBA-16 w temperaturze 200 °C.

Warto zauważyć, że w najwyższej temperaturze prowadzenia izomeryzacji S-karwonu (Rysunek 86) i przy niższych zawartościach katalizatora (5% wag. oraz 10% wag.), udział produktów ubocznych w mieszaninie poreakcyjnej jest niewielki, na co wskazują niewielkie różnice między wartościami wydajności produktu i stopnia

przereagowania substratu. Chociaż najwyższą wydajność karwakrolu (61% mol) w 210°C otrzymano przy najwyższej zawartości katalizatora, bardziej korzystne jest zmniejszenie zawartości katalizatora do 10% wag., ponieważ umożliwia to uzyskanie znaczącej wydajności produktu 57% mol przy zbliżonej wartości stopnia przereagowania S-karwonu (58% mol). To właśnie te warunki czasu, temperatury i zawartości katalizatora są najbardziej korzystne biorąc pod uwagę selektywność produktu [216].



**Rysunek 86.** Wykres zależności wydajności karwakrolu od czasu prowadzenia izomeryzacji S-karwonu oraz zawartości katalizatora Ti-SBA-16 w temperaturze 210°C.

#### 5.8.4. IZOMERYZACJA S-KARWONU KATALIZOWANA NATURALNYM KLINOPTYLOLITEM

##### Parametry izomeryzacji S-karwonu katalizowanej klinoptylolitem

Izomeryzację S-karwonu katalizowaną klinoptylolitem badano w temperaturach 190°C, 200°C lub 210°C. Próbkę mieszaniny poreakcyjnej do analiz pobierano w następujących odstępach czasu: 60 min., 120 min, 180 min., 240 min. i 300 min. W celu oddzielenia roztworu reakcyjnego od katalizatora, całość odwirowano.

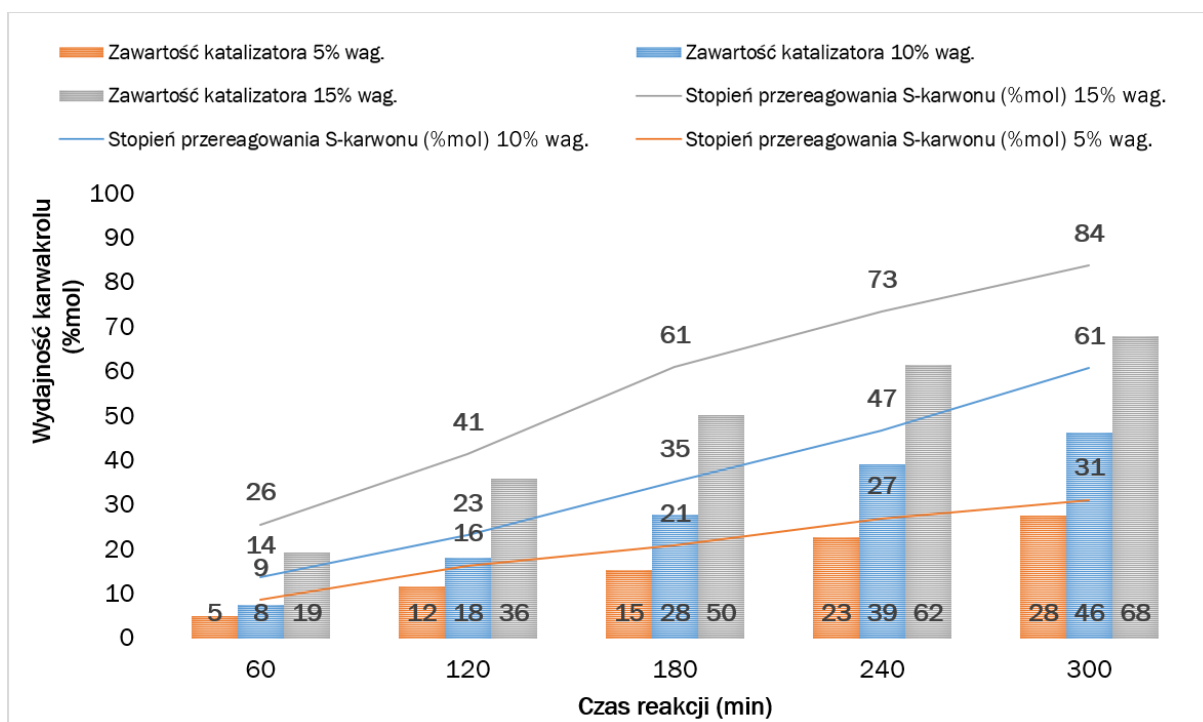
Z Tabeli 20 wynika, że stopień przereagowania S-karwonu rośnie wraz wydłużaniem czasu prowadzenia izomeryzacji dla wszystkich badanych temperatur reakcji i dla każdej zawartości katalizatora. Dla najniższej zawartości katalizatora (5% wag.) i

najniższej temperatury procesu ( $190^{\circ}\text{C}$ ), konwersja S-karwonu wzrasta wraz z wydłużaniem czasu reakcji z 9% mol (czas reakcji 60 min) do 31% mol (czas reakcji 300 min). Wzrost temperatury reakcji o  $10^{\circ}\text{C}$  (do  $200^{\circ}\text{C}$ ) przy tej samej zawartości katalizatora (5% wag.), umożliwia uzyskanie zbliżonej wartości stopnia przereagowania limonenu (34% mol) już po 180 minutach prowadzenia reakcji. Natomiast po 300 minutach prowadzenia reakcji, wartość stopnia przereagowania limonenu osiąga wartość blisko dwukrotnie wyższą niż w  $190^{\circ}\text{C}$ , która wynosi 59% mol. Wzrost temperatury procesu o kolejne  $10^{\circ}\text{C}$ , powoduje, że stopień przereagowania S-karwonu osiąga wartość 81% mol, przy najniższej zawartości katalizatora i po 300 minutach prowadzenia izomeryzacji. Najwyższe wartości stopnia przereagowania S-karwonu zaobserwowano dla najwyższej temperatury, w której prowadzono proces ( $210^{\circ}\text{C}$ ) oraz dla największej zawartości katalizatora (15% wag.). Już po 60 minutach prowadzenia izomeryzacji stopień przereagowania S-karwonu osiągnął wartość 76% mol. W tych warunkach reakcji substrat przereagował całkowicie po 180 minutach prowadzenia reakcji. Z porównania uzyskanych wyników wynika, że zarówno zawartość katalizatora, jak i temperatura procesu mają istotny wpływ na stopień przereagowania S-karwonu. Wyniki te pokazują, że wzrost zawartości katalizatora (a tym samym wzrost liczby centrów aktywnych zawartych w klinoptylolicie) powoduje znaczny wzrost konwersji S-karwonu. Zwiększenie liczby tych centrów aktywnych (centra typu Brönstedta i Lewisa) oznacza większą dostępność dla cząsteczek substratu, natomiast wzrost temperatury przyspiesza dyfuzję tych cząsteczek do porów katalizatora.

**Tabela 20.** Wpływ czasu reakcji, zawartości katalizatora i temperatury izomeryzacji S-karwonu na stopień przereagowania S-karwonu.

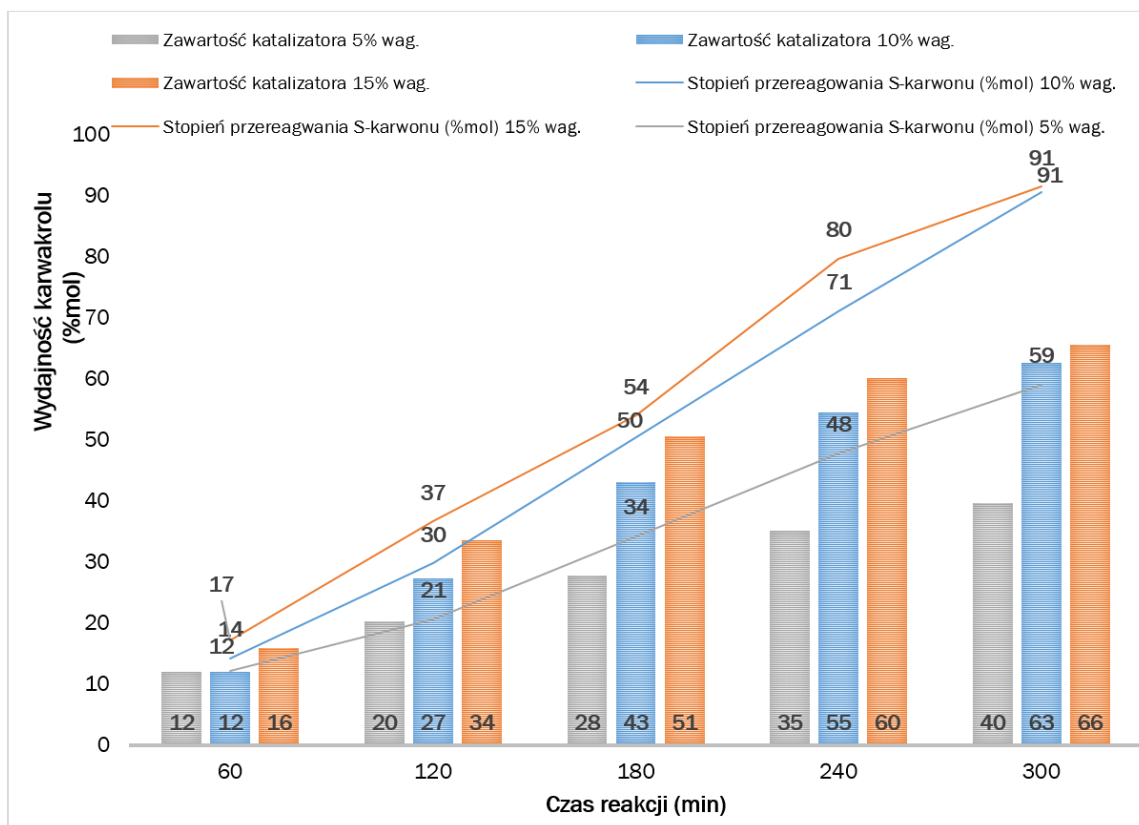
Czas reakcji (min)	60	120	180	240	300
<b>Zawartość klinoptylolitu (5% wag.), temperatura 190 °C</b>					
Stopień przereagowania S-karwonu (%mol)	9	16	21	29	31
<b>Zawartość klinoptylolitu (10% wag.), temperatura 190 °C</b>					
Stopień przereagowania S-karwonu (%mol)	14	23	35	47	61
<b>Zawartość klinoptylolitu (15% wag.), temperatura 190 °C</b>					
Stopień przereagowania S-karwonu (%mol)	26	41	61	73	84
<b>Zawartość klinoptylolitu (5% wag.), temperatura 200 °C</b>					
Stopień przereagowania S-karwonu (%mol)	12	21	34	48	59
<b>Zawartość klinoptylolitu (10% wag.), temperatura 200 °C</b>					
Stopień przereagowania S-karwonu (%mol)	14	30	50	71	90
<b>Zawartość klinoptylolitu (15% wag.), temperatura 200 °C</b>					
Stopień przereagowania S-karwonu (%mol)	17	37	54	80	91
<b>Zawartość klinoptylolitu (5% wag.), temperatura 210 °C</b>					
Stopień przereagowania S-karwonu (%mol)	34	50	67	69	81
<b>Zawartość klinoptylolitu (10% wag.), temperatura 210 °C</b>					
Stopień przereagowania S-karwonu (%mol)	58	82	83	84	98
<b>Zawartość klinoptylolitu (15% wag.), temperatura 210 °C</b>					
Stopień przereagowania S-karwonu (%mol)	76	93	100	100	100

Rysunki 87-89 pokazują, że wydajność karwakrolu rośnie wraz z wydłużaniem czasu prowadzenia reakcji oraz ze wzrostem zawartości katalizatora. Warto zauważyć, że przy najniższej zawartości katalizatora (5% wag.) i w najniższej badanej temperaturze reakcji (190 °C) stopień przereagowania S-karwonu (31% mol) oraz wydajność karwakrolu (28% mol) są zbliżone co do wartości, co wskazuje na niewielką ilość produktów ubocznych (Rysunek 87). Im większa zawartość katalizatora tym różnice pomiędzy wartościami stopnia przereagowania substratu i wydajnością produktu są większe, a tym samym zwiększa się ilość produktów ubocznych.



**Rysunek 87.** Wykres zależności wydajności karwakrolu od czasu prowadzenia izomeryzacji S-karwonu oraz od zawartości katalizatora (klinoptylolitu) w temperaturze 190 °C.

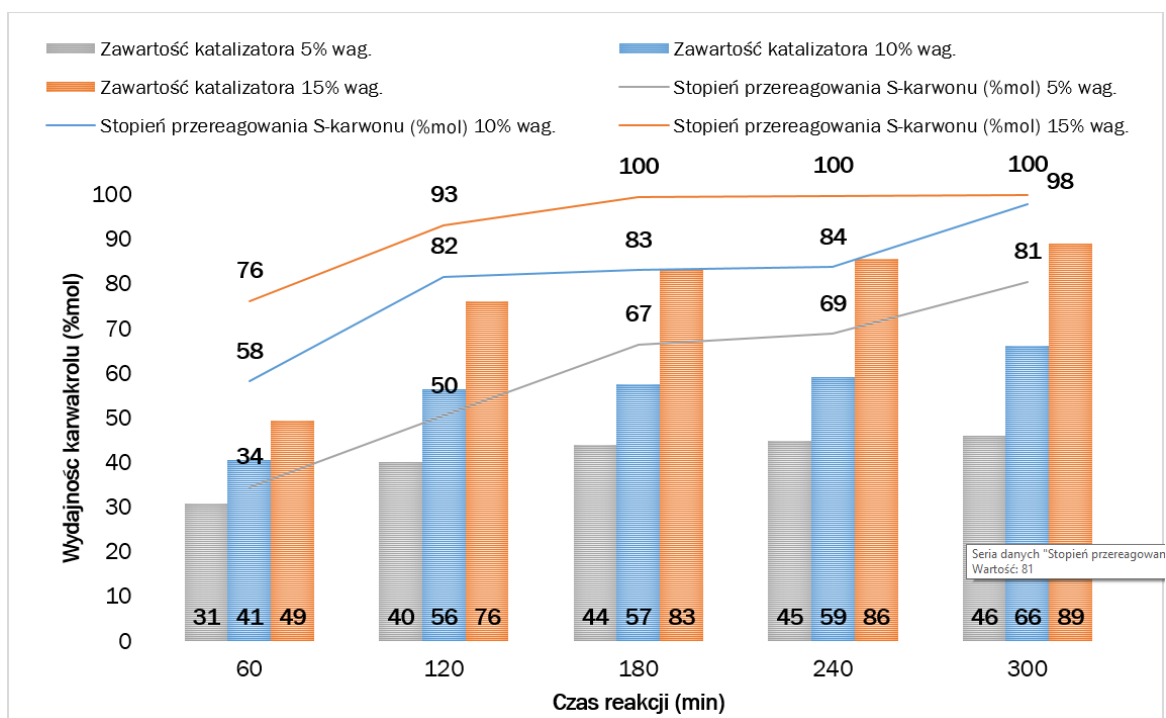
Na **Rysunku 88** oraz **Rysunku 89** dodatkowo zauważalne jest, że im dłuższy czas prowadzenia reakcji tym większa ilość produktów ubocznych o czym również świadczą różnice pomiędzy wartościami stopnia przereagowania substratu i wydajnością produktu.



**Rysunek 88.** Wykres zależności wydajności karwakrolu od czasu prowadzenia izomeryzacji S-karwonu oraz zawartości katalizatora (klinoptylolitu) w temperaturze 200 °C.

**Rysunki 87-89** pokazują, że wzrost wydajności karwakrolu jest szczególnie widoczny na początku procesu. Na wydajność karwakrolu wpływa zarówno wzrost temperatury reakcji, jak i wzrost zawartości katalizatora. Wydajność karwakrolu w najniższej temperaturze reakcji (190 °C) wyniosła 5% mol (**Rysunek 87**) po czasie reakcji 60 min, podczas gdy w tym samym czasie w 210 °C wydajność karwakrolu była prawie sześciokrotnie wyższa (31% mol) (**Rysunek 89**) przy tej samej zawartości katalizatora (5% wag.). Warto zauważyć, że przy najwyższej zawartości katalizatora (15% wag.), wydajności produktu były bardzo zbliżone w 190 °C i 200 °C (**Rysunek 87** oraz **Rysunek 88**) oraz przy zawartości katalizatora 10% wag. i w 200 °C, jednak podwyższenie temperatury procesu o kolejne 10 °C (do 210 °C) pozwoliło na uzyskanie wyższej wydajności karwakrolu (**Rysunek 89**). Najprawdopodobniej wynika to z faktu, że wzrost temperatury zwiększa szybkość dyfuzji S-karwonu do porów katalizatora, dzięki czemu więcej cząsteczek związku organicznego może w krótszym czasie związać się z centrami aktywnymi katalizatora.





**Rysunek 89.** Wykres zależności wydajności karwakrolu od czasu prowadzenia izomeryzacji S-karwonu oraz zawartości katalizatora (klinoptylolitu) w temperaturze 210 °C.

Najwyższą wydajność karwakrolu (89% mol) uzyskano w najwyższej temperaturze (210 °C), przy najwyższej zawartości katalizatora (15% wag.) i po 300 minutach prowadzenia reakcji izomeryzacji S-karwonu. Są to najbardziej korzystne warunki prowadzenia izomeryzacji S-karwonu katalizowanej klinoptylolitem.

W porównaniu z wynikami uzyskanymi dotychczas przez innych badaczy (**Tabela 21**), uzyskana wydajność karwakrolu jest stosunkowo wysoka. Lepsze wyniki uzyskały jedynie grupy badawcze, które stosowały w procesie izomeryzacji bardziej skomplikowaną aparaturę lub rozpuszczalniki organiczne. Gorsze wyniki uzyskały natomiast grupy badawcze, które jako katalizator stosowały H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

**Tabela 21.** Porównanie danych literaturowych obejmujących warunki procesu izomeryzacji S-karwonu oraz wydajności karwakrolu z wynikami przeprowadzonych badań.

Katalizator	Czas reakcji (min)	Temperatura (°C)	Aparatura, dodatkowe warunki	Wydajność karwakrolu (%mol)	Autorzy (Rok)
40% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	180	230	szklana kolba	61	Ritter i Ginsburg (1950) [87]
Kwas p-toluenosulfonowy	35	180	reaktor mikrofalowy, ciśnienie 3300 hPa	85	Raner, Strauss i współpracownicy (1995) [90]
Montmorylonit	300	150	autoklaw	98,3	Liu, Zhou i współpracownicy (2016) [92]
Klinoptylolit	300	210	Szklana kolba	89	Retajczyk, Wróblewska (2020) [216]

Prezentowany proces izomeryzacji S-karwonu z udziałem klinoptylolitu jest przyjazny dla środowiska z dwóch powodów. Po pierwsze, podczas izomeryzacji nie stosowano rozpuszczalników organicznych, po drugie do izomeryzacji stosuje się tani katalizator zeolityowy pochodzenia naturalnego jakim jest klinoptylolit [216].

#### 5.8.5. IZOMERYZACJA S-KARWONU I LIMONENU NA SYNTETYCZNYM KLINOPTYLOLITACH

Izomeryzację S-karwonu katalizowaną syntetycznym klinoptylolitem badano w temperaturach: 200°C, 210°C i 220°C. Próbkę mieszaniny poreakcyjnej do analiz pobierano w następujących odstępach czasu: 60 min., 120 min., 180 min. i 240 min. Natomiast izomeryzację limonenu przeprowadzono w temperaturach 150°C, 160°C i 170°C. Próbkę mieszaniny poreakcyjnej do analiz pobierano w następujących odstępach czasu: 60 min., 120 min., 180 min., 240 min. oraz 24 godziny. W celu oddzielenia roztworu reakcyjnego od katalizatora, całość odwirowano.

