

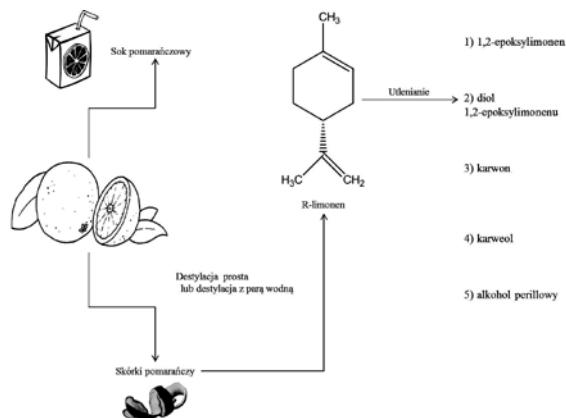
# Znaczenie R-(+)-limonenu, jako surowca do syntez w chemii organicznej i dla przemysłu organicznego

Mariusz Władysław MALKO, Agnieszka WRÓBLEWSKA\*, Instytut Technologii Chemicznej Organicznej, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny, Szczecin

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2016, 70, 4, 193–202

## Wstęp

Limonen jest monoterpenem o licznych zastosowaniach w przemyśle chemicznym. Stanowi on główny składnik olejków pozyskiwanych z odpadowych skórek owoców cytrusowych (biomasa). Można go otrzymywać metodami naturalnymi i syntetycznymi, stosując np. procesy pirolityczne. Metody naturalne (destylacja prosta, czy destylacja z parą wodną skórek owoców cytrusowych) pozwalają na zagospodarowanie odpadowych skórek owoców cytrusowych z przemysłu spożywczego i równocześnie pozyskiwanie czystego limonenu z niewielką ilością toksycznych odpadów. Metody pirolityczne wymagają wysokich temperatur oraz generują znaczne ilości ścieków i są bardzo szkodliwe dla środowiska.

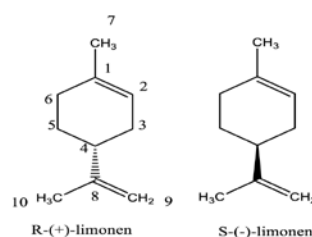


Rys. 1. Odpadowe skórki pomarańczy jako źródło limonenu oraz produkty utleniania limonenu

Sam limonen łatwo ulega procesom utleniania, co pozwala na otrzymywanie bardzo cennych pochodnych tlenowych limonenu, m.in. alkoholu perillowego. Proces utleniania limonenu można prowadzić stosując różne czynniki utleniające, np.: nadtlenek wodoru (30% lub 60% roztwory  $H_2O_2$ ), wodoronadtlenek t-butylu (TBHP, 5–6 M roztwór w dekanie). Również zastosowanie wybranych mikroorganizmów może powodować powstawanie pochodnych tlenowych limonenu, przy czym w procesach tych otrzymuje się mieszaniny wieloskładnikowe pochodnych tlenowych tego związku. Metody z zastosowaniem czynników utleniających, takich jak: nadtlenek wodoru czy TBHP, pozwalają na wysoką wydajność poszczególnych pochodnych tlenowych przy wysokiej konwersji limonenu. Obecnie w Instytucie Technologii Chemicznej Organicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie trwają prace na opracowaniu nowoczesnej, spełniającej wymagania „zielonej chemii”, technologii otrzymywania pochodnych tlenowych limonenu przez utlenianie limonenu 60% nadtlaniem wodoru na katalizatorach tytanowo-silikatowych: Ti-MCM-41 i Ti-SBA-15 w różnych rozpuszczalnikach. W metodzie tej produktem ubocznym przemiany nadtlenu wodoru jest woda, a produkty uboczne organiczne można w łatwy sposób zagospodarowywać. Procesy utleniania limonenu są prowadzone w łagodnych warunkach (temperatury do 120°C i ciśnienie atmosferyczne).

## Właściwości i otrzymywanie limonenu

Limonen (4-izopropenylo-1-metylocykloheksen) jest bezbarwną lub jasnożółtą cieczą o masie molowej 136,23 g/mol i o charakterystycznym zapachu cytrusowym (R-(+)-limonen) lub iglastym (S-(-)-limonen). Limonen dzięki obecności centrum chiralnego na czwartym atomie węgla w pierścieniu cyklicznym występuje w przyrodzie w postaci dwóch izomerów (Rys. 2), ponadto występuje często w przyrodzie w postaci mieszaniny racemicznej. Spośród dwóch izomerów limonenu, szersze zastosowania i występowanie wykazuje R-(+)-limonen.



Rys. 2. Izomery limonenu

R-(+)-limonen występuje w skórkach owoców cytrusowych (pomarańcza słodka, mandarynka, cytryna oraz limonka) i charakteryzuje się następującymi właściwościami fizycznymi: temp. wrzenia 176°C (pod ciśnieniem 760 mmHg), temp. topnienia – 74°C; gęstością 0,94 g/dm<sup>3</sup> i dobrą rozpuszczalnością w alkoholu metylowym i etylowym oraz w acetonie i w benzenie [1].

R-(+)-limonen stanowi główny składnik olejków eterycznych występujących w skórce owoców cytrusowych. Na skalę laboratoryjną pozyskuje się go poprzez zebranie warstwy organicznej nad wyciśniętym sokiem z całych owoców pomarańczy (ma czystość 96–97%) lub przez destylację parą wodną z pozostałej skórki owoców cytrusowych (czystość 95%). Jego roczna produkcja jest szacowana na 50–75 mln kg. Największe znaczenie dla produkcji limonenu na skalę przemysłową ma produkcja i konsumpcja przez ludność świata soków z owoców cytrusowych. Rozkwit produkcji soków cytrusowych nastąpił w latach 40. XX w. a ciągle rosnący popyt na te soki spowodował rozwój metod pozyskiwania soków; jednocześnie dużego znaczenia nabrały zagadnienia związane z minimalizacją odpadów podczas tej produkcji. Jakość soków otrzymywanych z owoców cytrusowych zależy głównie od rodzaju owoców i ich struktury [2]. Rodzaje owoców można z grubsza sklasyfikować w następujący sposób:

- owoce typu pomarańcza: słodka i gorzka pomarańcza oraz mandarynka
- owoce typu żółtego: cytryna, limonka, limetta oraz grejpfrut.



Rys. 3. Przekrój owocu pomarańczy i gruczółki olejkowe

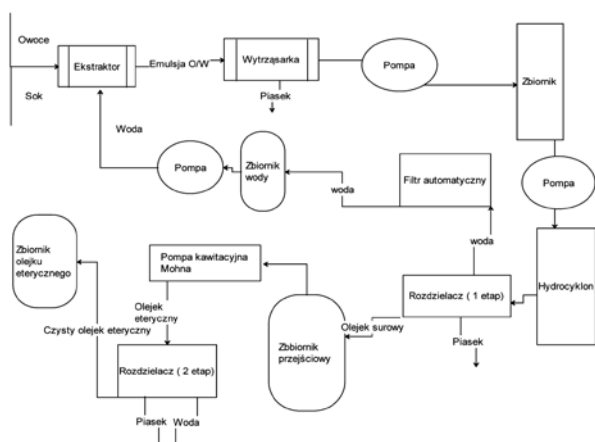
Autor do korespondencji:  
Dr hab. inż. Agnieszka WRÓBLEWSKA, prof. ZUT agnieszka.wroblewska@zut.edu.pl

Pomarańcze stanowią podstawowy surowiec w produkcji soków, w tym także olejku cytrusowego zawierającego 95% limonenu. Lista głównych rodzajów pomarańczy uprawianych w poszczególnych krajach będących dostawcami owoców cytrusowych: Brazylia: Hamlin i Pera; USA: Navel, Valencia, Jaffa i Pineapple; Włochy: Biondo Comune, Ovale; Hiszpania/Maroko: Navel, Valencia, Jaffa.

Ponieważ owoce cytrusowe rosną przez cały rok i ich okres dojrzewania może trwać w sumie pięć miesięcy, zebrane owoce różnią się właściwościami. Pora zbioru ma znaczenie w szczególności w odniesieniu do zawartości kwasów owocowych, cukru i pigmentu. Różna zawartość składników oraz okres dojrzewania wpływa znacząco na produkt końcowy. Na Rysunku 3 przedstawiono przekrój owocu pomarańczy i gruczołki olejkowe, w których gromadzi się olejek pomarańczowy, którego głównym składnikiem jest limonen.