W Tabeli 22 przedstawiono wpływ badanych parametrów reakcji (czasu, temperatury procesu oraz zawartości katalizatora) na wydajność karwakrolu. Można zaobserwować, że wzrost temperatury procesu oraz wzrost zawartości katalizatora, tak jak w przypadku

zastosowania innych katalizatorów, powodują wzrost wydajności produktu w miarę wydłużania czasu reakcji. W najniższej temperaturze procesu (200 °C) i przy najniższej zawartości katalizatora uzyskano niewielką wydajność karwakrolu wynoszącą zaledwie 6% mol. Jednakże w takich warunkach substrat niemal całkowicie przereagował do produktu. Na nieznaczny udział produktów ubocznych wskazuje różnica wartości stopnia przereagowania substratu i wydajności produktu. We wszystkich badanych temperaturach i dla wszystkich zawartości katalizatora, zaobserwowano niewielkie różnice pomiędzy wartościami stopnia przereagowania S-karwonu i wydajnością karwakrolu, co wskazuje na znikomą ilość produktów ubocznych. Większe ilości produktów ubocznych powstały dopiero w najwyższej temperaturze reakcji, przy najwyższej zawartości katalizatora i po 240 minutach prowadzenia reakcji. W takich warunkach uzyskano karwakrol z wydajnością 65% mol, przy stopniu przereagowania S-karwonu wynoszącym 73% mol. Warto zauważyć, że skrócenie czasu reakcji w tej temperaturze oraz przy tej zawartości katalizatora (220 °C, 15% wag.) do 180 minut, umożliwia uzyskanie karwakrolu z wydajnością wynoszącą 57% mol, przy stopniu przereagowania S-karwonu wynoszącym 58% mol. Dlatego ta temperatura, zawartość katalizatora i czas reakcji są w tym wypadku najbardziej korzystne. Niewątpliwą zaletą zastosowania syntetycznego klinoptylolitu jest otrzymanie znaczącej wydajności produktu przy niewielkim udziale produktów ubocznych, jednakże proces wymaga zastosowania wyższej temperatury niż w przypadku użycia naturalnego klinoptylolitu [217].

**Tabela 22.** Wpływ czasu reakcji, zawartości katalizatora i temperatury na stopień przereagowania S-karwonu i wydajność karwakrolu.

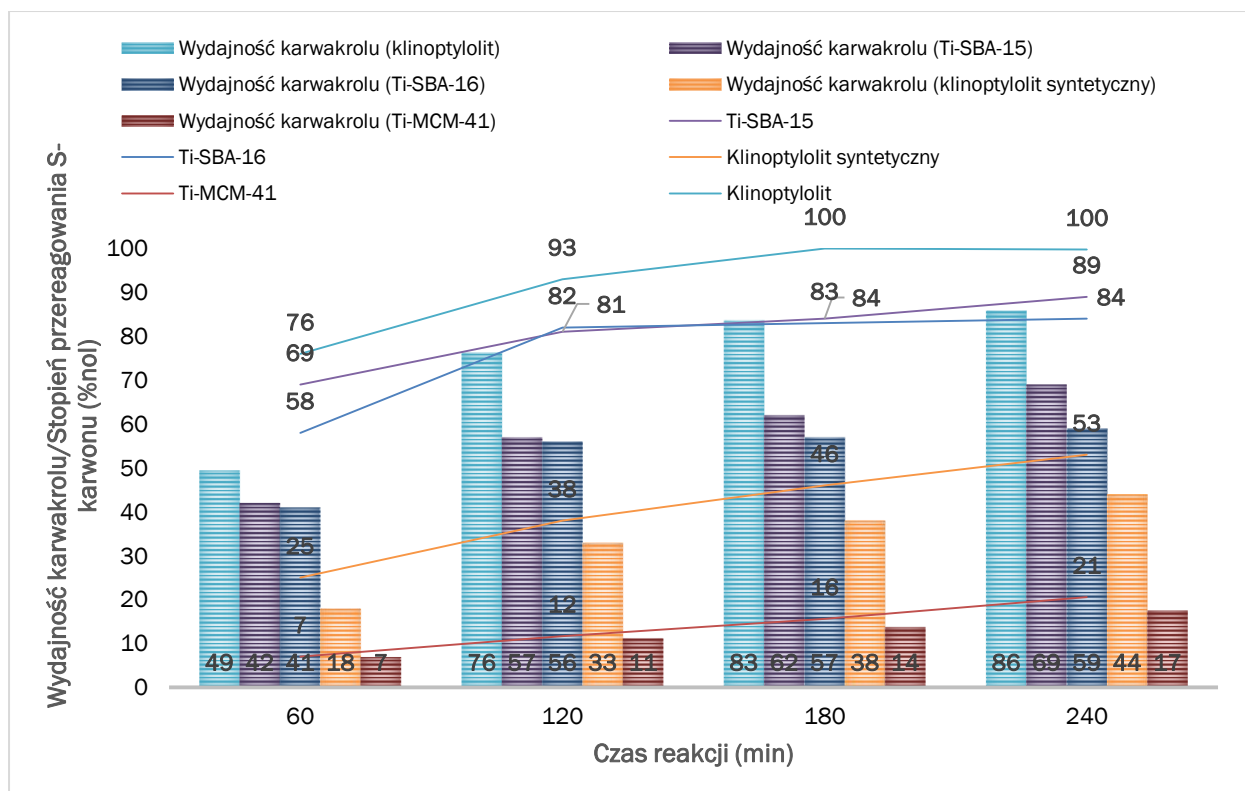
Czas reakcji (min)	60	120	180	240
<b>Zawartość katalizatora (15% wag.), Temperatura procesu 220 °C</b>				
Wydajność karwakrolu (%mol)	38	51	57	65
Stopień przereagowania S-karwonu (%mol)	38	52	58	73
<b>Zawartość katalizatora (10% wag.), Temperatura procesu 220 °C</b>				
Wydajność karwakrolu (%mol)	25	38	45	52
Stopień przereagowania S-karwonu (%mol)	25	38	46	53
<b>Zawartość katalizatora (5% wag.), Temperatura procesu 220 °C</b>				
Wydajność karwakrolu (%mol)	19	27	30	34
Stopień przereagowania S-karwonu (%mol)	19	27	31	35
<b>Zawartość katalizatora (15% wag.), Temperatura procesu 210 °C</b>				
Wydajność karwakrolu (%mol)	18	33	38	44
Stopień przereagowania S-karwonu (% mol)	18	34	41	47
<b>Zawartość katalizatora (10% wag.), Temperatura procesu 210 °C</b>				
Wydajność karwakrolu (%mol)	15	23	27	34
Stopień przereagowania S-karwonu (%mol)	15	23	30	36
<b>Zawartość katalizatora (5% wag.), Temperatura procesu 210 °C</b>				
Wydajność karwakrolu (%mol)	10	14	18	27
Stopień przereagowania S-karwonu (%mol)	10	14	18	27
<b>Zawartość katalizatora (15% wag.), Temperatura procesu 200 °C</b>				
Wydajność karwakrolu (%mol)	8	10	14	17
Stopień przereagowania S-karwonu (%mol)	8	11	16	21
<b>Zawartość katalizatora (10% wag.), Temperatura procesu 200 °C</b>				
Wydajność karwakrolu (%mol)	6	9	11	14
Stopień przereagowania S-karwonu (%mol)	6	9	12	14
<b>Zawartość katalizatora (5% wag.), Temperatura procesu 200 °C</b>				
Wydajność karwakrolu (%mol)	0	2	3	6
Stopień przereagowania S-karwonu (%mol)	0	2	3	6

W przypadku izomeryzacji limonenu na syntetycznym klinoptylolicie produkty reakcji (terpinolen i p-cymen) uzyskano jedynie w temperaturze 160 °C i przy zawartości katalizatora wynoszącej 15% wag. oraz w temperaturze wynoszącej 170 °C

i przy zawartościach katalizatora wynoszących 10% wag. oraz 15% wag. Warto zaznaczyć, że maksymalna wartość wydajności terpinolenu i p-cymenu nie przekroczyła 3% mol przez cały czas prowadzenia procesu, nawet w najwyższej badanej temperaturze (170 °C) i przy najwyższej zawartości katalizatora (15% wag.). Stopień przereagowania limonenu po 24 godzinach prowadzenia procesu w temperaturze 170 °C i przy zawartości katalizatora wynoszącej 15% wag. osiągnął wartość 12% mol. Warto zaznaczyć, że uzyskana w tych warunkach mieszanina poreakcyjna miała silnie brunatną barwę, a w jej skład wchodziły liczne utlenione pochodne (terpenów i produktów ich rozkładu) oraz związki polimerowe.

#### 5.8.6. PORÓWNANIE WYNIKÓW UZYSKANYCH PODCZAS IZOMERYZACJI S-KARWONU

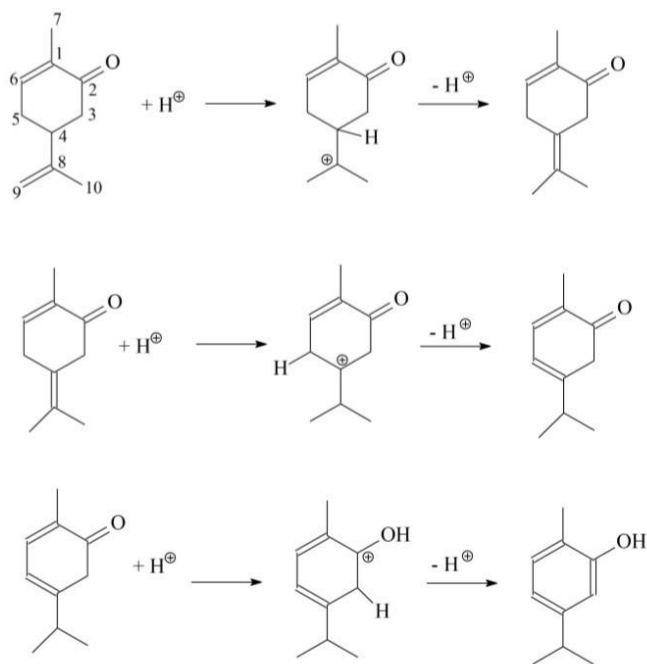
Na **Rysunku 90** przedstawiono porównanie izomeryzacji S-karwonu z zastosowaniem różnych katalizatorów. Proces został porównany w tych samych warunkach czasu (od 60 do 240 minut), temperatury (210 °C) i zawartości katalizatora (15% wag.). Na tej podstawie można stwierdzić, że najbardziej korzystne pod względem wysokiej wydajności produktu jest zastosowanie naturalnego klinoptylolitu. Najwyższą wydajność karwakrolu (89% mol przy stopniu przereagowania S-karwonu wynoszącym 100% mol) uzyskano z zastosowaniem tego naturalnego katalizatora w 210 °C po 240 minutach prowadzenia reakcji i przy zawartości katalizatora wynoszącej 15% wag. Spośród katalizatorów tytanowo-silikatowych, najwyższą wydajność karwakrolu uzyskano z zastosowaniem katalizatora Ti-SBA-15 (69% mol, przy stopniu przereagowania S-karwonu wynoszącym 89% mol) w tych samych warunkach czasu, temperatury i zawartości katalizatora (240 min, 210 °C i 15% wag.). Najgorzej w tych warunkach czasu, temperatury i zawartości katalizatora (240 min, 210 °C i 15% wag., odpowiednio) poradził sobie katalizator Ti-MCM-41. Z użyciem tego katalizatora uzyskano karwakrol z wydajnością wynoszącą 17% mol, przy stopniu przereagowania S-karwonu wynoszącym 21% mol. Zastosowanie tego katalizatora, jak również pozostałych katalizatorów (poza naturalnym klinoptylolitem, którego zastosowanie prowadziło do całkowitego przereagowania S-karwonu) ma sens w innych warunkach temperatury, czasu oraz zazwyczaj tej samej (15% wag.) zawartości katalizatora lub niższej (10% wag.).



**Rysunek 90.** Wykres zależności wydajności karwakrolu i stopnia przereagowania S-karwonu od czasu prowadzenia izomeryzacji S-karwonu oraz rodzaju użytego katalizatora, który stosowano w ilości 15% wag. i w temperaturze 210°C.

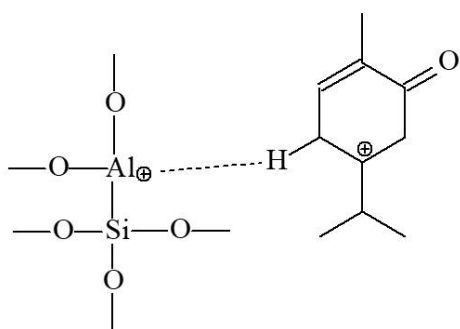
### Mechanizm izomeryzacji S-karwonu

W pierwszym etapie proton pochodzący z silnie kwasowego miejsca (miejsce kwasowe Brönsteda) przyłącza się do podwójnego wiązania w pozycji 8-9 cząsteczki karwonu i jednocześnie tworzy się karbokation na atomie C8. Następnie usunięcie protonu z atomu C4 cząsteczki karwonu prowadzi do powstania wiązania podwójnego w pozycji C4-C8. W drugim etapie proton pochodzący z miejsca kwasowego Brönsteda przyłącza się do wiązania podwójnego w pozycji 4-8 i obserwuje się tworzenie jonu karboniowego na atomie C4. Następnie proton z atomu C5 jest usuwany, co prowadzi do powstania podwójnego wiązania w pozycji C4-C5. W trzecim etapie proton z miejsca kwasowego Brönsteda zostaje przyłączony do grupy karbonylowej, co powoduje powstanie grupy hydroksylowej i jednocześnie powstaje jon karboniowy na atomie C2. Eliminacja protonu z atomu C3 prowadzi do powstania podwójnego wiązania w pozycji C2-C3 (**Rysunek 91**).



**Rysunek 91.** Mechanizm izomeryzacji S-karwonu z zastosowaniem klinoptylolitu.

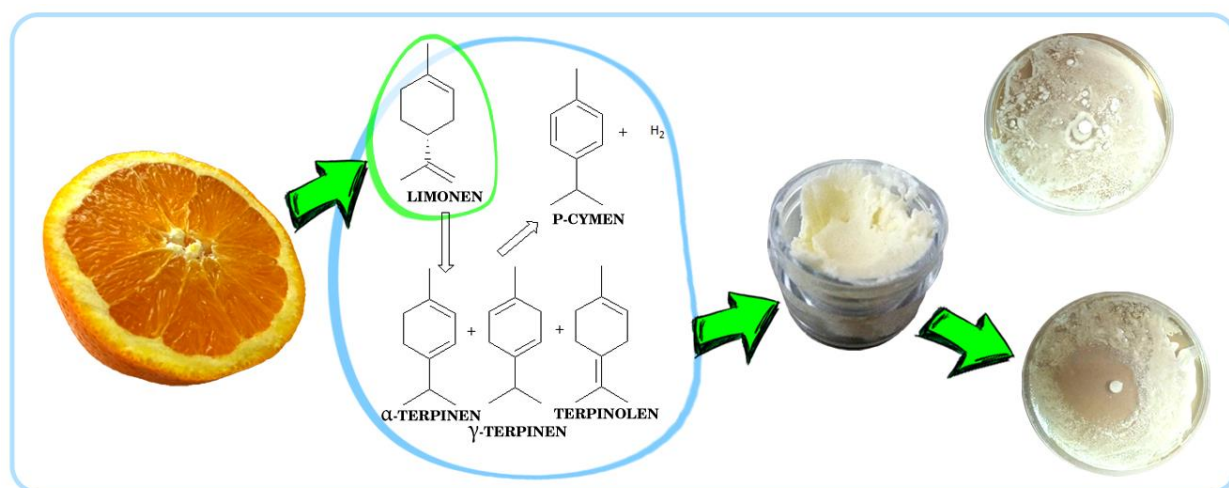
W eliminacji protonu z pozycji: 4, 5 lub 3 może brać udział miejsce kwasowe Lewisa (jest to miejsce kwasowe Lewisa na atomie glinu). Przykład usuwania protonów z pozycji 5 pokazano na **Rysunku 92** (w podobny sposób może nastąpić usuwanie protonów z pozycji 4 i 3).



**Rysunek 92.** Możliwy sposób usunięcia protonu z pozycji 5.

## 5.9. BADANIE WŁAŚCIWOŚCI MIKROBIOLOGICZNYCH LIMONENU I PRODUKTÓW JEGO IZOMERYZACJI JAKO DODATKÓW DO PRODUKTÓW KOSMETYCZNYCH (KREMÓW)

Właściwości mikrobiologiczne limonenu, S-karwonu oraz produktów izomeryzacji tych związków (terpinolenu,  $\alpha$ -terpinenu,  $\gamma$ -terpinenu w przypadku izomeryzacji limonenu, a także p-cymenu, który jest produktem dehydroaromatyzacji limonenu oraz karwakrolu w przypadku izomeryzacji S-karwonu) są znane. Jednak mieszaniny poreakcyjne po procesach izomeryzacji związków terpenowych (w całości, bez rozdzielania na czyste składniki) nie były dotąd stosowane w badaniach mikrobiologicznych. Dlatego w tej dysertacji postanowiono przeprowadzić takie badania min. dla mieszaniny poreakcyjnej otrzymanej po izomeryzacji limonenu – z mieszaniny oddzielano jedynie katalizator przez odwirowanie (**Rysunek 93**).



**Rysunek 93.** Schemat ogólny, prezentujący wykorzystanie limonenu pozyskanego ze skórek pomarańczy oraz produktów jego izomeryzacji w badaniach mikrobiologicznych oraz w charakterze składników kremów.

Wykorzystanie mieszaniny produktów otrzymywanych w procesie izomeryzacji, zamiast pojedynczych składników takiej mieszaniny, obniżyłoby koszty produkcji preparatów o działaniu leczniczym, ponieważ nie wymagałoby to zastosowania etapu izolacji poszczególnych składników. Taką mieszaninę poreakcyjną można potraktować jak otrzymany sztucznie olejek eteryczny, który zawiera niewielką ilość składników. Do testów mikrobiologicznych wykorzystano następujące mikroorganizmy: bakterie gram



ujemne *E. coli* K12 (ACCT 25922) oraz bakterie gram dodatnie *S. epidermidis* (ACCT 49461), drożdżaki: *C. albicans* i *Trichophyton rubrum*, a także następujące grzyby: *T. rubrum*, *A. niger*, *P. commune*, *Alternaria alternata*, *T. viride*, and *C. cladosporioides*. Mikroorganizmy zostały wyizolowane z budynków mieszkalnych przy użyciu metody sedymentacyjnej, a następnie przeprowadzono ich identyfikację za pomocą badań morfologicznych i biochemicznych.