Skórka owocu pomarańczy, inaczej zwana owocnią, składa się z dwóch warstw: zewnętrznej skórki i albedo [2]. Warstwa zewnętrzna skórki to pigmentowana, stosunkowo cienka warstwa, zawierająca gruczołki olejowe. Barwę owocu nadaje obecny w skórce  $\beta$ -karoten, a w gruczołkach olejkowych gromadzone są olejki eteryczne (w tym również limonen), odpowiadające za zapach owocu. Zewnętrzna warstwa owocu jest chroniona przez wosk naturalny przed utratą wody oraz przed mikroorganizmami. Albedo stanowi wewnętrzną część skórki; jest to biała, zwarta warstwa zawierająca wysoką ilość pektyny. Miąższ owocu jest podzielony promieniowo na segmenty zawierające dużą ilość soku, utrzymywanego przez substancje klejące.

W literaturze przedstawiono wiele metod pozyskiwania limonenu na skalę laboratoryjną oraz przemysłową, z wykorzystaniem odpadów przemysłu spożywczego. Firma GEA Westfalia proponuje produkcję olejku pomarańczowego wg schematu (Rys. 4).



Rys. 4. Schemat technologiczny pozyskiwania olejku pomarańczowego proponowany przez firmę GEA Westfalia [2]

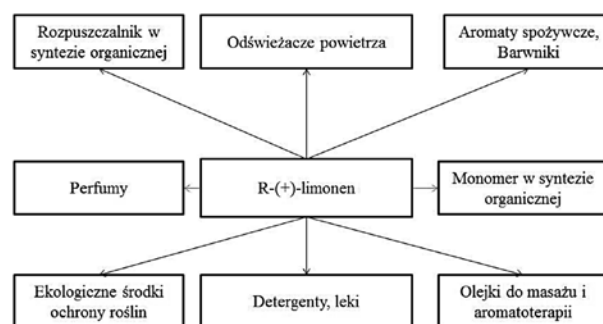
Owoce pomarańczy (Rys. 3) podawane są do ekstraktora, gdzie najpierw ulegają przecięciu i wyciskany jest z nich sok; później skórki owoców są rozdrabiane i poddawane wyciskaniu w celu pozyskania z nich olejku pomarańczowego, poddawanego następnie ekstrakcji wodą. Uzyskuje się w ten sposób surowy olejek pomarańczowy w postaci emulsji typu O/W, która następnie jest przemywana wodą przy wykorzystaniu wyrząsarki i kierowana do zbiornika. Otrzymana emulsja typu O/W zawiera 70–90% wag. olejku ze skórek pomarańczy. W kolejnych etapach surowy olejek pomarańczowy jest oddzielany od warstwy wodnej za pomocą hydrocyklonu oraz rozdzielaczy, a następnie oczyszczany z części stałych, takich jak: piasek, nasiona owocu i fragmenty skórek. Woda, wykorzystywana w kilku etapach tego procesu, jest zwracana do pierwszego etapu ekstrakcji. Woda ta zawiera ok. 2 do 5 kg olejku na 100 kg surowca poddawanego obróbce, przy czym ilość olejku w wodzie zależy od rodzaju owoców i sposobu ich przetwarzania. Gotowy czysty produkt jest magazynowany w zbiorni-

kach. W niektórych odmianach procesu pozyskiwania olejku pomarańczowego ze skórek pomarańczy stosuje się również etap wymrażania, co pozwala oddzielić zawarte w nim woski od olejku.

Inną metodą przemysłowego otrzymania R-(+)-limonenu jest piroliza zużytych opon samochodowych. Metoda ta została opisana w wielu patentach oraz artykułach, i stanowi bardzo korzystną drogę prowadzącą do zagospodarowania tego bardzo niebezpiecznego dla środowiska odpadu, pozwalającą na otrzymanie wielu cennych związków organicznych, np. limonenu [3]. Z uwagi na zastosowanie łagodniejszych warunków pirolizy, np. niskiej temperatury, w trakcie tego procesu nie są wytwarzane niebezpieczne gazy. Piroliza próżniowa prowadzona jest w temperaturze niższej o 75–100° C od pirolizy klasycznej, w której wytwarzany jest olej popirolityczny o różnym składzie chemicznym [4]. W skład tego oleju wchodzi m. in. wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), stanowiące potencjalne zagrożenie dla zdrowia człowieka. WWA są wytwarzane z alifatycznych węglowodorów poprzez zachodzące podczas procesu pirolizy klasycznej reakcje typu Dielsa-Aldera w temp. 720°C. Ponadto Cunliffe i Williams stwierdzili, że zawartość WWA w olejach popirolitycznych uzyskanych w atmosferze azotu zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury pirolizy [5]. Dzięki użyciu próżniowej pirolizy zużytych opon produkuje się ok. 55% wag. oleju popirolitycznego. Olej ten zawiera zwykle 20–25% wag. frakcji benzyny o temp. wrzenia poniżej 200°C oraz frakcji naftowej która zazwyczaj zawiera 20–25 % wag. mieszaniny racemicznej limonenu [6].

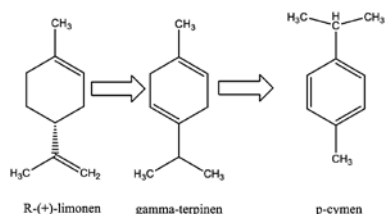
#### Limonen – związek o wielu zastosowaniach

R-(+)-limonen znalazł głównie zastosowania w kosmetyce, w medycynie – w tym medycynie naturalnej do aromaterapii (właściwości uspokajające, harmonizujące i stabilizujące układ nerwowy), w przemyśle perfumeryjnym, w przemyśle spożywczym (dodatek smakowy i aromatyzujący do żywności w przemyśle spożywczym) (Rys. 5). R-(+)-limonen obecny jest również w napojach gazowanych produkowanych przez duże koncerny (np. Coca-Cola Company), w sokach owocowych, lodach oraz w słodyczach, gdzie pełni rolę aromatu spożywczego oraz stabilizatora [7]. Związek ten znalazł również zastosowanie w rolnictwie, jako insektycyd ekologiczny oraz składnik pasz dla drobiu (Herbromix®) [8], gdyż posiada właściwości bakteriobójcze oraz dezynfekcyjne. Limonen stosowany jest w syntezach wielu użytecznych półproduktów dla chemii organicznej i przemysłu organicznego, a także jako alternatywny rozpuszczalnik do syntez organicznych, gdyż jest tani, biodegradowalny i mało toksyczny; jego wadą jest to, że łatwo się utlenia, więc nie może być rozpuszczalnikiem w reakcjach utleniania. Związek ten może być także stosowany jako środek czyszczący do sprzętu elektronicznego, ze względu na właściwości odtłuszczające. Limonen znalazł również zastosowania, jako komponent zapachowy w produktach chemii gospodarczej (detergenty, odświeżacze powietrza). R-(+)-limonen stosowany jest również w masażach oraz do walki z cellulitem. W przemyśle polimerowym stanowi on cenny monomer do produkcji „pachnących” i biodegradowalnych polimerów.



Rys. 5. Główne kierunki wykorzystania limonenu

Szerokie zastosowania limonenu w syntezach organicznych są związane z tym, że posiada on szkielet węglowy zbliżony budową do wielu związków biologicznie aktywnych, stosowanych między innymi w medycynie, kosmetyce czy przemyśle perfumeryjnym [9], takich jak: Do związków tych należą:  $\alpha$ -terpineol, karweol, karwon, alkohol perillowy, mentol i 1,2-tlenek limonenu (tlenowe pochodne limonenu) oraz powstający na drodze odwodornienia limonenu p-cymen [10]. Syntezę p-cymenu można na przykład prowadzić w czasie od 5 do 30 min, działając promieniowaniem mikrofalowym w obecności kwasów Lewisa na mieszaninę reakcyjną. Uzyskuje się w ten sposób wysoką selektywność, wynoszącą 90% (Rys. 6).



Rys. 6. Synteza p-cymenu z R-(+)-limonenu z zastosowaniem mikrofal

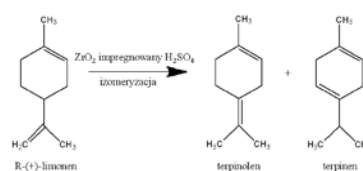
Wszystkie wymienione pochodne limonenu są dużo bardziej cenne niż sam limonen i znalazły zastosowania w przemyśle perfumeryjnym, kosmetycznym oraz spożywczym, jako składniki kompozycji zapachowych do aromatyzowania kosmetyków, napojów i żywności. Dodatkowo p-cymen jest stosowany do produkcji p-krezolu [11]. Lewoskrętny izomer limonenu ((S)-limonen) występuje w olejach z bergamotki i eukaliptusa. Jednak w przeciwieństwie do R-(+)-limonenu jest on mniej aktywny i charakteryzuje się sosnowym zapachem. Stosowany w odświeżaczach powietrza w mieszaninie z ozonem, efektywnie usuwa zapach dymu papierosowego. W przemyśle tekstylnym zakapsułkowany w powłokę poliuretan-mocznik, R-(+)-limonen znalazł zastosowanie jako związek zapachowy przy produkcji tkanin; jest również stosowany jako środek inhibujący proces korozji stali pod wpływem kwasów chlorowych.