### 5.9.1. TESTY MIKROBIOLOGICZNE

Mikroorganizmy, które zostały wykorzystane do badań pochodziły z Instytutu Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. W badaniach wykorzystano 24-godzinne hodowle bakteryjne na podłożu Plate Control Agar (BioMaxima, Lublin, Polska) dla *E. coli* oraz Brain Heart Infusion (BHI, *S. epidermidis*). Do przygotowania roztworów zarodników grzybów posłużyły siedmiodniowe hodowle prowadzone na agarze skośnym w temperaturze 37 °C w przypadku drożdży i 25 °C w przypadku pozostałych grzybów. W badaniach wykorzystano pożywkę Sabourauda (BioMaxima) do hodowli drożdży oraz grzybów dermatofitowych *T. rubrum* oraz pożywkę Malt Extract Agar (Merck, Darmstadt, Niemcy) do hodowli grzybów strzępkowych. Stężenie zawiesiny grzybów oznaczano metodą spektrofotometryczną przy długości fali  $\lambda = 550$  nm, natomiast przy długości fali  $\lambda = 550$  nm w przypadku bakterii. W doświadczeniach stosowano zawiesinę grzybów (fragmenty grzybni i zarodniki) o stężeniu  $1,76 \times 10^7$  JTK (jednostki tworzące kolonie)  $\times \text{cm}^{-3}$  oraz zawiesinę bakteryjną o stężeniu  $1,4 \times 10^8$  (około 0,5 w skali McFarland'a). Zawiesiny przygotowano w 0,85% roztworze NaCl. Ocenę zahamowania wzrostu badanych mikroorganizmów przeprowadzono metodą dyfuzyjno-krażkową. Na sterylne papierowe krążki (Whatman nr 1, średnica 5 mm) nanoszono badane związki w ilości 10  $\mu\text{L}$ /krażek. Zostały one umieszczone w różnych miejscach na powierzchni płytek agarowych. Przeprowadzono inkubację mikroorganizmów w następujących warunkach: bakterie i drożdże w temperaturze 37 °C przez 24 godziny oraz grzyby w temperaturze 25 °C przez 72 godziny.

### 5.9.2. PRZYGOTOWANIE KREMÓW

W celu przygotowania kremów odważono fazę olejową, która zawierała 12,5 g oleju krokoszewego oraz 3 g wosku pszczelego. Następnie odważono fazę wodną, która składała się z 3,5 g mocznika, 0,5 g alantoniny, 21,25 g wody oraz terpinolenu w ilości 0,2 g lub 0,83 g, co stanowi odpowiednio: 0,5% wag. (nazwa kremu - KRT1) i 2% wag. (nazwa kremu - KRT2) (terpinolen wykazał najszersze działanie przeciwdrobnoustrojowe, które przedstawiono szczegółowo poniżej, dlatego jedynie ten związek wykorzystano do przygotowania kremów leczniczych w przypadku badań nad limonenem i produktami jego przemian).

Zlewki zawierające fazę olejową i fazę wodną umieszczono w łaźni wodnej o temperaturze 80°C do czasu rozpuszczenia się składników fazy olejowej. Następnie fazę wodną dodawano do fazy olejowej intensywnie mieszając. Mieszanie prowadzono do uzyskania jednorodnej kremowej konsystencji o lekko żółtym zabarwieniu, co przedstawia **Rysunek 94**.



**Rysunek 94.** Fotografie przygotowanych kremów KRT1 (z lewej) oraz KRT2 (z prawej).

Analogicznie przygotowano kremy zawierające S-karwon, karwakrol i mieszaninę poreakcyjną po izomeryzacji S-karwonu z użyciem Ti-SBA-15 (katalizator oddzielono przez odwirowanie). W tym przypadku do fazy wodnej odważono S-karwon, karwakrol lub mieszaninę poreakcyjną w ilości 0,2 g, 0,4 g, 0,6 g i 0,8 g, co stanowi odpowiednio: 0,5% wag. (KRS1), 1% wag.(KRS2), 1,5% wag (KRS3), 2% wag. (KRS4) i 3% wag. (KRS5) (dla kremów z S-karwonem) lub 0,5% wag. (KRK1), 1% wag.(KRK2), 1,5% wag (KRK3), 2% wag. (KRK4) i 3% wag. (KRK5) (dla kremów z karwakrolem) lub 0,5% wag.

(KRM1), 1% wag.(KRM2), 1,5% wag (KRM3), 2% wag. (KRM4) i 3% wag. (KRM5) (dla mieszaniny poreakcyjnej po izomeryzacji S-karwonu).

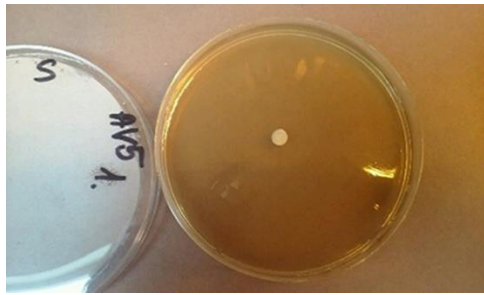
### 5.9. 3. DYSKUSJA WYNIKÓW

Badaniom mikrobiologicznym podlegał naturalnego pochodzenia olejek ze skórek pomarańczy o zawartości limonenu wynoszącej 96%, R-limonen (syntetyczny) zakupiony w firmie Sigma (97%, Sigma, Kawasaki, Japonia), mieszanina poreakcyjna po izomeryzacji limonenu (w skład której wchodziły następujące związki: limonen (11,1%),  $\alpha$ -terpinen (18,1%),  $\gamma$ -terpinen (9,02%), terpinolen (13,4%) i p-cymen (31,1%)) oraz każdy związek znajdujący się w mieszaninie poreakcyjnej z osobna. Wyniki testów zostały umieszczone w tabeli (**Tabela 23**).

**Tabela 23.** Strefa zahamowania wzrostu (mm)±SD dla limonenu i produktów jego izomerizacji/dehydroaromatyzacji – badania wykonano metodą dyfuzyjno-krażkową

Mikroorganizm	Substancja								
	Olejek ze skórek pomarańczy (zawartość)	Mieszanina po izomerizacji limonenu	p-cymen	γ-terpinen	Limonen (97%, Sigma)	terpinolen	α-terpinen		
<i>E. coli</i>	9,0±0,1	21,0±0,2	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	21,3±0,1	9,2±0,0		
<i>S. epidermidis</i>	9,1±0,1	24,1±0,3	8,3±0,2	0,0±0,0	10,3±0,2	18,4±0,4	18,5±0,1		
<i>C. albicans</i>	25,2±0,2	33,3±0,3	0,0±0,0	0,0±0,0	13,1±0,3	20,1±0,7	20,2±0,4		
<i>T. rubrum</i>	9,1±1,0	90,0±2,0	0,0±0,0	42,0±1,5	10,2±0,0	25,2±0,9	27,2±0,7		
<i>T. viride</i>	12,0±0,1	21,1±0,2	0,0±0,0	0,0±0,0	14,2±0,3	42,2±1,0	14,2±0,2		
<i>A. niger</i>	0,0±0,0	0,0±0,0	8,1±0,2	0,0±0,0	13,3±0,8	32,3±1,0	0,0±0,0		
<i>P. commune</i>	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	22,3±0,0	0,0±0,0		
<i>C. cladosporioides</i>	33,4±0,3	12,0±0,1	0,0±0,0	0,0±0,0	16,0±0,5	52,2±1,0	14,2±0,0		
<i>A. alternata</i>	0,0±0,0	12,0±0,1	0,0±0,0	0,0±0,0	12,0±0,0	23,2±0,0	10,1±0,0		

Zastosowane w badaniach związki, jak również ich mieszanina w postaci mieszaniny poreakcyjnej, wykazywały wysoką aktywność przeciwdrobnoustrojową, przy czym tylko terpinolen wykazał aktywność przeciwko wszystkim badanym drobnoustrojom. Terpinolen był najbardziej aktywny przeciwko *T. viride*, *C. cladosporioides*, *A. niger* oraz *A. alternata*. Wielkość strefy zahamowania wzrostu wokół papierowych krążków nasączonych terpinolenem wynosiła od 18,4 do 52,0 mm. Znaczące rozmiary stref hamujących rozwój drobnoustrojów uzyskano stosując mieszaninę po izomeryzacji/dehydroaromatyzacji limonenu. Mieszanina ta wykazała najwyższą aktywność przeciwko *T. rubrum* (strefa zahamowania wzrostu wynosiła 90,0 mm). Ponadto mieszanina ta wykazała wysoką aktywność przeciwko bakteriom *E. coli* oraz *S. epidermidis*, a także przeciwko grzybom *C. albicans*. Jednakże nie zaobserwowano stref zahamowania wzrostu wokół krążków nasączonych mieszaniną poreakcyjną dla *A. Niger* oraz *P. commune*. Olejek eteryczny pozyskany ze skórek pomarańczy nie wykazał aktywności przeciwko *A. Niger*, *P. commune* oraz *A. alternata*. Strefy zahamowania wzrostu wokół krążków nasączonych olejkiem ze skórek pomarańczy wynosiły od 0,0 do 33,4 mm. Z kolei syntetyczny limonen nie wykazał aktywności przeciwko *E. coli* oraz *P. commune*. W przypadku tego związku strefy zahamowania wzrostu wokół krążków zawierających limonen wynosiły od 0,0 do 16,0 mm. Zarówno limonen w postaci olejku, jak i limonen syntetyczny najsilniej działały przeciwko *C. cladosporioides*.  $\gamma$ -Terpinen spowodował zahamowanie wzrostu jedynie szczepów grzybów gatunku *T. rubrum*, które są odpowiedzialne za grzybicę paznokci u ludzi. Uzyskane wyniki sugerują, że  $\gamma$ -terpinen mógłby być wykorzystany m.in. jako składnik preparatów do skutecznego i selektywnego zabijania grzybów *T. rubrum* bez wpływu na inne przebadane mikroorganizmy. Pozostałe substancje, za wyjątkiem p-cymenu, również powodowały zahamowanie wzrostu *T. rubrum* wokół krążków. Działanie wszystkich substancji przeciwko *T. rubrum* prezentują fotografie pokazane na **Rysunku 95**.



A



B



C



D



E



F



G

**Rysunek 95.** Strefy zahamowania wzrostu *T. rubrum* wokół krążków impregnowanych: **A** - mieszaniną poreakcyjną po izomeryzacji limonenu, **B** - p-cymenem, **C** -  $\gamma$ -terpinenem, **D** - limonenem (97%, Sigma), **E** - terpinolenem, **F** -  $\alpha$ -terpinenem, **G** - olejkim pozyskanym ze skórek pomarańczy.

Warto zauważyć, że p-cymen wykazywał słabe właściwości przeciwdrobnoustrojowe – oprócz działania przeciwko *S. epidemidis*, wykazywał jedynie działanie przeciwko szczepowi *A. niger*. Jeśli chodzi o 96% limonen zakupiony

w firmie Sigma, to nie zaobserwowano aktywności tego związku przeciwko *E.coli* oraz *P.commune*. Natomiast  $\alpha$ -terpinen również nie wykazał aktywności przeciwdrobnoustrojowej przeciwko *P.commune* oraz *A. niger*. Warto zaobserwować, że *P.commune* był najbardziej opornym mikroorganizmem na działanie badanych substancji. Jedynie terpinolen wykazywały aktywność przeciwko temu drobnoustrojowi.

Po przeanalizowaniu wyników testów mikrobiologicznych do przygotowania kremów leczniczych zdecydowano się wykorzystać jedynie terpinolen, ze względu na jego szerokie działanie przeciwdrobnoustrojowe. Przeprowadzone badania wykazały, że oba kremy (o zawartości terpinolenu 0,5% wag. oraz 2% wag.) wykazywały działanie jedynie przeciwko bakteriom Gram-ujemnym *E. coli* i bakteriom Gram-dodatnim *S. epidermidis*. Strefa zahamowania wzrostu wokół krążków nasączonych obydwoma kremami nie była zależna od zawartości terpinolenu w kremie i wahała się od 8,0 mm dla *E. coli* do 10,2 mm dla *S. epidermidis* (Tabela 24).

**Tabela 24.** Właściwości przeciwbakteryjne przygotowanych kremów leczniczych z terpinolenem.

Nazwa kremu	zawartość terpinolenu [% wag.]	wielkość strefy zahamowania wzrostu <i>E.coli</i> oraz <i>S. epidermis</i>
KRT1	0,5	<i>E. coli</i> 8,0 ±0,0 mm, <i>S. epidermidis</i> 10,0±0,1 mm
KRT2	2,0	<i>E. coli</i> 8,0±0,0 mm, <i>S. epidermidis</i> 10,2±0,0 mm

W przypadku kremów zawierających S-karwon (>96%, Acros Organics, USA) nie zaobserwowano działania przeciwko badanym drobnoustrojom. W przypadku kremów zawierających karwakrol (czystość 90%, Avitale, Polska) właściwości przeciwgrzybicze wykazały preparaty, które zawierały karwakrol w ilości 2% wag. i 3% wag. Uzyskane rezultaty prezentuje Tabela 25.

**Tabela 25.** Właściwości przeciwgrzybicze przygotowanych kremów z karwakrolem.

**Wielkość strefy zahamowania wzrostu (mm)**

Nazwa kremu	Zawartość karwakrolu [% wag.]	<i>C. albicans</i>	<i>T.rubrum</i>	<i>A.niger</i>
KRK4	2	1,0±0,1	0,0±0,0	0,0±0,0
KRK5	3	8,6±0,1	5,4±0,4	1,4±0,1

Dalsze badania pokazały, że kremy zawierające: karwakrol i mieszaninę poreakcyjną wykazywały właściwości bakteriostatyczne jedynie przeciwko bakteriom *E. coli*.

Uzyskane wyniki wskazują, że mieszanina produktów po izomeryzacji limonenu i jeden ze składników tej mieszaniny (terpinolen), mogą stanowić tani składnik kremów leczniczych, dzięki swoim właściwościom przeciwdrobnoustrojowym. Jednak konieczne jest wcześniejsze przeprowadzenie badań nad działaniem przeciwdrobnoustrojowym tych związków w takich preparatach. Z badań wynika, że aktywność przeciwdrobnoustrojowa terpinolenu jest wysoka zarówno wobec szczepów grzybów, jak i bakterii, natomiast przygotowane kremy z dodatkiem terpinolenu wykazywały działanie tylko wobec dwóch szczepów bakterii. Co ciekawe, limonen, znany ze swoich właściwości przeciwbakteryjnych i przeciwgrzybiczych, nie wyróżniał się na tle innych związków poddanych testom. Uwagę zwraca też fakt, że mieszanina poreakcyjna, która zawierała wszystkie monoterpeny biorące udział w badaniu, nie wykazała aktywności przeciwko niektórym drobnoustrojom. Najbardziej prawdopodobnym wytłumaczeniem jest wystąpienie efektu synergicznego.

Poszukiwania substancji hamujących rozwój mikroorganizmów wydają się zasadne z dwóch powodów. Po pierwsze rośnie liczba lekoopornych drobnoustrojów, Po drugie, problem stanowią alergie u coraz większej liczby ludności na składniki, które zabijają lub hamują rozwój grzybów i bakterii. Szczególnie problem ten dotyka producentów kosmetyków m.in. kremów, maści, czy past do zębów. Dobrym rozwiązaniem wydaje się wykorzystanie monoterpenów lub produktów ich izomeryzacji, które nie tylko hamują wzrost określonych szczepów bakterii i grzybów, ale też nadają kosmetykom przyjemny zapach.



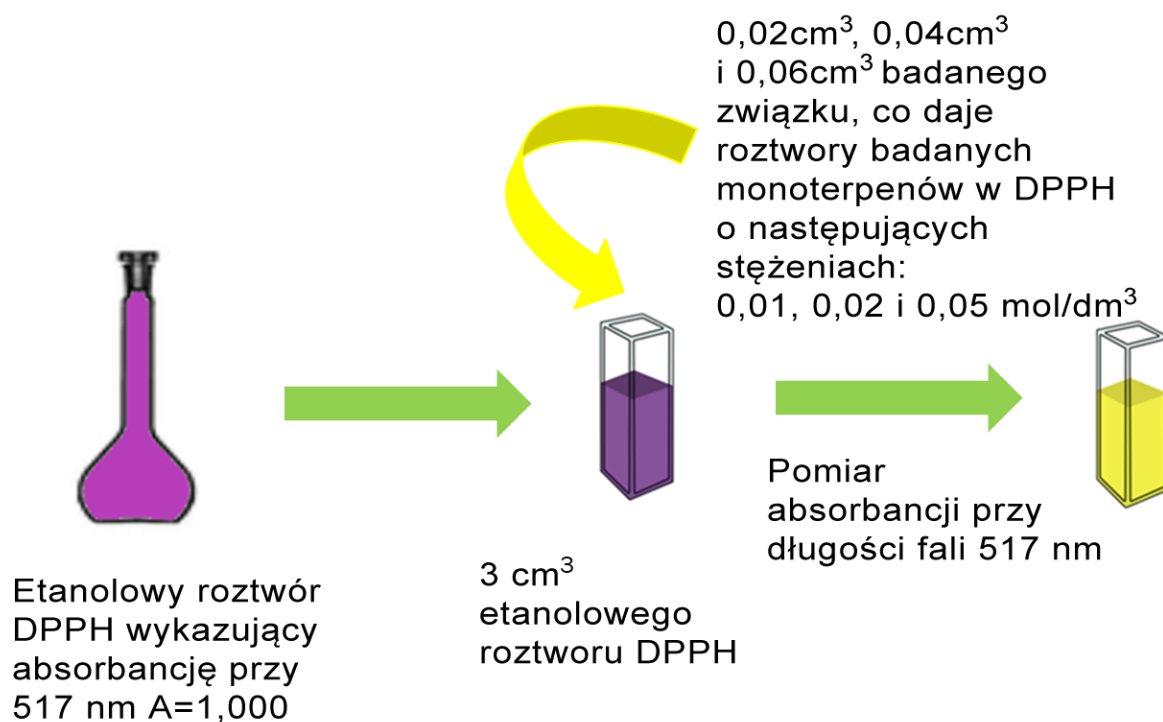
## 5.10. BADANIA NAD WŁAŚCIWOŚCIAMI PRZECIWUTLENIAJĄCYMI LIMONENU I S-KARWONU ORAZ PRODUKTÓW ICH IZOMERYZACJI METODĄ DPPH

### Surowce

Zbadano zdolności antyoksydacyjne następujących związków: S-karwon (>96%, Acros Organics, USA), karwakrol (90%, Avitale, Polska), limonen (97%, Sigma, Kawasaki, Japonia), terpinolen (>85%, Sigma Aldrich, USA),  $\alpha$ -terpinen (>85%, Aldrich, USA),  $\gamma$ -terpinen (>97%, Aldrich, USA) i p-cymen (>99%, Aldrich, USA). W oznaczeniach wykorzystano 2,2-difenylo-1-pikrylohydrazyl (DPPH) (>97%, Sigma Aldrich, USA).