R-(+)-limonen został dokładnie zbadany pod kątem aplikacyjnym. Jego toksykologia jest dobrze znana; doustna śmiertelna dawka R-(+)-limonenu (na podstawie badań toksyologicznych na szczurach) wynosi 4400 mg/kg. Co więcej, jego właściwości są uważane za przyjazne dla środowiska, gdyż jest biodegradowalny. Limonen charakteryzuje się dobrym powinowactwem do tłuszczów, dzięki czemu znalazł zastosowanie, jako środek czyszczący oraz alternatywny rozpuszczalnik związków ropopochodnych i chlorowanych. Produkty zawierające w składzie R-(+)-limonen są obecnie stosowane w zakładach przemysłowych do czyszczenia powierzchni wykonanych z różnych materiałów. Poza tym w przemyśle lotniczym, motoryzacyjnym, elektronicznym używany on jest w procesach produkcyjnych, jako rozpuszczalnik alternatywny dla chlorowcopochodnych związków [12]. Limonen można łatwo mieszać ze środkami powierzchniowo czynnymi tworząc przyjazne dla środowiska wodne preparaty czyszczące charakteryzujące się niską palnością i nadające się do obróbki powierzchni zanieczyszczonych w wielu środowiskach przemysłowych (środki do czyszczenia betonu, statków morskich, do usuwania farb drukarskich i klejów) [13]. Podstawowym znanym preparatem zawierającym w składzie 90% R-(+)-limonen jest LimoSol-90, stosowany jako rozpuszczalnik, zmywacz i środek czyszczący posiadający wyjątkowe właściwości antybakteryjne oraz antyinsektydowe. Innym preparatem z tej rodziny preparatów jest LimoSol-10 – jest to przezroczysta mikroemulsja, która jest stosowana, jako pestycyd w rolnictwie do ochrony roślin przed insektami. Jako rozpuszczalnik R-(+)-limonen znalazł zastosowanie, zamiast n-heksanu, w procesach ekstrakcji mikrofalowej olejów z oliwek oraz innych tłuszczów produkowanych przez koncern Milestone [14].

Ciekawym zastosowaniem limonenu na skalę przemysłową jest użycie go, jako związku polepszającego proces wydobycia i oczyszczania ropy naftowej z piasku olejowego (bitumenu) [14].

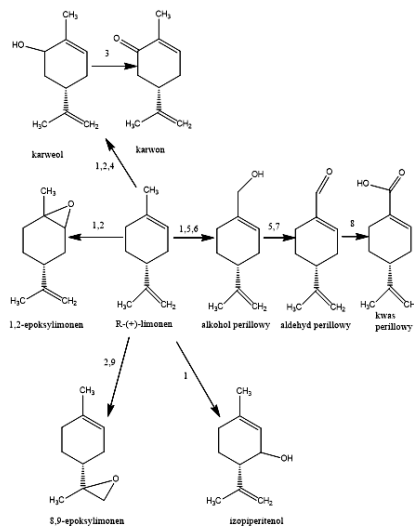
Z medycznego punktu widzenia R-(+)-limonen jest bardzo dobrym rozpuszczalnikiem cholesterolu [15]. Stosowany jest on w klinicznym usuwaniu kamieni żółciowych. Posiada również właściwości neutralizujące kwas żołądkowy oraz wspiera prawidłową perystaltykę jelit, dlatego stosowany jest w lekach łagodzących zgagę. R-(+)-limonen wykazuje również aktywność wobec pewnych rodzajów chorób nowotworowych [16], np. wstrzymuje rozwój nowotworu piersi oraz jelita grubego. Dziesięć lat temu, zespół Keinan w Izraelu zidentyfikował właściwości antyastmatyczne R-(+)-limonenu. Wadą R-(+)-limonenu są natomiast jego właściwości alergizujące. Ponadto, pod wpływem tlenu ulega utlenieniu przekształcając się w wodoronadtlenki, które działają drażniąco na skórę [17].