### 5.10.1. SPOSÓB OZNACZANIA WŁAŚCIWOŚCI PRZECIWUTLENIAJĄCYCH

Aktywność antyoksydacyjną oznaczano według zmodyfikowanej metody Branda-Williamsa i współpracowników [218]. W badaniu zastosowano metodę spektrofotometryczną (Spektrofotometr UV6000) z wykorzystaniem syntetycznego rodnika DPPH. Najpierw przygotowano etanolowy roztwór DPPH poprzez rozpuszczenie 19,71 mg DPPH w 100 cm<sup>3</sup> etanolu i wyznaczono maksimum absorbancji roztworu (517 nm) (**Rysunek 96**). Następnie otrzymany roztwór rozcieńczono tak, aby jego absorbancja przy długości fali  $\lambda = 517$  nm wynosiła około 1,0. Roztwór przechowywano w ciemności. Zbadano zdolność antyoksydacyjną następujących związków: S-karwonu, karwakrolu, limonenu, p-cymenu, terpinolenu,  $\alpha$ -terpinenu oraz  $\gamma$ -terpinenu. Próba badana zawierała 3,0 cm<sup>3</sup> etanolowego roztworu DPPH, do której dodawano około 0,02cm<sup>3</sup>, 0,04cm<sup>3</sup> i 0,06cm<sup>3</sup> badanego związku, tak aby uzyskać roztwory badanych monoterpenu w DPPH o następujących stężeniach: 0,01, 0,02 i 0,05 mol/dm<sup>3</sup>. Na początku trzykrotnie zmierzono absorbancję 3,02 cm<sup>3</sup>; 3,04cm<sup>3</sup> i 3,06 cm<sup>3</sup> etanolowego roztworu rodnika DPPH ( $A_0$ ). Następnie po dodaniu badanego roztworu antyoksydanta mierzono absorbancję przez 10 minut od zainicjowania reakcji. Każdy pomiar wykonano trzykrotnie i obliczono średnią wartość absorbancji ( $A_{sr}$ ) dla danego roztworu. Średnia wartość absorbancji ( $A_0$ ) obliczona z trzech pomiarów wynosiła 0,999. Zdolność badanego antyoksydantu do przeciwdziałania reakcji utleniania obliczano korzystając ze wzoru % inhibicji =  $100 (A_0 - A_{sr})/A_0$  gdzie:  $A_{sr}$  - średnia wartość absorbancji badanego roztworu zawierającego antyoksydant, natomiast  $A_0$  - absorbancja roztworu rodnika DPPH.



Rysunek 96. Sposób przygotowania roztworu DPPH oraz próbek do pomiarów absorbancji.

Aktywność antyrodnikową wyznaczono podając ilość wygaszonych rodników DPPH (%), obliczoną ze wzoru:

$$AA \% = \frac{A_0 - A_{10}}{A_0} \cdot 100\%$$

gdzie:

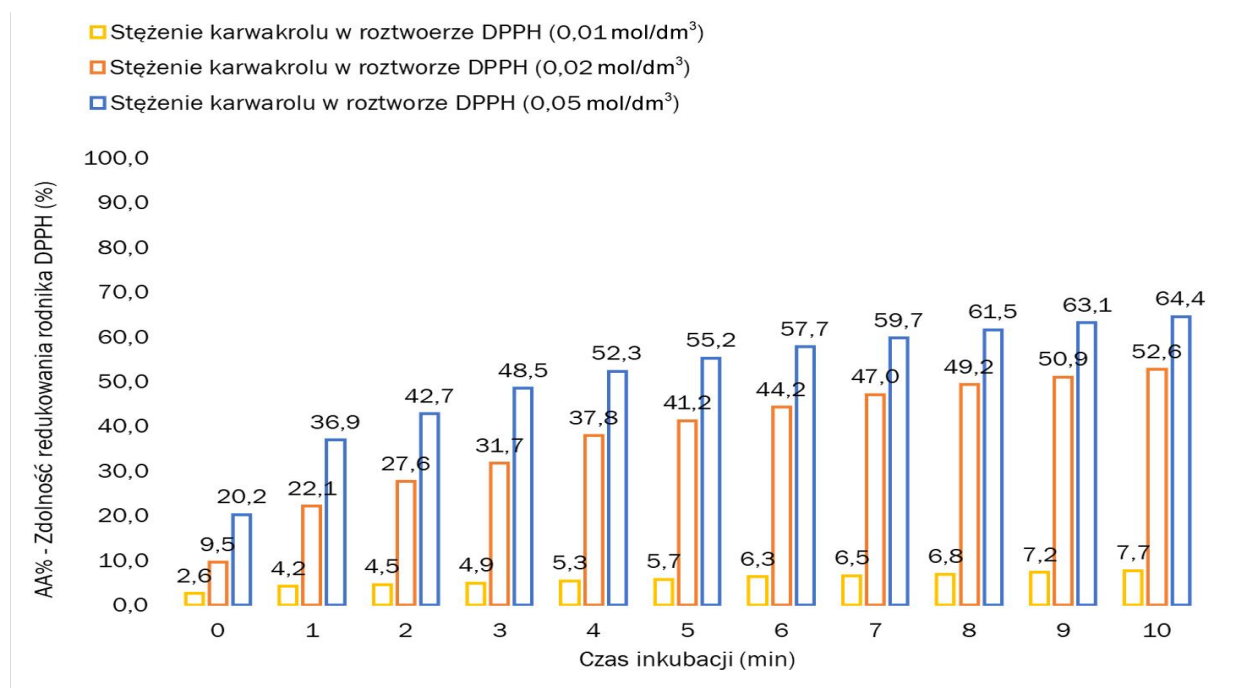
$A_0$  – absorbancja metanolowego roztworu DPPH (próba kontrolna),

$A_{10}$  – absorbancja roztworu DPPH z dodatkiem metanolowego roztworu potencjalnego antyoksydanta po 10 minutach inkubacji

### 5.10.2. WŁAŚCIWOŚCI PRZECIWIUTLENIAJĄCE BADANYCH MONOTERPENÓW

W ramach dysertacji porównano zdolności wybranych monoterpenu do reagowania z rodnikiem DPPH. W zastosowanej metodzie wysoki procent inhibicji wskazuje na silne właściwości przeciwutleniające związku i jednocześnie świadczy o niewielkiej ilości nieprzereagowanego DPPH w badanym roztworze. Najwyższą

aktywność przeciwutleniającą spośród przebadanych związków wykazały:  $\gamma$ -terpinen oraz karwakrol. **Rysunek 97** przedstawia, jak zmienia się aktywność antyrodnikowa produktu izomeryzacji S-karwonu – karwakrolu, w zależności od stężenia tego związku w ciągu 10-minutowej inkubacji.



**Rysunek 97.** Wykres zależności aktywności antyrodnikowej karwakrolu dla danego stężenia karwakrolu (0,01 mol/dm<sup>3</sup>, 0,02 mol/dm<sup>3</sup>, 0,05 mol/dm<sup>3</sup>) w etanolowym roztworze DPPH (%).

**Rysunek 97** pokazuje, że wraz ze wzrostem stężenia karwakrolu rośnie zdolność redukowania rodnika DPPH. Jednakże nie jest to zależność liniowa. Po 10-minutowej inkubacji ilość wygaszonych rodników DPPH dla najniższego stężenia karwakrolu (0,01 mol/dm<sup>3</sup>) wyniosła 7,7%. Wzrost stężenia karwakrolu do 0,02 mol/dm<sup>3</sup> powoduje wzrost ilości wygaszonych rodników DPPH do 52,6% (blisko 7 krotnie więcej w porównaniu do 0,01 mol/dm<sup>3</sup>) po 10 minutach inkubacji. Wzrost stężenia karwakrolu do 0,05 mol/dm<sup>3</sup> nie wywołał już widocznego efektu, w postaci znaczącego wzrostu ilości wygaszonych rodników DPPH, gdyż po 10-minutowej inkubacji % inhibicji osiągnął wartość 64,4%.

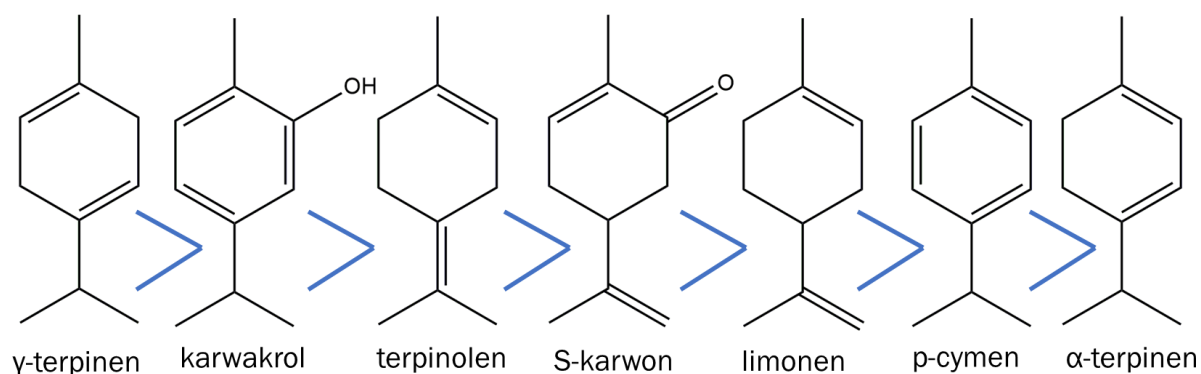
Przedstawione w **Tabeli 26** wyniki, pokazują, że im wyższe stężenie antyoksydanta, tym wyższy % inhibicji, a tym samym niewielka pozostałość nieprzereagowanego DPPH w próbce. Jednakże aktywność antyoksydacyjna nie zmienia się wprost proporcjonalnie

do stężenia. Zatem nie są to zależności liniowe. Najwyższe zdolności antyoksydacyjne wśród badanych związków wykazał  $\gamma$ -terpinen (72,7% inhibicji), przy najwyższym zastosowanym stężeniu wynoszącym 0,05 mol/dm<sup>3</sup>. Dobrym antyoksydantem okazał się również karwakrol, który po 10 minutach inkubacji zmiotł 64,4% rodników DPPH. Najniższą aktywność antyrodnikową wśród badanych monoterpenu wykazały  $\alpha$ -terpinen oraz p-cymen, które przy najwyższym stężeniu w badanej próbie (0,05 mol/dm<sup>3</sup>) zneutralizowały niewiele ponad 2% rodników DPPH.

**Tabela 26.** Porównanie aktywności antyrodnikowej limonenu, S-karwonu i produktów izomeryzacji tych związków w zależności od ich stężenia.

Badany roztwór	% inhibicji (stężenie związku w roztworze DPPH 0,01 mol/dm <sup>3</sup> )	% inhibicji (stężenie związku w roztworze DPPH 0,02 mol/dm <sup>3</sup> )	% inhibicji (stężenie związku w roztworze DPPH 0,05 mol/dm <sup>3</sup> )
$\gamma$ -terpinen	7,3	57,9	72,7
karwakrol	7,7	52,6	64,4
terpinolen	3,5	9,7	15,9
S-karwon	1,8	4,5	7,5
limonen	1,6	2,5	3,5
p-cymene	0,0	0,9	2,2
$\alpha$ -terpinen	1,3	1,6	2,1

Znaczące różnice w zdolności zmiatania wolnych rodników przebadanych związków mogą wynikać z różnego mechanizmu, według którego związki te unieszkodliwiają DPPH. Pewne wskazówki co do zdolności antyoksydacyjnych monoterpenu mogą dostarczyć ich struktury (**Rysunek 98**).



**Rysunek 98.** Struktury przebadanych związków ułożone w kolejności od najsilniejszych do najslabszych właściwości przeciwutleniających.

Silne właściwości przeciwutleniające  $\gamma$ -terpinenu mogą wynikać z obecności dwóch podwójnych wiązań w pierścieniu oddzielonych grupami  $\text{CH}_2$ , które są ograniczone z obu stron przez wiązania podwójne. Takie rozmieszczenie wiązań podwójnych sprawia, że protony znajdujące się przy obu grupach  $-\text{CH}_2$ , są słabiej związane, co zwiększa ich dostępność. Znacznie niższą aktywność wykazuje limonen, w którego strukturze wiązania podwójne są oddzielone dwoma grupami  $-\text{CH}_2$ , co sprzyja silniejszemu wiązaniu protonów w tych grupach niż w przypadku protonów w strukturze  $\gamma$ -terpinenu. Korzystny wpływ rozmieszczenia wiązań podwójnych na właściwości antyoksydacyjne można zaobserwować w przypadku terpinolenu. Związek ten zmiótł 15,9% DPPH w czasie 10-minutowej inkubacji. Właściwości antyoksydacyjne tego związku nie są jednak tak imponujące, jak  $\gamma$ -terpinenu, w którym rozmieszczenie wiązań podwójnych w pierścieniu cyklicznym wydaje się zwiększać dostępność wodoru.

Można jednocześnie przypuszczać, że niekorzystny wpływ na właściwości przeciwutleniające ma obecność wiązań podwójnych w bezpośrednim sąsiedztwie, jak to ma miejsce w przypadku  $\alpha$ -terpinenu. Badania wykazały niewielką aktywność przeciwutleniającą p-cymenu. Obecność pierścienia aromatycznego w strukturze p-cymenu nie wyklucza jego zdolności antyoksydacyjnych, a grupy  $-\text{CH}_2$  i  $-\text{CH}_3$ , które znajdują się bezpośrednio przy pierścieniu aromatycznym, mogą być donorami protonów [219]. Badania przeprowadzone w 2015 roku wykazały, że p-cymen działa synergistycznie w stosunku do innych monoterpenu (np. cytronelalu). Sam p-cymen w tych badaniach był uznany za nieaktywny [220]. W przeprowadzonych w tej dysertacji badaniach zdolności przeciwutleniające p-cymenu są niewielkie w porównaniu z

pozostałymi związkami. Pierścień aromatyczny posiada również w swojej strukturze karwakrol, jednakże właściwości antyoksydacyjne tego związku są znaczące. Za takie zachowanie tego związku jest odpowiedzialna grupa hydroksylowa przy pierścieniu aromatycznym. S-karwon posiada 3 wiązania podwójne w swojej strukturze, co mogłoby wskazywać na jego wysoką aktywność przeciwutleniającą. Jednakże jedno z nich wchodzi w skład grupy karbonylowej, która powoduje spadek gęstości elektronowej na atomie węgla przy tej grupie funkcyjnej, co w konsekwencji zmniejsza aktywność antyoksydacyjną w porównaniu z karwakrolem, czy  $\gamma$ -terpinenem [221].

Właściwości antyoksydacyjne  $\gamma$ -terpinenu, karwakrolu, terpinolenu, S-karwonu, limonenu, p-cymenu, czy  $\alpha$ -terpinenu zostały potwierdzone w pracach innych badaczy [222, 223, 224, 225].

Opisane wyżej wyniki badań wykazały, że przebadane związki posiadają właściwości antyutleniające. Na szczególną uwagę zasługuje  $\gamma$ -terpinen oraz karwakrol, które znacznie przewyższają pozostałe związki pod względem zdolności antyoksydacyjnych. Związki te mogą być pozyskiwane w katalitycznych reakcjach izomeryzacji limonenu i karwakrolu. A następnie ze względu na swoje właściwości mogą znaleźć zastosowanie, jako dodatki do żywności, preparatów kosmetycznych, leków, czy suplementów diety.

## 6. WNIOSKI

Na podstawie badań przeprowadzonych w tej dysertacji można wyciągnąć następujące wnioski:

1. Limonen i S-karwon, jako substraty do prowadzenia procesu izomeryzacji, można pozyskać z odpadowej biomasy (odpadowe skórki pomarańczy oraz odpady z kminku (w postaci owoców i łodyg)) w procesie, np. destylacji prostej. Związki te są głównymi składnikami pozyskanych w ten sposób olejków eterycznych (pomarańczowego i kminkowego). W przypadku S-karwonu konieczne jest jeszcze jego wyizolowanie z olejku (w skład olejku w dużej ilości wchodzi oprócz S-karwonu również limonen) np. z wykorzystaniem chromatografii kolumnowej. Limonen i S-karwon są więc stosunkowo tanimi półproduktami do syntez organicznych, a bardzo dużą zaletą jest ich odnawialność. Dzięki temu mogą one stanowić bazę do rozwoju „zielonych technologii” we współczesnym przemyśle organicznym.
2. Izomeryzacja S-karwonu jest procesem selektywnym, prowadzącym do jednego głównego produktu (karwakrolu), podczas gdy izomeryzacja limonenu jest bardziej skomplikowana i prowadzi do uzyskania mieszaniny produktów (terpinolenu,  $\alpha$ -terpinenu,  $\gamma$ -terpinenu oraz p-cymenu).
3. Mezoporowate materiały tytanowo-silikatowe, takie jak: Ti-SBA-15, Ti-MCM-41, Ti-SBA-16, a także naturalny i syntetyczny klinoptylolit są aktywnymi katalizatorami procesów izomeryzacji limonenu i S-karwonu.
4. Najlepszy katalizator do izomeryzacji limonenu to naturalny klinoptylolit oraz syntetyczny materiał porowaty Ti-SBA-15. W zależności od oczekiwanego produktu warto zastosować różne katalizatory. Jeżeli oczekiwanym produktem ma być  $\alpha$ -terpinen warto wybrać Ti-SBA-15. Zastosowanie tego katalizatora umożliwiło uzyskanie  $\alpha$ -terpinenu z wydajnością wynoszącą 31% mol (przy stopniu przereagowania limonenu wynoszącym 88% mol) w czasie 180 minut, w temperaturze 160°C i przy zawartości katalizatora wynoszącej 15% wag. Najwyższą wydajność  $\gamma$ -terpinenu można uzyskać z zastosowaniem naturalnego klinoptylolitu. Zastosowanie tego katalizatora w ilości 15% wag. pozwoliło na uzyskanie tego związku z wydajnością wynoszącą 17% mol (przy stopniu przereagowania limonenu wynoszący 88% mol) w czasie 180 minut oraz w temperaturze wynoszącej 165°C. W celu otrzymania najwyższej wydajności p-

cymenu (51% mol przy stopniu przereagowania limonenu wynoszącym 99% mol) warto zastosować Ti-SBA-15 w ilości 15% wag., w temperaturze wynoszącej 160°C oraz w czasie 24 godzin. Natomiast wysoką wydajność terpinolenu (39% mol) można uzyskać z zastosowaniem naturalnego klinoptylolitu (w ilości 15% wag.) w temperaturze 165°C i w czasie 60 minut.

5. Najlepszym katalizatorem do izomeryzacji S-karwonu okazał się naturalny klinoptylolit. Umożliwił on otrzymanie karwakrolu z wydajnością 86% mol (w czasie 240 minut, przy zawartości katalizatora w mieszaninie reakcyjnej wynoszącej 15% wag. oraz w temperaturze 210°C) przy stopniu przereagowania S-karwonu wynoszącym 100% mol.

Najlepszym syntetycznym katalizatorem izomeryzacji S-karwonu okazał się katalizator Ti-SBA-15. Zastosowanie tego katalizatora umożliwiło uzyskanie karwakrolu z wydajnością wynoszącą 69% mol (przy stopniu przereagowania S-karwonu wynoszącym 85% mol) po 300 minutach prowadzenia procesu w temperaturze 210°C i przy zawartości katalizatora wynoszącej 15% wag.

6. Wyniki badań mikrobiologicznych pokazują, że zarówno mieszanina produktów po izomeryzacji limonenu i jeden z produktów izomeryzacji limonenu (terpinolen) charakteryzują się wysoką aktywnością przeciwdrobnoustrojową. Potencjalnie mogą więc one stanowić tani składnik kremów leczniczych. Z badań wynika, że aktywność przeciwdrobnoustrojowa terpinolenu jest wysoka zarówno wobec szczepów grzybów, jak i bakterii, natomiast przygotowane kremy z dodatkiem terpinolenu wykazywały działanie tylko wobec dwóch szczepów bakterii (przeciwko bakteriom Gram-ujemnym *E. coli* i bakteriom Gram-dodatnim *S. epidermidis*). Chociaż limonen jest znany ze swoich właściwości przeciwbakteryjnych i przeciwgrzybiczych, nie wyróżniał się on na tle innych związków poddanych testom. Na uwagę zasługuje fakt, że mieszanina poreakcyjna, która zawierała wszystkie monoterpeny biorące udział w badaniu, nie wykazała aktywności przeciwko niektórym drobnoustrojom. Najbardziej prawdopodobnym wytłumaczeniem jest wystąpienie w tym przypadku efektu synergicznego.
7. Kremy zawierające S-karwon, karwakrol lub mieszaninę poreakcyjną po izomeryzacji S-karwonu nie wykazały działania przeciwgrzybiczego, natomiast (poza S-karwonem) wykazały działanie przeciwko bakteriom Gram-ujemnym *E.*



*coli*. Kremy te nie wykazały również działania przeciwko bakteriom Gram-dodatnim *S. epidermidis*. Kremy zawierające karwakrol dopiero przy stężeniu tego związku wynoszącym 3% wag., wykazywały działanie przeciwko skórnym patogenom *C. albicans* i *T. rubrum* oraz hamowały wzrost grzybów pleśniowych *A. Niger*.

8. Przebadane związki (limonen, S-karwon i produkty ich izomeryzacji) posiadają właściwości antyutleniające. Na szczególną uwagę zasługuje  $\gamma$ -terpinen oraz karwakrol, które znacznie przewyższają pozostałe związki pod względem zdolności antyoksydacyjnych.  $\gamma$ -Terpinen po 10 minutach inkubacji wykazał 72,7% inhibicji rodnika DPPH, przy najwyższym zastosowanym stężeniu wynoszącym 0,05 mol/dm<sup>3</sup>. Natomiast karwakrol po 10 minutach inkubacji zmiotł 64,4% rodników DPPH, co znacznie przewyższa zdolności antyoksydacyjne tych związków w porównaniu z właściwościami przeciwutleniającymi pozostałych badanych związków (np. % inhibicji rodnika DPPH przez  $\alpha$ -terpinen wynosił zaledwie 2,1%). Dzięki swoim zdolnościom antyoksydacyjnym związki te mogą być w przyszłości wykorzystane jako dodatki do żywności, preparatów kosmetycznych, leków, czy suplementów diety.

## 7. SPIS LITERATURY

1. L. Aguiar, F. Marquez-Montesinos, A. Gonzalo, J.L. Sacnchez, J. Arauzo, Influence of temperature and particle size on the fixed bed pyrolysis of orange peel residues, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 83 (2008) 124–130.
2. A. Lis. Najcenniejsze olejki eteryczne. Część II. Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź 2019.
3. J. Marwicka, K. Niemyska, S. Podraza, Terapeutyczne właściwości aromaterapii. *Kosmetologia estetyczna* 4 (2015) 525–531.
4. N. Bousbia, M.A. Vian, M.A. Farhat, B.Y. Meklati, F. Chemat, A new process for extraction of essential oil from Citrus peels: Microwave hydrodiffusion and gravity, *Journal of Food Engineering* 90 (2009) 409–413.
5. H–S. Choi, Character impact odorants of citrus hallabong [(C. unshiu Marcov x C. sinensis Osbeck) x C. reticulate Blanco] cold-pressed pell oil, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 51 (2003) 2687–2692.
6. M. Mehl, G. Marti, J. Boccard, B. Debrus, P. Merle, E. Delort, L. Baroux, V. Raymo, M. I. Velazco, H. Sommer, J-L Wolfender, S. Rudaz, Differentiation of lemon essential oil based on volatile and non-volatile fractions with various analytical techniques: a metabolomics approach, *Food Chemistry* 143 (2014) 325–355.
7. R. Klimek, *Olejki eteryczne*, Wydawnictwo Przemysłu Lekkiego i Spożywczego, Warszawa 1957.
8. E. Janiszewska, D. Witrowa–Rajchert, Ekstrakcja nadkrytyczna w przemyśle spożywczym, *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość* 4 (2005) 5–16.
9. B. Mira, M. Blasco, A. Berna, S. Subirats, Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of essential oil from orange peel. Effect of operation conditions on the extract composition, *Journal of Supercritical Fluids* 14 (1999) 95–104.
10. L.L.B. Santana, C.V Silva, L.C. Ameida, T.A.C. Costa, E.S. Velozol, Extraction with supercritical fluid and comparison of chemical composition from adults and young leaves of *Zanthoxylum tingoassuiba*, *Revista Brasileira de Farmacognosia* 21 (2011) 564–567.
11. M. Jagiełło, Zastosowanie ekstrakcji w stanie nadkrytycznym do analizy fenoli, *Ochrona środowiska* 26 (2004) 7–12.
12. A. Flis, K. Pikul, Olejki eteryczne w kosmetologii, *Studenckie naukowe czasopismo internetowe Think* 3 (2013) 64–71.
13. A. Czarny, B. Kawalek, A. Kolasa, P. Milart, B. Rys, J. Wilamowski, Ćwiczenia laboratoryjne z chemii organicznej. Zasady bezpieczeństwa, aparatura i techniki laboratoryjne, Wydawnictwo Adaman, Warszawa 2007–2008.
14. D.C. Sikdar, R. Menon, P. Duseja, P. Kumar, P. Swami, Extraction of citrus oil from orange (*Citrus sinensis*) peels by steam distillation and its characterizations, *International Journal of Technical Research and Applications* 4 (2016) 341–346.

15. L. Kvittingen, B.J. Sjursnes, R. Schmid, Limonene in citrus: a string of unchecked literature citations, *Journal of Chemical Education* 98 (2021) 3600–3607.
16. M. Mori, N. Ikeda, Y. Kato, M. Minamino, K. Watabe, Inhibition of elastase activity by essential oils in vitro, *Journal of Cosmetic Dermatology* 1 (2002) 183–187.
17. A. Palamakula, M.T.H. Nutan, M.A. Khan, Response surface methodology for optimization and characterization of limonene-based coenzyme Q10 self-nanoemulsified capsule dosage form, *American Association of Pharmaceutical Scientists* 5 (2004) 114–121.
18. C. Gutiérrez, M.T. García, I. Gracia, Recycling of extruded polystyrene wastes by dissolution and supercritical CO<sub>2</sub> technology, *Journal of Material Cycles and Waste Management* 14 (2012) 308–316.
19. H.G. Araújo-Filho, E.W.M. Pereira, M.M. Rezende, P.P. Menezes, A.A.S. Araújo, R.S.S. Barreto, A.O.B.P.B. Martins, T.R. Albuquerque, B.A.F. Silva, I.S. Alcantara, H.D.M. Coutinho, I.R.A. Menezes, L.J. Quintans-Júnior, J.S.S. Quintans, D-limonene exhibits superior antihyperalgesic effects in a  $\beta$ -cyclodextrin-complexed form in chronic musculoskeletal pain reducing Fos protein expression on spinal cord in mice, *Neuroscience* 358 (2017) 158–169.
20. K.K. Aggarwa, Ł.S.P.S. Khanuja, A. Ahmad, T.R.S. Kumar, V.K. Gupta, S. Kumar, Antimicrobial activity profiles of the two enantiomers of limonene and carvone isolated from the oils of *Mentha spicata* and *Anethum sowa*, *Flavour and Fragrance Journal* 17 (2001) 59–63.
21. D. Brzákalski, B. Sztorch, M. Frydrych, D. Pakuła, K. Dydek, R. Kozera, A. Boczkowska, B. Marciniak, R.E. Przekop, Limonene derivative of spherosilicate as a polylactide modifier for applications in 3D printing technology, *Molecules* 25 (2020) 5882.
22. L. Espina, T.K. Gelaw, S. de Lamo-Castellvi, R. Pagan, D. Garcia-Gonzalo, Mechanism of bacterial inactivation by (+)-limonene and its potential use in food preservation combined processes, *PloS One* 8 (2012) e56769.
23. X. Yu, H. Lin, Y. Wang, W. Lv, S. Zhang, Y. Qian, X. Deng, N. Feng, H. Yu, B. Qian. d-Limonene exhibits antitumor activity by inducing autophagy and apoptosis in lung cancer, *Onco Targets and Therapy* 11 (2018) 1833–1847.
24. R. Martin. Natural relief from heartburn, *Healthline Media Le Magazine* September (2006).
25. J.S. Wilkins, Methods of treating gastrointestinal disorders (e.g. heart burn, GERD, and gastric indigestion) comprising orally administering therapeutically effective amounts of limonene are described herein, US Patent 6420435B1, 2002.
26. H. Igimi, T. Hisatsugu, M. Nishimura, The use of d-limonene preparation as a dissolving agent of gallstones, *The American Journal of Digestive Diseases* 21 (1976) 926–939.

27. L.L. Zhang, Z.Y. Yang, G. Fan, J.N. Ren, K.J. Yin, S.Y. Pan, Antidepressant-like effect of citrus sinensis (L.) osbeck essential oil and its main component limonene on mice, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 67 (2019) 13817–13828.
28. L. Jing, Y. Zhang, S. Fan, M. Gu, Y. Duan, X. Lu, C. Huang, Z. Zhou, Preventive and ameliorating effects of citrus d-limonene on dyslipidemia and hyperglycemia in mice with high-fat diet-induced obesity, *European Journal of Pharmacology* 715 (2013) 46–55.
29. J. Lone, J. Won Yun. Monoterpene limonene induces brown fat-like phenotype in 3T3-L1 white adipocytes, *Life Sciences* 153 (2016) 198–206.
30. A. Wróblewska, E. Makuch, P. Miądlicki, The oxidation of limonene at raised pressure and over the various titanium – silicate catalysts, *Polish Journal of Chemical Technology* 17 (2015) 82–87.
31. S. Shojaei, A. Kiumarsi, A.R. Moghadam, J. Alizadeh, H. Marzban, S. Ghavami, Perillyl alcohol (monoterpene alcohol), limonene, *Enzymes* 36 (2014) 7–32.
32. E. Niño-Arrieta, A.L. Villa-Holguín, E.A. Alarcón-Durango, A. Talavera-López, S.A. Gómez-Torres, G.A. Fuentes-Zurita, Limonene epoxidation in aqueous phase over Ti/KIT-6, *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia* 88 (2018) 74–79.
33. P.L. Crowell, W.S. Kennan, J.D. Haag, S. Ahmad, E. Vadejs, M.N. Gould, Chemoprevention of mammary carcinogenesis by hydroxylated derivatives of d-limonene, *Carcinogenesis* 13 (1992) 1261–1264.
34. T.D. Alexandrino, T.D.M. de Medeiros, A.L.T.G. Ruiz, D.C. Favaro, G.M. Pastore, J.L. Bicas, Structural properties and evaluation of the antiproliferative activity of limonene-1,2-diol obtained by the fungal biotransformation of R-(+)- and S-(-)-limonene, *Chirality* 34 (2022) 887–893.
35. A. Sales, G.M. Pastore, J.L. Bicas, Optimization of limonene biotransformation to limonene-1,2-diol by *Colletotrichum nymphaeae* CBMAI 0864, *Process Biochemistry* 86 (2019) 25–31.
36. W.E. Johnson, A process for isomerizing limonene to terpinolene in the presence of an acidic catalyst and in the presence of a buffer, US Patent 4551570A, 1985.
37. K. Sowndharajan, H. Cho, B. Yu, S. Kim, Effect of olfactory stimulation of isomeric aroma compounds, (+)-limonene and terpinolene on human electroencephalographic activity, *European Journal of Integrative Medicine* 7 (2015) 561–566.
38. J. Graßmann, S. Hippeli, R. Spitzenberger, E.F. Eistner, The monoterpene terpinolene from the oil of *Pinus mugo* L. in concert with alpha-tocopherol and beta-carotene effectively prevents oxidation of LDL, *Phytomedicine* 12 (2005) 416–423.
39. B.X. Hoang, B. Han, A possible application of hinokitiol as a natural zinc ionophore and anti-infective agent for the prevention and treatment of COVID-19 and viral infections, *Medical Hypotheses* 145 (2020) 110333.

40. K. Fujita, Y. Bunyua, K. Kuroda, T. Ashitani, J. Singetoe, J. Tsutsumi, A novel synthetic pathway for tropolone ring formation via the olefin monoterpene intermediate terpinolene in cultured *Cupressus lusitanica* cells, *Journal of Plant Physiology* 171 (2014) 610–614.
41. J.C. Harrison, J.R. Wells, Investigation of terpinolene + ozone or terpinolene + nitrate radical reaction products using denuder/filter apparatus, *Atmospheric environment* 80 (2013) 524–532.
42. M.R. Gomes–Carneiro, M.E. Viana, I. Falzenszwal, F.J. Paumgarten, Evaluation of beta-myrcene, alpha-terpinene and (+)- and (-)-alpha-pinene in the Salmonella/microsome assay, *Food And Chemical Toxicology* 43 (2005) 247–252.
43. J. Rudback, M.A. Bergström, A. Borje, U. Nilsson, A.T. Karlberg,  $\alpha$ -Terpinene, an antioxidant in tea tree oil, autoxidizes rapidly to skin allergens on air exposure, *Chemical Research in Toxicology* 25 (2012) 713–721.
44. M.Y. Jung, J.Y. Lee, Effects and mechanisms of eugenol, isoeugenol, coniferylaldehyde and dihydroeugenol on the riboflavin-sensitized photooxidation of  $\alpha$ -terpinene in methanol, *Food Chemistry* 220 (2017) 289–294.
45. M.D. Baldissera, T.H. Grando, C.F. Souza, L.T. Gressler, L.M. Stefani, A.S. Silva, S. Monteiro, In vitro and in vivo action of terpinen-4-ol,  $\gamma$ -terpinene and  $\alpha$ -terpinene against *Trypanosoma evansi*, *Experimental Parasitology* 162 (2016) 43–48.
46. F. Ronzani, Photosensitized oxidation reactions: transient reactive species and mechanisms at interfaces, *Ecole doctorale des sciences exactes et leurs applications*, Université de Pau et des Pays de l'Adour 2013.
47. K. Yoshitomi, S. Taniguchi, T. Keiichiro, Y. Uji, K. Akimitsu, K. Gomi, Rice terpene synthase 24 (OsTPS24) encodes a jasmonate-responsive monoterpene synthase that produces an antibacterial  $\gamma$ -terpinene against rice pathogen, *Journal of Plant Physiology* 191 (2016) 120–126.
48. Y. Takashashi, N. Inaba, S. Kuwahara, W. Kuki, Effects of  $\gamma$ -terpinene on lipid concentrations in serum using triton WR1339-treated rats, *Bioscience, Biotechnology and Biochemistry* 67 (2003) 2448–2450.
49. H. Cetina, J.E. Cilek, E. Oz, L. Aydin, O. Deveci, A. Yanikoglu, Acaricidal activity of *Satureja thymbra* L. essential oil and its major components, carvacrol and  $\gamma$ -terpinene against adult *Hyalomma marginatum* (Acari: Ixodidae), *Veterinary Parasitology* 170 (2010) 287–290.
50. J.D.A. Fonseca. p-Cymene based ruthenium complexes as catalysts, *Praca doktorska Universidade de Lisboa* 2011.
51. M. Asikainen, O. Jauhiainen, O. Aaltonen, A. Harlin, Continuous catalyst-free aromatization of  $\gamma$ -terpinene using air as an oxidant, *Green Chemistry* 15 (2013) 3230–3235.

52. D.M. Roberge, D. Buhl, J.P. Niede, J.P. Niederer, W.P. Hölderich, Catalytic aspects in the transformation of pinenes to p-cymene, *Applied Catalysis A: General* 215 (2001) 111–124.
53. S. Barman, S.K. Maity, N.C. Pradhan, Alkylation of toluene with isopropyl alcohol catalyzed by Ce-exchanged NaX zeolite, *Chemical Engineering Journal* 114 (2005) 39–45.
54. M. Selvaraj, A. Pandurangan, K.S. Seshadri, P.K. Sinha, V. Krishnasamy, K.B. Lal, Comparison of mesoporous Al-MCM-41 molecular sieves in the production of p-cymene for isopropylation of toluene, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 186 (2002) 173–186.
55. J.E. Clark, E.M. Fitzpatrick, E.M. Macquarrie, p-Cymenesulphonic acid: an organic acid synthesised from citrus waste, *Catalysis Today* 190 (2012) 144–149.
56. G.L.K Hunter, W.B. Borgden, Isomerization and disproportionation of d-limonene on silica gel, *Journal of Organic Chemistry* 28 (1963) 1679–1682. .
57. J. Turkevich, R.K. Smith, Catalytic isomerization of butene-1 to butene-2, *The Journal of Chemical Physics* 16 (1948) 466–480.
58. W.E. Johnson, Process for the isomerization of limonene to terpinolene, US Patent 4551570A, 1985.
59. A. Corma, S. Iborra, A. Velty, Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals, *Chemical Reviews* 107 (2007) 2472–2479.
60. C. Catrinescu, C. Fernandes, P. Castilho, C. Breen, Influence of exchange cations on the catalytic conversion of limonene over Serra de Dentro (SD) and SAz-1 clays. Correlations between acidity and catalytic activity/selectivity, *Applied Catalysis A: General* 311 (2006) 172–184.
61. M.A. Martin-Luengo, M. Yates, S.E. Rojoa, D.H. Arribas, D. Aguilar, R.E. Hitzkya, Sustainable p-cymene and hydrogen from limonene, *Applied Catalysis A: General* 387 (2010) 141–146.
62. M.A. Martin-Luengo, M. Yates, M.J. Martinez Domingo, B. Casal, M. Iglesias, M. Esteban, E. Ruiz-Hitzky, Synthesis of p-cymene from limonene, a renewable feedstock, *Applied Catalysis B: Environmental* 81 (2008) 218–224.
63. R. Rachwalik, M. Hunger, B. Sulikowski, Transformations of monoterpene hydrocarbons on ferrierite type zeolites, *Applied Catalysis A: General* 427–428 (2012) 98–105.
64. H. Cui, J. Zhang, Z. Luo, C. Zhao, Mechanisms into dehydroaromatization of bioderived limonene to p-cymene over Pd/HZSM-5 in the presence and absence of H<sub>2</sub>, *RSC Advances* 6 (2016) 66695–66704.
65. W. He, S. Tashiro, M. Shionoya, Highly selective acid-catalyzed olefin isomerization of limonene to terpinolene by kinetic suppression of overreactions in a confined

space of porous metal-macrocycle frameworks, *Chemical Science* 13 (2022):8752-8758.

- 66.A. Sadowska, G. Obidowska, Pharmacological uses and toxicology of caraway, *Caraway the Genus Carum* (1999) 186-188.
- 67.J. Marwicka, K. Niemyska, S. Podraza, Terapeutyczne właściwości aromaterapii, *Kosmetologia estetyczna* 6 (2015) 525–531.
- 68.T. Piecuch, B. Andriyevski, L. Andriyevska, B. Juraszka, A. Kowalczyk, Produkcja i rozpylanie roztworów neutralizujących przykre zapachy powstałych na osnowie ekstraktów z geranium, kminku zwyczajnego, anyżu, jałowca pospolitego oraz czarnuszki, *Środkowo- Pomorskie Towarzystwo Naukowe Ochrony Środowiska* 11 (2009) 607–629.
- 69.C.C.C.R. de Carvalho, M.M.R. da Fonseca, Carvone: Why and how should one bother to produce this terpene, *Food Chemistry* 95 (2006) 413–422.
- 70.A. Budny, R. Kupczyński, S. Sobolewska, M. Korczyński, W. Zawadzki, Samolecznictwo i ziołolecznictwo w profilaktyce i leczeniu zwierząt gospodarskich, *Medicina Veterinaria* 11 (2012) 5–24.
- 71.J. Bailer, T. Aichinger, G. Hackl, K. de Hueber, M. Dachler, Essential oil content and composition in commercially available dill cultivars in comparison to caraway, *Industrial Crops and Products* 14 (2001) 229–239.
- 72.M. Kamaleeswari, K. Deeptha, M. Sengottuvelan, N. Nalini, Effect of dietary caraway (*Carum carvi* L.) on aberrant crypt foci development, fecal steroids, and intestinal alkaline phosphatase activities in 1,2-dimethylhydrazine-induced colon carcinogenesis, *Toxicology and Applied Pharmacology* 214 (2006) 290–296.
- 73.S. Wojtowicz. Metody analizy związków zapachowych żywności, *Postępy Nauki i Technologii Przemysłu Rolno-Spożywczego* 70 (2015) 102-116.
- 74.K. Oosterhaven, B. Poolman, E.J. Smid, S-carvone as a natural potato sprout inhibiting, fungistatic and bacteriostatic compound, *Industrial Crops and Products* 4 (1995) 23–31.
- 75.M. Gruzińska, Z. Czerko, Chemiczny i naturalny inhibitor kiełkowania ziemniaków oraz ich wpływ na cechy sensoryczne bulw odmiany michalina po ugotowaniu, *Ziemniak polski* 1 (2016) 41–46.
- 76.N.S. Iacobellis, P. Cantore, F. Capasso, F. Senatore, Antibacterial activity of *Cuminum cyminum* L. and *Carum carvi* L. essential oils, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53 (2005) 57–61.
- 77.S. Alsanea, D. Liu, BITC and S-Carvone restrain high-fat diet-induced obesity and ameliorate hepatic steatosis and insulin resistance, *Pharmaceutical Research* 34 (2017) 2241–2249.
- 78.A. Bouyahya, H. Mechchate, T. Benali, R. Ghchime, S. Charfi, A. Balahbib, P. Burkov, M.A. Shariati, J.M. Lorenzo, N.E. Omari, Health benefits and pharmacological properties of carvone, *Biomolecules* 11 (2021) 1803.