Dzięki obecności dwóch podwójnych wiązań w strukturze oraz sześcioczłonowego pierścienia, R-(+)-limonen stanowi dobry surowiec do produkcji cennych produktów. Łatwo może on ulegać procesom: izomeryzacji, epoksydacji, addycji oraz uwodornienia. Wartościowe jest użycie R-(+)-limonenu do produkcji zaawansowanych polimerów, które mają specjalistyczne zastosowania, np. biologiczne aktywne poliestry R-(+)-limonenu i 5-hydroksymetylofurfuralu, które pełnią rolę powłok szyb okiennych, wykazujące dobrą przepuszczalność i stabilność wobec światła [18,19]. W przemyśle spożywczym główną rolę odgrywają polimery na bazie R-(+)-limonenu i kwasu poli(mlekowego) lub poli(hydroksymaślanu). Otrzymane folie są biodegradowalne i biokompatybilne w kontaktach z żywnością [18]. Folie te są stosowane jako opakowania do żywności.



Rys. 7. Produkty izomeryzacji R-(+)-limonenu

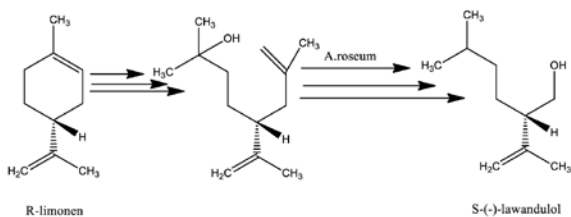
Z punktu widzenia technologii chemicznej, szczególnym zainteresowaniem cieszą się reakcje: izomeryzacji, utleniania, acetoksylowania, aromatyzacji i epoksydacji R-(+)-limonenu. Na Rysunku 7 przedstawiono produkty procesu izomeryzacji R-(+)-limonenu, prowadzonego w temp. 60°C i w obecności impregnowanego za pomocą  $H_2SO_4$  tlenku cyrkonu ( $ZrO_2$ ). W wyniku izomeryzacji otrzymano mieszaninę terpinenu oraz terpinolu [19]. Podczas tego procesu zachodziły również reakcje uboczne, takie jak: uwadnianie, które prowadzi do otrzymania terpineolów oraz aromatyzacja pierścienia cyklicznego prowadząca do cymenu.



Rys. 8. Biotransformacje monoterpenu z zastosowaniem bakteryjnych monooksygenaz i deoksyhydrogenaz: 1: CYP101A1 (P450cam) z *Pseudomonas putida*; 2: CYP102A7 z *Bacillus licheniformis*; 3: CYP111A2 z *Novosphingobium aromaticivorans*; 4: P450cin z *Bacillus cereus*; 5: monooksygenaza z *Bacillus stearothermophilus* BR388; 6: CYP153A6 z *Mycobacterium* sp.HXN-1500; 8: CymA z *Pseudomonas putida*; 9: CymB z *Pseudomonas putida*;

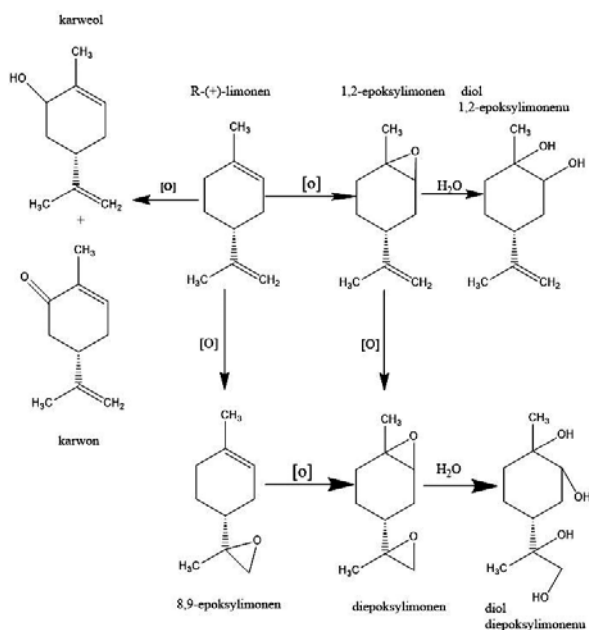
W literaturze przedstawiono wiele modyfikacji procesów utleniania R-(+)-limonenu. Jedną z nich jest zastosowanie w procesie utleniania R-(+)-limonenu enzymów wytworzonych przez odpowiednie szczepki bakterii. Na Rysunku 8 przedstawiono schemat działania enzymów na R-(+)-limonen. Dzięki zastosowaniu odpowiednio dobranych enzymów otrzymano cenne pochodne tlenowe R-(+)-limonenu, takie jak: alkohol perillowy, 1,2-epoksyliemonen oraz karweol.