79. D.P. De Sousa, F.F. De Farias Nóbrega, R.N. De Almeida, Influence of the chirality of (R)-(-) and (S)-(+)- carvone in the central nervous system: A comparative study, *Chirality* 19 (2007) 264–268.
80. U. Muruganathan, S. Srinivasan, D. Indumathi, Antihyperglycemic effect of carvone: Effect on the levels of glycoprotein components in streptozotocin-induced diabetic rats, *Journal of Acute Disease* 2 (2013) 310–315.
81. M. Zhao, J. Du, Anti-inflammatory and protective effects of D-carvone on lipopolysaccharide (LPS)-induced acute lung injury in mice, *Journal of King Saud University – Science* 32 (2020) 1592–1596.
82. C. Sousa, B.M. Neves, A.J. Leitão, A.F. Mendes, Elucidation of the mechanism underlying the anti-inflammatory properties of (S)-(+)-carvone identifies a novel class of sirtuin-1 activators in a murine macrophage cell line, *Biomedicines* 9 (2021) 777.
83. K. Oosterhaven, B. Poolman, E.J. Smid, S-carvone as a natural potato sprout inhibiting, fungistatic and bacteriostatic compound, *Industrial Crops and Products* 4 (1995) 23–31.
84. M. Mozarino Beserra, A. Arriaga, A.K. Lima dos Santos, T.L.G. Lemos, R. Braz-Filho, I.J. Curcino Vieira, Occurrence and biological activity of quassinoids in the last decade, *Quimica Nova* 30 (2007) 935–951.
85. B. Singh, J. Patial, P. Sharma, S. Chandra, P. Kaul, S. Maity, Role of acidity of production of carvacrol from carvone over sulfates zircona, *Indian Journal of Chemical Technology* 18 (2011) 21–28.
86. W.A. Ayer, L.M. Browne, The transformation of carvone into racemic grandisol, *Canadian Journal of Chemistry* 52 (1974) 1352–1360.
87. J. Ritter, D. Ginsburg, The action of f-butyl hypochlorite on  $\alpha$ -pinene, *Journal of the American Chemical Society* 72 (1950) 2381–2384.
88. B. Singha, J. Patiala, P. Sharmaa, S. Chandraa, P. Kaula, S. Maity, Role of acidity for the production of carvacrol from carvone over sulfated zircona, *Indian Journal of Chemical Technology* 18 (2011) 21 – 28.
89. W.A. Kjonaas, S.P. Mattingly, Acid-catalyzed isomerization of carvone to carvacrol, *Journal of Chemical Education* 82 (2005) 1813–1814.
90. K.D. Raner, S.R. Strauss, R.W. Trainor, J.S. Thom, A new microwave reactor for catchwise organic synthesis, *The Journal of Organic Chemistry* 60 (1995) 2456–2460.
91. C. Gozzi, A. Convard, M. Husset, Heterogeneous acid-catalysed isomerization of carvone to carvacrol, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 97 (2009) 301–306.
92. X. Liu, Y. Zhou, F. Zhang, K. Wang, Y. Zhu, M. Wan, A synthetic method for carvacrol, CN Patent 105523897A, 2016.



93. R.F. Valeev, R.F. Bikzhanov, N.K. Selezneva, F.A. Gimalova, M.S. Miftakhov, Synthesis of 6-hydroxycarvone derivatives and their oxidative decyclization with lead tetraacetate, *Russian Journal of Organic Chemistry* 47 (2011) 1287–1292.
94. E. Vrbková, A. Šímová, E. Vyskočilová, M. Lhotka, L. Červený, Acid Treated Montmorillonite—Eco-Friendly Clay as Catalyst in Carvone Isomerization to Carvacrol, *Reactions* 2 (2021) 486–498.
95. M. Esfandyari-Manesh, Z. Ghaedi, M. Asemi, M. Khanavi, A. Manayi, H. Jamalifar, F. Atyabi, R. Dinarvand, Study of antimicrobial activity of anethole and carvone loaded PLGA nanoparticles, *Journal of Pharmacy Research* 7 (2013) 290–295.
96. Y. Wah Chan, K.S. Siow, P. Yuen, U. Gires, B.Y. Majlis, Plasma polymerized carvone as an antibacterial and biocompatible coating, *Material Science and Engineering: C* 68 (2016) 861–871.
97. C. Morcia, M. Malnati, V. Terzi, In vitro antifungal activity of terpinen-4-ol, eugenol, carvone, 1,8-cineole (eucalyptol) and thymol against mycotoxigenic plant pathogens, *Food Additives and Contaminants* 29 (2012) 415–422.
98. C. Morcia, G. Tumino, R. Ghizzoni, V. Terzi, Carvone (*Mentha spicata* L.) Oils, *Essential Oils in Food Preservation, Flavor and Safety* (2016) 309–316.
99. P. McGeady, D.L. Wansley, D.A. Logan, Carvone and perillaldehyde interfere with the serum-induced formation of filamentous structures in *Candida albicans* at substantially lower concentrations than those causing significant inhibition of growth, *Journal of Natural products*.
100. B. Perkowicz, M. Skiba-Tatarska, J. Wysokińska-Miszczuk, Kandydoza jamy ustnej, *Gerontologia Polska* 14 (2006) 160–164.
101. T. J. Raphael, G. Kuttan, Immunomodulatory activity of naturally occurring monoterpenes carvone, limonene, and perillic acid, *Immunopharmacology and immunotoxicology* 25 (2003) 285–294.
102. K. Fan, X. Li, Y. Cao, H. Qi, L. Li, Q. Zhang, H. Sun, Carvacrol inhibits proliferation and induces apoptosis in human colon cancer cells, *Anti-Cancer Drugs* 26 (2005) 813–823.
103. D. Ozen, M. Uyanoglu, Effect of carvacrol on IL-6/STAT3 pathway after partial hepatectomy in rat liver, *Bratislava Medical Journal* 119 (2018) 593 – 601.
104. M. Canbeka, M. Uyanoglu, G. Bayramoglu, H. Senturka, N. Erkasap, T. Kokenc, S. Uslud, C. Demirustue, E. Aral, K. Husnu, C. Baser, Effects of carvacrol on defects of ischemia-reperfusion in the rat liver, *Phytomedicine* 15 (2008) 447–452.
105. P. Rattanachaiakunsophon, P. Phumkhachorn, Assessment of factors influencing antimicrobial activity of carvacrol and cymene against *Vibrio cholerae* in food, *Journal of Bioscience and Bioengineering* 110 (2010) 614–619.

- 106.** A. Nostro, A.S. Roccaro, G. Bisignano, A. Marino, M.A. Cannatelli, F.C. Pizzimenti, P. Luigi Cioni, F. Procopio, A.R. Blanco, Effects of oregano, carvacrol and thymol on *Staphylococcus aureus* and *Staphylococcus epidermidis* biofilms, *Journal of Medical Microbiology* 56 (2007) 519–523.
- 107.** I. Khan, A. Bahuguna, P. Kumar, V.K. Bajpai, S.C. Kang, Antimicrobial potential of carvacrol against uropathogenic *Escherichia coli* via membrane disruption, depolarization and reactive oxygen species generation, *Frontiers in Microbiology* 8 (2017) 1–9.
- 108.** G. Vardar-Ünlü, A. Yağmuroğlu, M. Ünlü, Evaluation of in vitro activity of carvacrol against *Candida albicans* strains, *Natural Product Research* 24 (2010) 1189–1193.
- 109.** E. Birben, U.M. Sahiner, C. Sackesen, S. Erzurum, O. Kalayci, Oxidative stress and antioxidant defense, *World Allergy Organization Journal* 5 (2012) 9–19.
- 110.** A. Sionkowska, H. Kaczmarek, Wolne rodniki w chemii, biologii i medycynie, Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych” realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki, *Repozytorium* (2016) 1-88, [https://repozytorium.umk.pl/bitstream/handle/item/3056/Wolne-rodniki\\_RUMAK.pdf?sequence=1](https://repozytorium.umk.pl/bitstream/handle/item/3056/Wolne-rodniki_RUMAK.pdf?sequence=1)
- 111.** P.R. Quiroga, C.M. Asensioa, V. Nepote, Antioxidant effects of the monoterpenes carvacrol, thymol and sabinene hydrate on chemical and sensory stability of roasted sunflower seeds, *Journal of the Science of Food and Agriculture* 95 (2015) 471–479. .
- 112.** J. Wilczak, D. Kamola, M. Jank, Biodostępność związków polifenolowych oraz ich wpływ na kształtowanie potencjału przeciwtleniającego osocza szczurów, *Problemy Higieny i Epidemiologii* 94 (2013) 532–535.
- 113.** M. Krotki, B. Stoparczyk, A. Wawrzyniak, Właściwości antyoksydacyjne owoców i warzyw, *Medycyna Rodzinna* 1 (2011) 19–23.
- 114.** M. Sieradzka, J. Kołodziejczyk-Czepas, Astaksantyna-karotenoidowy przeciwtleniacz o właściwościach kardioprotekcyjnych (Astaxanthin-a carotenoid antioxidant with cardioprotective properties), *Problemy Higieny i Epidemiologii* 97 (2016) 197–206.
- 115.** K.A. Wojtunik, L.M. Ciesla, M. Waksmundzka-Hajnos, Model studies on the antioxidant activity of common terpenoid constituents of essential oils by means of the 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl method, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 62 (2014) 908.
- 116.** E. Makuch, A. Wróblewska, Budowa i charakterystyka uporządkowanego materiału typu SBA-15 o dwuwymiarowej strukturze (2D) heksagonalnej, I Krajowa Konferencja „Grafen i inne materiały 2D”, Szczecin 2015, 98-99.

117. M. Shokouhimehr, Magnetically separable and sustainable nanostructured catalysts for heterogeneous reduction of nitroaromatics, *Catalysts* 5 (2015) 534–560.
118. V. Iuliean, N.B. Asaftei, L.M. Birsa, C. Luchian, Sorption properties of MCM-41 mesoporous materials, *ANALELE ȘTIINȚIFICE ALE UNIVERSITĂȚII “AI. I. CUZA” IAȘI, Seria Chimie, Tomul XVI, 2008.*
119. C. Galacho, M.M.L.R. Carrott, P.J.M. Carro, Structural and catalytic properties of Ti-MCM-41 synthesised at room temperature up to high Ti content, *Microporous and Mesoporous Materials* 100 (2007) 312–321.
120. S.M. Alhamadi, Modification of mesoporous silica MCM-41 and its applications – A review, *Oriental Journal of Chemistry* 28 (2012) 1–11.
121. V. Chiola, J.E. Ritsko, C.D. Vanderpool, Process for producing low bulk density silica, US Patent 3556725A, 1971.
122. K. Klestorfer, H. Vinek, A. Jentys, Structure simulation of MCM-41 type materials, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 166 (2007) 53–57.
123. E. Makuch, A. Wróblewska, P. Miądlicki, M. Retajczyk, Synteza i charakterystyka wysokouporządkowanych materiałów mezoporowatych o strukturze typu SBA-16 wykazujących symetrię sześcienną, *Innowacje w Polskiej Nauce w Obszarze Inżynierii I Technologii, Wydawnictwo Nauka i Biznes* (2016) 66–74.
124. A.K. Sinha, S. Seelan, T. Akita, S. Tsubota, M. Haruta, Vapour phase propylene epoxidation over Au/Ti-MCM-41 catalysts prepared by different Ti incorporation modes, *Applied Catalysis A: General* 240 (2003) 243–252.
125. S. Wang, Y. Shi, X. Ma, Microwave synthesis characterization and transesterification activities of Ti-MCM-41, *Microporous and Mesoporous Materials* 156 (2012) 22–28.
126. M. Fadhli, I. Khedher, J.M. Fraile, Modified Ti/MCM-41 catalysts for enantioselective epoxidation of styrene, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 420 (2016) 282–289.
127. A. Baliś, Hybrydowe materiały polimerowo-nieorganiczne na bazie mezoporowatych cząstek krzemionkowych ze stałym rdzeniem – wielofunkcyjne nośniki i mikroreaktory, *Praca doktorska, Uniwersytet Jagielloński, Kraków* (2019).
128. M. Oszust, M. Barczak, A. Dąbrowski, Mezoporowate materiały krzemionkowe – charakterystyka i zastosowanie, *Adsorbenty i katalizatory: wybrane technologie a środowisko, Nauka dla gospodarki* 2 (2012) 53–67.
129. J. Choma, H. Grajek, W. Burkiewicz-Mortka, M. Kloske, Badania fizykochemicznych właściwości niemodyfikowanych i modyfikowanych nanoporowatych adsorbentów krzemionkowych, *Ochrona Środowiska* 28 (2006) 3–22.

130. A. Wróblewska, P. Miądlicki, E. Makuch, N. Benedyczak, Epoxidation of natural limonene extracted from orange peels with hydrogen peroxide over Ti-MCM-41 catalyst, *Polish Journal of Chemical Technology* 20 (2018) 1–6.
131. A. Wróblewska, E. Makuch, Studies on the deactivation of Ti-MCM-41 catalyst in the process of allyl alcohol epoxidation, *Polish Journal of Chemical Technology* 15 (2013) 111–115. .
132. P. Wu, Y. Liu, M. He, T. Tatsumi, A novel titanosilicate with MWW structure. Catalytic properties in selective epoxidation of diallyl ether with hydrogen peroxide, *Journal of Catalysis* 228 (2004) 183–191.
133. W. Walasek, A. Wróblewska, Epoxidation of allyl-glycidyl ether with hydrogen peroxide over Ti-SBA-15 catalyst and in methanol medium, *Polish Journal of Chemical Technology* 18 (2016) 9–14.
134. L. Wang, Y. Zhou, Z. Mi, Epoxidation of allyl chloride and hydrogen peroxide over titanium silicalite-1 film on SiO<sub>2</sub> pellet support, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 82 (2007) 414–420.
135. A. Gawarecka, A. Wróblewska, Limonene oxidation over Ti-MCM-41 and Ti-MWW catalysts with t-butyl hydroperoxide as the oxidant, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 124 (2018) 253–543.
136. M. Retajczyk, A. Wróblewska, The isomerization of limonene over the Ti-SBA-15 catalyst-the influence of reaction time temperature and catalyst content, *Catalysts* 7 (2017) 273-288.
137. S. Casuscelli, G.A. Eimer, A. Canepa, A.C. Heredia, C.E. Poncio, M.E. Crivello, C.F. Perez, A. Aguilar, E.R. Herrero, Ti-MCM-41 as catalyst for a-pine oxidation. Study of the effect of Ti content and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> addition on activity and selectivity, *Catalysis Today* 133 (2008) 678-683.
138. E. Makuch, A. Wróblewska, Przebieg procesu izomeryzacji eugenolu na heterogenicznych katalizatorach tytanowo-silikatowych TS-1 i Ti-MCM-41 o stosunku molowym Si-Ti w żelu krystalizacyjnym równym 15, *Innowacje w Polskiej Nauce w obszarze inżynierii i technologii*, Wydawnictwo Nauka i Biznes (2016) 85-93.
139. N. Marin-Astorga, J.J. Martinez, G. Borda, J. Cubillos, D.N. Suarez, H. Rojas, Control of the chemoselectivity in the oxidation of geraniol over lanthanum titanium and niobium catalysts supported on mesoporous silica MCM-41, *Topics in Catalysis* 55 (2012).
140. Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, D.G. Demuth, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B.F. Chmelka, F. Schüth, G.D. Stucky, Organization of organic molecules with inorganic molecular species into nanocomposite biphasic arrays, *Chemistry of Materials* 6 (1994) 1176–1191.
141. D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, F. Chmelka, G.D. Stucky, Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered

- hydrothermally stable mesoporous silica structures, *Journal of the American Chemical Society* 120 (1998) .
- 142.** Q. Huo, D.I. Margolese, G.D. Stucky, Surfactant control of phases in the synthesis of mesoporous silica-based materials, *Chemistry of Materials* 8 (1996) 1147–1160.
- 143.** M. Laskowska, Ł. Laskowski, K. Fijałkowski, M. Kacprzak, Synteza i właściwości fizykochemiczne krzemionki typu SBA-15 aktywowanej jonami miedzi, *Inżynieria materiałowa* 35 (2014) 516–518.
- 144.** S.M. Lopes dos Santos, K.A. Barros Nogueira, M. de Souza Gama, J.D. Ferreira Lima, I.J. da Silva Júnior, D.C. Silva de Azevedo, Synthesis and characterization of ordered mesoporous silica (SBA-15 and SBA-16) for adsorption of biomolecules, *Microporous and Mesoporous Materials* 180 (2013) 284-292.
- 145.** Z.A. Allothman, A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials, *Materials* 12 (2012) 2874–2902.
- 146.** J. Skupińska, Katalityczne odwodnienie alkoholu, Zakład Technologii Chemicznej Pracownia z Technologii Chemicznej, Skrypt do ćwiczeń, Warszawa (2012) 1-8.
- 147.** C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuil, J.S. Beck, Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism, *Nature* 359 (1992) 710–712.
- 148.** A. Katiyar, S. Yadav, P.G. Smirniotis, N.G. Pint, Synthesis of ordered large pore SBA-15 spherical particles for adsorption of biomolecules, *Journal of Chromatography A* 1122 (2006) 13–20.
- 149.** M. Kruk, M. Jaroniec, C.H. Ho, R. Ryoo, Characterization of the porous structure of SBA-15, *Chemistry of Materials* 12 (2000) 1961–1968.
- 150.** M. Mesa, L. Sierra, J.L. Guth, Contribution to the study of the formation mechanism of mesoporous SBA-15 and SBA-16 type silica particles in aqueous acid solutions, *Microporous and Mesoporous Materials* 112 (2008) 338–350.
- 151.** W. Ye, Z. Lin, B. Dong, J. Kang, X. Zheng, X. Wang, Preparation and catalytic properties of Ti-SBA-15, *Mesoporous Materials* 6 (2011) 661–668.
- 152.** R.A. Fonseca-Correa, Y.S. Murillo-Acevedo, L. Giraldo- Gutiérrez, J.C. Moreno-Piraján, *Microporous and Mesoporous Materials in Decontamination of Water Process*, IntechOpen, Londyn 2016.
- 153.** E. Makuch, A. Wróblewska, Preparation of titanium-silicate Ti-SBA-15 catalyst, *Chemik* 67 (2013) 811–816.
- 154.** J.P. Thielemann, F. Girgsdies, R. Schlögl, C. Hess, Pore structure and surface area of silica SBA-15: influence of washing and scale-up. *Beilstein Journal of Nanotechnology* 2 (2011) 110-8.