Innym ciekawym kierunkiem użycia R-(+)-limonenu jest synteza lawandulolu, w przemyśle kosmetycznym w procesie utleniania Bayer-Villigera z zastosowaniem mikroorganizmów *Acremonium roseum* [20]. Na Rysunku 9 przedstawiono uproszczony, ze względu na wieloetapowość procesu, schemat reakcji otrzymywania lawandulolu z R-(+)-limonenu. Proces ten zachodzi dwuetapowo z rekonstrukcją szkieletu węglowego. W reakcji z odczynnikami Gringarda przyłączane są dwa atomy węgla do struktury, a w kolejnym etapie dochodzi do utraty dwóch atomów węgla w reakcji utleniania Baeyera-Villigera.



Rys. 9. Synteza S-(-)-lawandulolu z R-(+)-limonenu za pomocą *Acremonium roseum*

Procesy epoksydacji R-(+)-limonenu, w obecności zarówno katalizatorów homogenicznych jak i heterogenicznych, są szeroko opisane w literaturze. Do procesu epoksydacji tego związku jako katalizatory stosowano m.in.: porfiryny, kompleksy rutenu oraz kobaltu, mezo-porowate katalizatory tytanowo-silikatowe oraz hydrotalcyty ( $Al_2Mg_6(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ ) [21]. W epoksydacji R-(+)-limonenu wykorzystywano takie utleniacze, jak: nadtlenek wodoru, tlen cząsteczkowy, wodoronadtlenek t-butylu oraz wodoronadtlenek kumenu. Rysunek 10 przedstawia możliwe reakcje zachodzące podczas epoksydacji R-(+)-limonenu.



Rys. 10. Reakcje zachodzące podczas procesu epoksydacji R-(+)-limonenu

Mariano i współpracownicy [22] badali proces epoksydacji limonenu w tem. 70°C, w kolbie szklanej wyposażonej w chłodnicę zwrotną, termometr i mieszadło magnetyczne. W mieszaninach poreakcyjnych wykryto również obecność karwonu, karweolu, diepoksyliemonenu i glikoli. Podczas badań stwierdzono, że selektywność przemiany nadtlenu wodoru do związków organicznych była niższa niż 100%, ze względu na rozkład nadtlenu wodoru w warunkach prowadzenia reakcji. Ponadto wykazano, że gdy podczas badań stosuje się stosunek molowy substrat organiczny/nadtlenek wodoru większy bądź równy 1, to nie zachodzi wymywanie tytanu ze struktury katalizatora.

Berlini i współpracownicy [23] badali procesy epoksydacji organicznych związków nienasyconych (w tym terpeny) na katalizatorze Ti-MCM-41. Epoksydację prowadzili w szklanym reaktorze, w temp. 85°C. Jako rozpuszczalniki stosowali acetonitryl i octan etylu, a jako utleniacz TBHP. Stosunek molowy utleniacz/substrat organiczny wynosił 1:1, a ilość katalizatora w stosunku do organicznego substratu wynosiła 30% wag. W acetonitrylu konwersja limonenu osiągnęła 62% mol, a selektywność 1,2-epoksyliemonenu wyniosła 79% mol, natomiast w octanie etylu wartości tych funkcji wynosiły odpowiednio: 68% mol i 62% mol.

Chicker ze współpracownikami badał epoksydację R-limonenu na specjalnie przygotowanym katalizatorze Ti-SBA-15 [24]. Badania prowadzono w acetonitrylu jako rozpuszczalniku i w temp. 70°C. Mieszaniny poreakcyjne poddawano analizie ilościowej po 24 godzinach. Jako utleniacze w reakcji zastosowano: nadtlenek wodoru i wodoronadtlenek t-butylu. Badania pokazały, że gorsze wyniki uzyskano dla nadtlenu wodoru, jako utleniacza, gdyż konwersja limonenu wynosiła 40% mol, a selektywność epoksydu 100% mol. W przypadku wodoronadtlenku t-butylu konwersja limonenu wynosiła 97% mol, a selektywność epoksydu 100% mol.