155. P. Van Der Voort, M. Benjelloun, E.F. Vansant, Rationalization of the synthesis of SBA-16: Controlling the micro- and mesoporosity, *The Journal of Physical Chemistry B* 106 (2002) 9027–9032.
156. J. Raczkowski, *Adsorbenty i katalizatory wybrane technologie, a środowisko*, Uniwersytet Rzeszowski, Rzeszów 2012.
157. J. Fan, C. Yu, F. Gao, J. Lei, B. Tian, L. Wang, Q. Luo, B. Tu, W. Zhou, D. Zhao, Cubic mesoporous silica with large controllable entrance size and advanced adsorption properties, *Angewandte Chemie* 115 (2003) 3146–3150.
158. D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered hydrothermally stable mesoporous silica structure, *Journal of the American Chemical Society* 120 (1998) 6024–6036.
159. F. Kleitz, D. Liu, G.M. Anilkumar, I.S. Park, L.A. Solovyov, A.N. Shmakov, R. Ryoo, Large cage face-centered-cubic Fm3m mesoporous silica: synthesis and structure, *The Journal of Physical Chemistry B* 107 (2003) 14296–14300.
160. F. Kleitz, L.A. Solovyov, G.M. Anilkumar, S.H. Choi, R. Ryoo, Transformation of highly ordered large pore silica mesophases (Fm3m, Im3m and p6mm) in a ternary triblock copolymer-butanol-water system, *Chemical Communications* 153 (2004) 1536–1537.
161. Y. Sakamoto, M. Kaneda, O. Terasaki, D.Y. Zhao, J.M. Kim, G.A. Stucky, H.J. Shin, R. Ryoo, Direct imaging of the pores and cages of three-dimensional mesoporous materials, *Nature* 408 (2000) 449–453.
162. T.W. Kim, R. Ryoo, K.P. Gierszal, M. Jaroniec, L.A. Solovyov, Y. Sakamoto, O. Terasaki, Characterization of mesoporous carbons synthesized with SBA-16 silica template, *Journal of Materials Chemistry A* 15 (2005) 1560–1571.
163. E.M. Rivera-Munoz, R. Huirache-Acuna, Sol gel-derived SBA-16 mesoporous materials, *International Journal of Molecular Sciences* 11 (2010) 3069–3086.
164. M. Mesa, L. Sierra, J.L. Guth, Contribution to the study of the formation mechanism of mesoporous SBA-15 and SBA-16 type silica particles in aqueous acid solutions, *Microporous and Mesoporous Materials* 112 (2008) 338–350.
165. K. Flodstrom, C.V. Teixeira, H. Amenitsch, V. Alfredsson, M. Linden, Langmuir, in situ synchrotron small-angle X-ray scattering/X-ray diffraction study of the formation of SBA-15 mesoporous silica, *American Chemical Society* 20 (2004) 4885–4891.
166. K. Flodstrom, H. Wennerstrom, V. Alfredsson, Mechanism of mesoporous silica formation. A time-resolved NMR and TEM study of silica–block copolymer aggregation, *Langmuir* 20 (2004) 680–688.

167. K. Flodstrom, H. Wennerstrom, C.V. Teixeira, H. Amenitsch, M. Linden, V. Alfredsson, Time-resolved in situ studies of the formation of cubic mesoporous silica formed with triblock copolymers, *Langmuir* 20 (2004) 10311–10316.
168. C. Yu, J. Fan, B. Tian, D. Zhao, Morphology development of mesoporous materials: a colloidal phase separation mechanism, *Chemistry of Materials* 16 (2004) 889–898.
169. L. Sierra, B. López, J.L. Guth, Preparation of mesoporous silica particles with controlled morphology from sodium silicate solutions and a non-ionic surfactant at pH values between 2 and 6, *Microporous and Mesoporous Materials* 39 (2000) 519–537.
170. M. Mesa, L. Sierra, J. Patarin, J.L. Guth, Morphology and porosity characteristics control of SBA-16 mesoporous silica. Effect of the triblock surfactant Pluronic F127 degradation during the synthesis, *Solid State Sciences* 7 (2005) 990–997.
171. M. Mesa, L. Sierra, J.L. Guth, Contribution to the study of the formation mechanism of mesoporous silica type SBA-3, *Microporous and Mesoporous Materials* 102 (2007) 70–79.
172. G.F. Andrade, D.C.F. Soares, R. Gouvêa dos Santos, E.M.B. Sousa, Mesoporous silica SBA-16 nanoparticles: Synthesis, physicochemical characterization, release profile, and in vitro cytocompatibility studies, *Microporous and Mesoporous Materials* 168 (2013) .
173. P. Van der Voort, M. Benjelloun, E.F. Vansant, Rationalization of the synthesis of SBA-16: Controlling the micro- and mesoporosity, *The Journal of Physical Chemistry B* 106 (2002) 9027–9032.
174. M. Machida, B. Fotoohi, Y. Amamo, T. Ohba, H. Kanoh, L. Mercier, Cadmium (II) adsorption using functional mesoporous silica and activated carbon, *Journal of Hazardous Materials* 221–222 (2012) 220–227.
175. N. Mizoshita, T. Tani, S. Inagaki, Syntheses, properties and applications of periodic mesoporous organosilicas prepared from bridged organosilane precursors, *Chemical Society Reviews* 40 (2011) 789–800.
176. F. Schüth, W. Schmidt, Microporous and mesoporous materials, *Advanced Materials* 14 (2002) 629–638.
177. K. Ariga, Q. Ji, M.J. McShane, Y.M. Lvov, A. Vinu, J.P. Hill, Inorganic nanoarchitectonics for biological applications, *Chemistry of Materials* 24 (2011) 728–737.
178. L. Mercier, T.J. Pinnavaia, Access in mesoporous materials: advantages of a uniform pore structure in the design of a heavy metal ion adsorbent for environmental remediation, *Advanced Materials* 9 (1997) 500–503.

179. A. Stein, B.J. Melde, R.C. Schrodin, Hybrid inorganic-organic mesoporous silicates-nanoscale reactors coming of age, *Advanced Materials* 12 (2000) 1403-1419.
180. A.M. Anielak, The physicochemical properties of manganese dioxide-modified clinoptilolite, *Przemysł Chemiczny* 85 (2006) 487-491.
181. J. Pleśniak, W. Trzop, Zeolites in everyday life, *Analit* 2 (2016) 146-151.
182. M. Sprynsky, B. Buszewski, A.P. Terzyk, J. Namiesnik, Study of the selection mechanism of heavy metal ( $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ , and  $Cd^{2+}$ ) adsorption on clinoptilolite, *Journal of Colloid and Interface Science* 304 (2006) 21-28.
183. K.P. Kitsopoulos, The relationship between the thermal behaviour of clinoptilolite and its chemical composition, *Clays and Clay Minerals* 49 (2001) 236-243.
184. P. Ambrozova, J. Kynicky, T. Urubek, V.D. Nguyen, Synthesis and modifications of clinoptilolite, *Molecules* 22 (2017) 1107-1120.
185. A. Jamrozik, A. Gonet, S. Stryczek, D. Wojacek, Ł. Maciołek, Aktywność sorbentów klinoptylolitowych w środowisku odpadowych płuczek wiertniczych, *Wiertnictwo nafta gaz* 28 (2011) 171-179.
186. M. Sprynsky, R. Golembiewski, G. Trynkowski, B. Buszewski, Heterogeneity and hierarchy of clinoptilolite porosity, *Journal of Physics and Chemistry Solids* 71 (2010) 1269-1277.
187. M. Kasperkowski, *Materiały mikro- i mezoporowate jako napełniacze aktywne*, Politechnika Poznańska, Poznań 2014.
188. S.Y. Lee, J.H. Yoon, J.R. Kim, D.W. Park, Degradation of polystyrene using clinoptilolite catalysis, *Journal of Analytic and Applied Pyrolysis* 64 (2002) 71-83.
189. B. Bogdanov, D. Georgiev, K. Angelova, K. Yaneva, Natural zeolites: Clinoptilolite review, *Natural & Mathematical science* 4 (2009) 6-11.
190. A.I. Allahverdiev, S. Irandoust, D.Y. Murzin, Isomerization of  $\alpha$ -pinene over clinoptilolite, *Journal of Catalysis* 185 (1999) 352-362.
191. H.C. Lee, H.C. Woo, S.H. Chung, H.J. Kim, K.H. Lee, J.S. Lee, Effects of metal cation on the skeletal isomerization of 1-butene over clinoptilolite, *Journal of Catalysis* 211 (2002) 216-225.
192. Y. Goto, Synthesis of clinoptilolite, *American Mineralogist* 62 (1977) 330-332.
193. C.H. Chi, L.B. Sand, Synthesis of Na- and K-clinoptilolite end members, *Nature* 304 (1983) 255.



194. M. Retajczyk, A. Wróblewska, E. Makuch, Wybrane metody otrzymywania olejku eterycznego ze skórek pomarańczy, *Postępy w technologii i inżynierii chemicznej* 1 (2017) 45-47.
195. A. Machocki, Destylacja olejków eterycznych z uproszczoną symulacją procesu rektyfikacji, *Skrypt do ćwiczeń UMCS Lublin* (2007) 1-40.
196. M. Grun, K.K. Unger, A. Matsumoto, K. Tsutsumi, Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials: control of porosity and morphology, *Microporous and Mesoporous Materials* 27 (1999) 207–216.
197. F. Berube, F. Kleitz, S.A. Kaliaguine, Comprehensive study of titanium-substituted SBA-15 mesoporous materials prepared by direct synthesis, *The Journal of Physical Chemistry A* 112 (2008) 14403–14411. .
198. D. Zhao, R. Szostak, L. Keva, Electron spin resonance and electron spin echo modulation spectroscopic studies of cupric ion-adsorbate interactions in synthetic clinoptilolite, *The Journal of Physical Chemistry B* 101 (1997) 5382–5390.
199. K. Lin, P. P. Pescarmona, H. Vandepitte, D. Liang, G. Van Tendeloo, P.A. Jacobs, Synthesis and catalytic activity of Ti-MCM-41 nanoparticles with highly active titanium sites, *Journal of Catalysis* 254 (2008) 64-70.
200. S. Shen, Y. Deng, G. Zhu, Synthesis and characterization of Ti-SBA-16 ordered mesoporous silica composite. *Journal of Material Science* 42 (2007) 7057–7061.
201. W.Y Jung, S. H. Baek, J. S. Yang, K.T. Lim, M. S. Lee, G.D. Lee, S. S. Park, S.S. Hong, Synthesis of Ti-containing SBA-15 materials and studies on their photocatalytic decomposition of orange II, *Catalysis Today* 131 (2008) 437-443.
202. M. Kotwal, A. Kumar, S. Darbha, Three-dimensional, mesoporous titanosilicates as catalysts for producing biodiesel and biolubricants, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemicals* 377 (2013) 65–73.
203. D.A. Beltran, G. Negrón-Silva, L. Lomas-Romero, M.A. Iglesias-Arteaga, F.J. Cadete Santos Aires, Francisco, (2008). Titanium-modified MCM-41 Prepared by Ultrasound and by Hydrothermal Treatment, Catalysts bfor Acetylation Reactions, *Journal of the Mexican Chemical Society* 52 (2008) 175-180.
204. N. Mansouri, H.M. Panahi, F. Atabi, B.H. Shahraki, Porosity, characterization and structural properties of natural zeolite - Clinoptilolite - As a sorbent, *Environment Protection Engineering* 39 (2013) 139-152.
205. M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquérol, K.S.W Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution, *Pure Applied Chemistry* 87 (2015) 1051–1069.
206. B. Muir, J. Matusik, T. Bajda, New insights into alkylammonium-functionalized clinoptilolite and Na-P1 zeolite: Structural and textural features, *Applied Surface Science* 361 (2016) 242–250.
207. M.W. Kasture, P.N. Joshi, H.S. Soni, V. Joshi, V.P. Choudhari, V.P. Shiralkar, Sorption properties of the natural, K and partially deammoniated (H/NH<sub>4</sub>) forms of clinoptilolite, *Adsorption Science & Technology* 16 (1998) 135–151.

208. J.R. Boles, Composition, optical properties, cell dimensions and thermal stability of some heulandite group zeolites, *American Mineralogist* 57 (1972) 1463-1493.
209. E. Burlet, Les tufs volcaniques zeolitisés des Rhodopes (Bulgarie) caractérisation, propriétés physico-chimiques (2017), MSc thesis, Université Aix-Marseille 111, France. 17
210. P.J. Leggo, B. Ledesert, G. Christie, The role of clinoptilolite in organo-zeolitic-soil systems used for phytoremediation, *Science of the Total Environment* 363 (2006) 1-10.
211. H. Tanaka, N. Yamasaki, M. Muratani, R. Hino, Structure and formation process of (K, Na)-clinoptilolite. *Materials Research Bulletin*, 38 (2003), 713-722.
212. T. Perraki, G. Kakali, E. Kontori, Characterization and pozzolanic activity of thermally treated zeolite, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 82 (2005) 109-113.
213. M. Retajczyk, A. Wróblewska, Isomerization and dehydroaromatization of R(+)-limonene over the Ti-MCM-41 catalyst: Effect of temperature, reaction time and catalyst content on product yield, *Catalysts* 9 (2019) 508.
214. A. Wróblewska, E. Makuch, M. Retajczyk, J. Sreńscek-Nazzal, Z.C. Koren, B. Michalskiewicz, Synthesis, characterization and application of the SBA-16 catalyst modified with titanium(IV) chloride in the eugenol isomerization, *Microporous and Mesoporous Materials* 311 (2021) 110685-110708.
215. M. Retajczyk, A. Wróblewska, A. Szymańska, B. Michalskiewicz, Isomerization of limonene over natural zeolite-clinoptilolite, *Clay Materials* 54 (2019) 121-129.
216. A. Wróblewska, M. Retajczyk, The isomerization of S-carvone over the natural clinoptilolite as the catalyst: the influence of reaction time, temperature and catalyst content, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 130 (2020) 273-288.
217. M. Retajczyk, A. Wróblewska, Syntetyczny klinoptylolit jako katalizator izomeryzacji S-karwonu pozyskanego z biomasy. Wybrane aspekty zastosowania nowoczesnych technologii (2020) 61-72.
218. I. Zych, A. Krzepińko, Pomiar całkowitej zdolności antyoksydacyjnej wybranych antyoksydantów i naparów metodą redukcji rodnika DPPH, *Chemia, dydaktyka, ekologia, metrologia* 15 (2010) 51-54.
219. T.M. Oliveira, R.B.F. de Carvalho, I.H. Fernandes da Costa, G.A.L. de Oliveira, A.A. de Souza, S.G. de Lima, R.M. de Freitas, Evaluation of p-cymene, a natural antioxidant, *Pharmaceutical Biology* 53 (2015) 423-428.
220. L.M. Ciesła, K.A. Wojtunik-Kulesza, A. Oniszczyk, M. Waksmundzka-Hajnos, Antioxidant synergism and antagonism between selected monoterpenes using the 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl method, *Flavour and Fragrance Journal* 31 (2016) 412-419.

221. Atta-ur-Rahman, Studies in natural products chemistry Volume 45, Elsevier 2015.
222. N. Mahfouf, S. Bennadja, H. Nasri, A. Djahoudi, S. Heni, Antioxidant and antibacterial activities of the essential oil of *origanum vulgare* L. against *Escherichia Coli* strains, *Journal of Essential Oil Bearing Plants* 20 (2017) 1391–1399.
223. D. Roberto, P. Micucci, T. Sebastian, F. Graciela, C. Anesini, Antioxidant activity of limonene on normal murine lymphocytes: Relation to H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> modulation and cell proliferation, *Basic & Clinical Pharmacology & Toxicology* 106 (2009) 38–44.
224. M. Elmastas, I. Dermirtas, O. Isildak, H.Y. Aboul-Enein, Antioxidant activity of S-carvone isolated from spearmint (*Mentha Spicata* L. Fam Lamiaceae), *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies* 29 (2006) 1465–1475.
225. L. Cao, J.Y. Si, Y. Liu, H. Sun, W. Jin, Z. Li, X.H. Zhao, R. Pan, Essential oil composition, antimicrobial and antioxidant properties of *Mosla chinensis* Maxim, *Food Chemistry* 115 (2009) 801–805.

## 8. SPIS RYSUNKÓW

<b>Rysunek 1.</b> Metody otrzymywania olejku pomarańczowego .....	11
<b>Rysunek 2.</b> Zdjęcie pomarańczy z widocznymi gruczołami olejkowymi w skórce .....	12
<b>Rysunek 3.</b> Struktura owocu pomarańczy.....	13
<b>Rysunek 4.</b> Schemat instalacji do ekstrakcji nadkrytycznym CO <sub>2</sub> : E - ekstraktor, Z - zbiornika CO <sub>2</sub> , P1 - pompy, T - wymienniki ciepła, S1, S2, S3 - separatory, ZR - zawory redukujące ciśnienie. ....	15
<b>Rysunek 5.</b> Schemat aparatury do metody MGH (metody pozyskiwania olejku ze skórek pomarańczy metodą mikrofalową). ....	16
<b>Rysunek 6.</b> Zestaw do destylacji z parą wodną: 1 - kolba destylacyjna, 2 - nasadka, 3 - chłodnica, 4 - przedłużacz, 5 - odbieralnik. ....	18
<b>Rysunek 7.</b> Zestaw do destylacji prostej: 1 - kolba destylacyjna, 2 - nasadka, 3 - chłodnica, 4 - przedłużacz, 5 - odbieralnik. ....	19
<b>Rysunek 8.</b> Struktury R-limonenu i S-limonenu. ....	20
<b>Rysunek 9.</b> Zastosowania limonenu.....	22
<b>Rysunek 10.</b> Przykłady związków otrzymywanych w procesie utleniania limonenu.....	23
<b>Rysunek 11.</b> Schemat reakcji otrzymywania p-cymenu z toluenu i izopropanolu w reakcji Friedela-Craftsa (a) oraz z wykorzystaniem mezoporowatego katalizatora (b).....	26
<b>Rysunek 12.</b> Schemat dwuetapowego otrzymywania kwasu p-cymenosulfonowego (p-CSA) z limonenu.....	27
<b>Rysunek 13.</b> Mechanizm izomeryzacji i dehydroaromatyzacji limonenu.....	29
<b>Rysunek 14.</b> Struktury R i S karwonu. ....	34
<b>Rysunek 15.</b> Synteza quassiny z S- karwonu.....	36
<b>Rysunek 16.</b> Mechanizm reakcji otrzymywania karwakrolu, w której substratem jest karwon.....	37
<b>Rysunek 17.</b> Otrzymywania grandizolu z karwonu. ....	37
<b>Rysunek 18.</b> Wady stosowanych wcześniej metod izomeryzacji S-karwonu do karwakrolu...	40
<b>Rysunek 19.</b> Mechanizm dezaktywacji rodnika DPPH przez związki fenolowe. ....	46
<b>Rysunek 20.</b> Mechanizm dezaktywacji rodnika DPPH przez związki posiadające w swojej strukturze wiązanie podwójne. ....	47
<b>Rysunek 21.</b> Porównanie katalizatorów heterogenicznych i homogenicznych.....	48
<b>Rysunek 22.</b> Zalety materiałów mezoporowatych.....	49
<b>Rysunek 23.</b> Czynniki wpływające na właściwości strukturalne i chemiczne powierzchni materiałów typu MCM-41. ....	51
<b>Rysunek 24.</b> Mechanizm formowania się materiału typu MCM-41. ....	52
<b>Rysunek 25.</b> Struktura SBA-15 z mikroporami. ....	54
<b>Rysunek 26.</b> Etapy formowania się struktury SBA-15 .....	55
<b>Rysunek 27.</b> Reakcje zachodzące w trakcie formowania się struktury SBA-15.....	56
<b>Rysunek 28.</b> Struktura materiału SBA-16. ....	61
<b>Rysunek 29.</b> Schemat minimalnej powierzchni I-WP. ....	61
<b>Rysunek 30.</b> Ułożenie porów w klinoptylolicie. ....	66
<b>Rysunek 31.</b> Schematyczne przedstawienie metod syntezy klinoptylolitu opisywanych w literaturze.....	68
<b>Rysunek 32.</b> Świeże skórki pomarańczy rozdrobnione w malakserze. ....	71
<b>Rysunek 33.</b> Destylat otrzymany podczas hydrodestylacji rozdrobnionych skórek pomarańczy, który składał się z dwóch warstw: górnej (olejek pomarańczowy) i dolnej (warstwa wodna)..	72
<b>Rysunek 34.</b> Schemat otrzymywania katalizatorów tytanowo-silikatowych do izomeryzacji limonenu i S-karwonu. ....	81

<b>Rysunek 35.</b> Ogólny schemat syntezy syntetycznego klinoptylolitu. ....	84
<b>Rysunek 36.</b> Obrazy SEM katalizatorów tytanowo-silikatowych Ti-MCM-41, Ti-SBA-15 oraz Ti-SBA-16. ....	87
<b>Rysunek 37.</b> Widma XRD katalizatorów tytanowo-silikatowych. ....	89
<b>Rysunek 38.</b> Izotermy adsorpcji/desorpcji azotu katalizatorów tytanowo-silikatowych .....	91
<b>Rysunek 39.</b> Rozkład wielkości porów katalizatorów tytanowo-silikatowych wyznaczonych metodą BJH. ....	93
<b>Rysunek 40.</b> Widma UV-Vis katalizatorów tytanowo-silikatowych (Ti-MCM-41, Ti-SBA-15, Ti-SBA-16). ....	95
<b>Rysunek 41.</b> Widma FTIR katalizatorów tytanowo-silikatowych (Ti-MCM-41, Ti-SBA-15 oraz Ti-SBA-16). ....	97
<b>Rysunek 42.</b> Widmo EDX naturalnego klinoptylolitu. ....	100
<b>Rysunek 43.</b> Mapy EDX rozmieszczenia pierwiastków: K, Al, Si, Ca oraz Fe w próbce naturalnego klinoptylolitu. ....	101
<b>Rysunek 44.</b> Izotermy adsorpcji/desorpcji klinoptylolitu naturalnego i syntetycznego. ....	102
<b>Rysunek 45.</b> Rozkład wielkości porów wyznaczony metodą BJH dla naturalnego klinoptylolitu. ....	103
<b>Rysunek 46.</b> Dyfraktogram naturalnego klinoptylolitu, zgodny z danymi w bazie JCPDS 25-1349. ....	104
<b>Rysunek 47.</b> Krzywa TG próbki naturalnego klinoptylolitu. ....	105
<b>Rysunek 48.</b> Obrazy SEM naturalnego klinoptylolitu oraz otrzymanego syntetycznie. ....	106
<b>Rysunek 49.</b> Widma FTIR naturalnego i syntetycznego klinoptylolitu .....	107
<b>Rysunek 50.</b> Mechanizm izomeryzacji limonenu na katalizatorze Ti-MCM-41. ....	112
<b>Rysunek 51.</b> Wpływ temperatury i czasu reakcji na stopień przereagowania limonenu przy zawartości katalizatora Ti-MCM-41 wynoszącej 15% wag. ....	113
<b>Rysunek 52.</b> Wykres zależności stopnia przereagowania limonenu od czasu reakcji i zawartości katalizatora Ti-MCM-41 w temperaturze dla izomeryzacji prowadzonej w 170 °C. ....	114
<b>Rysunek 53.</b> Wykres zależności wydajności produktów od czasu prowadzenia izomeryzacji przy zawartości katalizatora Ti-MCM-41 wynoszącej 15% wag. i w temperaturze 170 °C. ....	116
<b>Rysunek 54.</b> Wykres zależności wydajności produktów od czasu reakcji przy zawartości katalizatora Ti-MCM-41 15% wag. i w temperaturze 150 °C. ....	116
<b>Rysunek 55.</b> Wykres zależności wydajności produktów od czasu reakcji w temperaturze 160°C i przy zawartości katalizatora Ti-MCM-41 wynoszącej 15% wag. ....	117
<b>Rysunek 56.</b> Wykres zależności stopnia przereagowania limonenu od czasu prowadzenia procesu i temperatury, przy zawartości katalizatora Ti-SBA-15 wynoszącej 15% wag. ....	119
<b>Rysunek 57.</b> Wykres zależności stopnia przereagowania limonenu od czasu reakcji i zawartości katalizatora Ti-SBA-15 dla badań prowadzonych w temperaturze 160 °C .....	121
<b>Rysunek 58.</b> Wykres zależności wydajności produktów od czasu dla izomeryzacji prowadzonej przy zawartości katalizatora Ti-SBA-15 wynoszącej 15% wag. i w temperaturze 160 °C. ....	122
<b>Rysunek 59.</b> Wykres zależności wydajności produktów od czasu dla izomeryzacji prowadzonej przy zawartości katalizatora Ti-SBA-15 wynoszącej 5% wag. i w temperaturze 160 °C. ....	123
<b>Rysunek 60.</b> Wykres zależności wydajności produktów od czasu w reakcji izomeryzacji limonenu katalizowanej Ti-SBA-15 (10% wag.) i prowadzonej w temperaturze 160 °C .....	124
<b>Rysunek 61.</b> Wykres zależności wydajności produktów od czasu izomeryzacji limonenu katalizowanej Ti-SBA-15 (10% wag.) i prowadzonej w temperaturze 140 °C. ....	125
<b>Rysunek 62.</b> Wykres zależności stopnia przereagowania limonenu od czasu prowadzenia izomeryzacji katalizowanej Ti-SBA-16 oraz temperatury przy zawartości katalizatora wynoszącej 15% wag. ....	126

<b>Rysunek 63.</b> Wykres zależności wydajności produktów od czasu prowadzenia izomeryzacji katalizowanej Ti-SBA-16, badania prowadzono przy zawartości katalizatora wynoszącej 15% wag. i w temperaturze 170 °C.....	127
<b>Rysunek 64.</b> Wykres zależności wydajności produktów od czasu prowadzenia izomeryzacji katalizowanej Ti-SBA-16, badania prowadzono przy zawartości katalizatora wynoszącej 15% wag. i w temperaturze 160 °C.....	128
<b>Rysunek 65.</b> Wykres zależności wydajności produktów od czasu prowadzenia izomeryzacji katalizowanej Ti-SBA-16, badania prowadzono przy zawartości katalizatora wynoszącej 15% wag. i w temperaturze 150 °C.....	129
<b>Rysunek 66.</b> Wykres zależności stopnia przereagowania limonenu od czasu prowadzenia procesu izomeryzacji limonenu w zależności od użytego katalizatora tytanowo-silikatowego, w temperaturze 160 °C i przy zawartości katalizatora wynoszącej 15% wag.....	130
<b>Rysunek 67.</b> Wykres zależności wydajności $\alpha$ -terpinenu od czasu prowadzenia izomeryzacji w zależności od zastosowanego katalizatora (Ti-MCM-41, Ti-SBA-15, Ti-SBA-16), badania prowadzono dla zawartości katalizatora wynoszącej 15% wag. i w temperaturze 160 °C...	131
<b>Rysunek 68.</b> Wykres zależności wydajności $\gamma$ -terpinenu od czasu prowadzenia izomeryzacji w zależności od zastosowanego katalizatora (Ti-MCM-41, Ti-SBA-15, Ti-SBA-16), badania prowadzono dla zawartości katalizatora wynoszącej 15% wag. i w temperaturze 160 °C...	132
<b>Rysunek 69.</b> Wykres zależności wydajności terpinolenu od czasu prowadzenia izomeryzacji w zależności od zastosowanego katalizatora (Ti-MCM-41, Ti-SBA-15, Ti-SBA-16), badania prowadzono dla zawartości katalizatora wynoszącej 15% wag. i w temperaturze 160 °C...	133
<b>Rysunek 70.</b> Wykres zależności wydajności p-cymenu od czasu prowadzenia izomeryzacji w zależności od zastosowanego katalizatora (Ti-MCM-41, Ti-SBA-15, Ti-SBA-16), badania prowadzono dla zawartości katalizatora wynoszącej 15% wag. i w temperaturze 160 °C...	134
<b>Rysunek 71.</b> Wykres zależności stopnia przereagowania limonenu od czasu prowadzenia izomeryzacji katalizowanej klinoptylolitem oraz od temperatury, przy zawartości katalizatora wynoszącej 15% wag. ....	139
<b>Rysunek 72.</b> Wykres zależności stopnia przereagowania limonenu od czasu trwania reakcji izomeryzacji limonenu katalizowanej klinoptylolitem oraz temperatury przy zawartości katalizatora wynoszącej 10% wag. ....	140
<b>Rysunek 73.</b> Wykres zależności stopnia przereagowania limonenu od czasu prowadzenia izomeryzacji katalizowanej klinoptylolitem oraz od temperatury, przy zawartości katalizatora wynoszącej 5% wag. ....	141
<b>Rysunek 74.</b> Wykres zależności wydajności produktów od czasu prowadzenia izomeryzacji limonenu katalizowanej klinoptylolitem stosowanym w ilości 10% wag. i w temperaturze 175 °C. ....	148
<b>Rysunek 75.</b> Wykres zależności wydajności terpinolenu od czasu prowadzenia procesu w zależności od ilości użytego katalizatora, w temperaturze 160 °C i przy zawartości katalizatora 15% wag. ....	149
<b>Rysunek 76.</b> Wykres zależności wydajności $\alpha$ -terpinenu od czasu prowadzenia procesu w zależności od ilości użytego katalizatora, w temperaturze 160 °C i przy zawartości katalizatora 15% wag. ....	150
<b>Rysunek 77.</b> Wykres zależności wydajności $\gamma$ -terpinenu od czasu prowadzenia procesu w zależności od ilości użytego katalizatora, w temperaturze 160 °C i przy zawartości katalizatora 15% wag. ....	151
<b>Rysunek 78.</b> Wykres zależności wydajności p-cymenu od czasu prowadzenia procesu w zależności od użytego katalizatora, w temperaturze 160 °C i przy zawartości katalizatora 15% wag. ....	152
<b>Rysunek 79.</b> Mechanizm izomeryzacji limonenu z zastosowaniem katalizatorów tytanowo-silikatowych.....	153

<b>Rysunek 80.</b> Odpady z kminku zwyczajnego. ....	154
<b>Rysunek 81.</b> Kolumna chromatograficzna do rozdzielenia składników olejku z odpadów kminku. ....	156
<b>Rysunek 82.</b> Wykres zależności wydajności karwakrolu od czasu prowadzenia izomeryzacji S-karwonu oraz zawartości katalizatora (Ti-SBA-15) w temperaturze 210 °C. ....	159
<b>Rysunek 83.</b> Wykres zależności wydajności karwakrolu od czasu prowadzenia izomeryzacji S-karwonu oraz temperatury procesu (190 °C, 200 °C oraz 210 °C), przy zawartości katalizatora Ti-SBA-15 wynoszącej 15% wag. ....	160
<b>Rysunek 84.</b> Wykres zależności wydajności karwakrolu od czasu prowadzenia izomeryzacji S-karwonu oraz od zawartości katalizatora Ti-SBA-16 w temperaturze 190 °C. ....	162
<b>Rysunek 85.</b> Wykres zależności wydajności karwakrolu od czasu prowadzenia izomeryzacji S-karwonu oraz od zawartości katalizatora Ti-SBA-16 w temperaturze 200 °C. ....	163
<b>Rysunek 86.</b> Wykres zależności wydajności karwakrolu od czasu prowadzenia izomeryzacji S-karwonu oraz zawartości katalizatora Ti-SBA-16 w temperaturze 210 °C. ....	164
<b>Rysunek 87.</b> Wykres zależności wydajności karwakrolu od czasu prowadzenia izomeryzacji S-karwonu oraz od zawartości katalizatora (klinoptylolitu) w temperaturze 190 °C. ....	167
<b>Rysunek 88.</b> Wykres zależności wydajności karwakrolu od czasu prowadzenia izomeryzacji S-karwonu oraz zawartości katalizatora (klinoptylolitu) w temperaturze 200 °C. ....	168
<b>Rysunek 89.</b> Wykres zależności wydajności karwakrolu od czasu prowadzenia izomeryzacji S-karwonu oraz zawartości katalizatora (klinoptylolitu) w temperaturze 210 °C. ....	169
<b>Rysunek 90.</b> Wykres zależności wydajności karwakrolu i stopnia przereagowania S-karwonu od czasu prowadzenia izomeryzacji S-karwonu oraz rodzaju użytego katalizatora, który stosowano w ilości 15% wag. i w temperaturze 210 °C. ....	174
<b>Rysunek 91.</b> Mechanizm izomeryzacji S-karwonu z zastosowaniem klinoptylolitu. ....	175
<b>Rysunek 92.</b> Możliwy sposób usunięcia protonu z pozycji 5. ....	175
<b>Rysunek 93.</b> Schemat ogólny, prezentujący wykorzystanie limonenu pozyskanego ze skórek pomarańczy oraz produktów jego izomeryzacji w badaniach mikrobiologicznych oraz w charakterze składników kremów. ....	176
<b>Rysunek 94.</b> Fotografie przygotowanych kremów KRT1 (z lewej) oraz KRT2 (z prawej). ....	178
<b>Rysunek 95.</b> Strefy zahamowania wzrostu <i>T. rubrum</i> wokół krążków impregnowanych: <b>A</b> - mieszaniną poreakcyjną po izomeryzacji limonenu, <b>B</b> - p-cymenem, <b>C</b> - $\gamma$ -terpinenem, <b>D</b> - limonenem (97%, Sigma), <b>E</b> - terpinolenem, <b>F</b> - $\alpha$ -terpinenem, <b>G</b> - olejkiem pozyskanym ze skórek pomarańczy. ....	182
<b>Rysunek 96.</b> Sposób przygotowania roztworu DPPH oraz próbek do pomiarów absorbancji. ....	186
<b>Rysunek 97.</b> Wykres zależności aktywności antyrodnikowej karwakrolu dla danego stężenia karwakrolu (0,01 mol/dm <sup>3</sup> , 0,02 mol/dm <sup>3</sup> , 0,05 mol/dm <sup>3</sup> ) w etanolowym roztworze DPPH (%). ....	187
<b>Rysunek 98.</b> Struktury przebadanych związków ułożone w kolejności od najsilniejszych do najsłabszych właściwości przeciwutleniających. ....	189

## 9. SPIS TABEL

<b>Tabela 1.</b> Porównanie sposobów izomeryzacji limonenu dotychczas opisanych w literaturze naukowej. ....	31
<b>Tabela 2.</b> Porównanie metod izomeryzacji S-karwonu. ....	39
<b>Tabela 3.</b> Wpływ warunków syntezy SBA-16 na rodzaj tworzących się cząstek. ....	63
<b>Tabela 4.</b> Parametry charakteryzujące strukturę materiału typu SBA-16. ....	64
<b>Tabela 5.</b> Porównanie metod otrzymywania olejku pomarańczowego ze skórek pomarańczy (zastosowanych w tej pracy i opisywanych w literaturze). ....	74
<b>Tabela 6.</b> Wydajność olejku pomarańczowego uzyskana podczas destylacji prostej suszonych skórek pomarańczy. ....	77
<b>Tabela 7.</b> Wpływ czasu przechowywania skórek pomarańczy w zamrażarce, na wydajność olejku w stosunku do masy rozmrożonych skórek pomarańczy użytych w procesie destylacji. ....	77
<b>Tabela 8.</b> Porównanie syntez katalizatorów stosowanych do badań katalitycznych. ....	83
<b>Tabela 9.</b> Parametry katalizatorów tytanowo-silikatowych (Ti-MCM-41, Ti-SBA-15, Ti-SBA-16). ....	98
<b>Tabela 10.</b> Zawartość poszczególnych pierwiastków w naturalnym klinoptylolite oznaczona metodami XRF i EDX. ....	99
<b>Tabela 11.</b> Porównanie warunków prowadzenia izomeryzacji limonenu i S-karwonu. ....	111
<b>Tabela 12.</b> Wydajności produktów w zależności od czasu reakcji prowadzonej w 160 °C i przy zawartości katalizatorów tytanowo silikatowych wynoszącej 10% wag. ....	136
<b>Tabela 13.</b> Wydajności produktów w zależności od czasu reakcji prowadzonej w 160 °C i przy zawartości katalizatorów tytanowo silikatowych wynoszącej 5% wag. ....	138
<b>Tabela 14.</b> Wpływ czasu reakcji i zawartości katalizatora na wydajności produktów izomeryzacji limonenu w temperaturze 155 °C. ....	143
<b>Tabela 15.</b> Wpływ czasu reakcji i zawartości katalizatora na wydajności produktów izomeryzacji limonenu w temperaturze 165 °C. ....	145
<b>Tabela 16.</b> Wpływ czasu reakcji i zawartości katalizatora na wydajności produktów izomeryzacji limonenu w temperaturze 175 °C. ....	147
<b>Tabela 17.</b> Procentowy udział olejku eterycznego w stosunku do masy wyjściowej odpadów z kminku zwyczajnego. ....	155
<b>Tabela 18.</b> Wpływ czasu reakcji, zawartości katalizatora (Ti-MCM-41) i temperatury na stopień przereagowania S-karwonu i wydajność karwakrolu. ....	158
<b>Tabela 19.</b> Wpływ czasu reakcji, zawartości katalizatora Ti-SBA-15 i temperatury na stopień przereagowania S-karwonu i wydajność karwakrolu. ....	161
<b>Tabela 20.</b> Wpływ czasu reakcji, zawartości katalizatora i temperatury izomeryzacji S-karwonu na stopień przereagowania S-karwonu. ....	166
<b>Tabela 21.</b> Porównanie danych literaturowych obejmujących warunki procesu izomeryzacji S-karwonu oraz wydajności karwakrolu z wynikami przeprowadzonych badań. ....	170
<b>Tabela 22.</b> Wpływ czasu reakcji, zawartości katalizatora i temperatury na stopień przereagowania S-karwonu i wydajność karwakrolu. ....	172
<b>Tabela 23.</b> Strefa zahamowania wzrostu (mm)±SD dla limonenu i produktów jego izomeryzacji/dehydroaromatyzacji – badania wykonano metodą dyfuzyjno-krażkową. ....	180
<b>Tabela 24.</b> Właściwości przeciwbakteryjne przygotowanych kremów leczniczych z terpinolenem. ....	183
<b>Tabela 25.</b> Właściwości przeciwgrzybicze przygotowanych kremów z karwakrolem. ....	183



<b>Tabela 26.</b> Porównanie aktywności antyrodnikowej limonenu, S-karwonu i produktów izomeryzacji tych związków w zależności od ich stężenia. ....	188
--	-----