W innych metodach epoksydację R-(+)-limonenu przeprowadzono: stosując cynkwochromianowe oraz cynkofosforanowe sita molekularne, cieczy jonowe oraz kolumny jonowymienne [25]. Metoda epoksydacji limonenu z zastosowaniem sit molekularnych polegała na syntezie hydrotermalnej sit molekularnych, a następnie przeprowadzeniu epoksydacji za pomocą nadtlenu wodoru, jako utleniacza i w butanolu, jako rozpuszczalniku. Prowadząc epoksydację w tem. 60°C, uzyskano wydajność 1,2-epoksyliemonenu 70% mol.

Inaczej zachodził proces epoksydacji R-(+)-limonenu z użyciem cieczy jonowej. Pierwszy taki proces epoksydowania przeprowadzono w obecności katalizatora Jacobsena (immobilizowany związek kompleksowy manganu), rozpuszczonego w tetrafluoroboranie 1-butylu-3-metyloimidazoliowym [26]. W epoksydacji użyto nadtlenu wodoru, jako utleniacza. Podczas procesu epoksydacji limonenu prowadzonego przez 1 godzinę, osiągnięto konwersję limonenu w przedziale 50–87%. Dużą zaletą tego procesu jest mniejszy wpływ cieczy jonowej na środowisko naturalne w porównaniu z rozpuszczalnikami organicznymi, takimi jak toluen lub benzen.

Podczas badań na procesem epoksydacji R-(+)-limonenu Autorzy stosowali 60% roztworu nadtlenu wodoru jako czynnik utleniający. Proces prowadzono w zakresie temperatur od 0 do 120°C i w obecności mezoporowatego katalizatora Ti-MCM-41. Badania mieszanin poreakcyjnych wykazały obecność karwonu, karweolu, alkoholu perillowego, 1,2-epoksyliemonenu oraz diolu 1,2-epoksyliemonenu. W badaniach zastosowano 5 różnych rozpuszczalników: etanol, metanol, izopropanol, acetonitryl i toluen. Badania te pokazały, że środowisko reakcji, temperatura oraz czas reakcji istotnie wpływają na skład mieszaniny poreakcyjnych, a selektywność produktów zmienia się w zależności od użytego rozpuszczalnika. Konwersja nadtlenu wodoru osiągała 90–95% mol, natomiast konwersja limonenu wynosiła 20–30% mol.

**Podsumowanie**  
 Przedstawione w artykule bardzo liczne zastosowania limonenu świadczą o tym, jak ważne jest opracowanie nowoczesnych, efektywnych i ekologicznych technologii otrzymywania i zagospodarowania tego związku. Szczególnie dlatego, że w Polsce związek ten

nie jest produkowany. Jedną z dróg zagospodarowania tego związku może być epoksydacja limonenu na mezoporowatych katalizatorach tytanowo-silikatowych z wykorzystaniem „ekologicznego utleniacza” – nadtlenu wodoru. Produkcja R-(+)-limonenu pozwala na zagospodarowanie biomasy w postaci skórek pomarańczy pochodzących z produkcji soków.

## Literatura

1. Karta charakterystyki R-(+)-limonenu, Merck, 2015.
2. Pecoroni S.: *Separators, decaners and process lines from GEA Westfalia separator for citrus processing*. GEA Mechanical Equipment, broszura informacyjna, [http://www.gea.com/global/en/binaries/CP\\_Extraction%20EN\\_tcm11-23532.PDF](http://www.gea.com/global/en/binaries/CP_Extraction%20EN_tcm11-23532.PDF)
3. Pakdel H., Panteaa D.M., Roya C.: *Production of dl-limonene by vacuum pyrolysis of used tires*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 2001, **57**, 91–107.
4. Pakdel H., Roy Ch., Aubin H., Jean G., Coulombe S.: *Formation of dl-limonene in used tire vacuum pyrolysis oils*. Environmental Science and Technology 1991, **25**, 1646–1649.
5. Alicek A., Bozkurt M., Cabuk M.: *The effect of an essential oil combination derived from selected herbs growing wild in Turkey on broiler performance*. South African Journal of Animal Science 2003, **33**, 89–94.
6. Virota M., Tomaoa V., Ginies C., Visinoni F., Chemata F.: *Green procedure with a green solvent for fats and oils' determination: Microwave-integrated Soxhlet using limonene followed by microwave Clevenger distillation*. Journal of Chromatography A 2008, **1196**–1197.
7. Uemura M., Hata G., Toda T., Weine F.S.: *Effectiveness of eucalyptol and d-limonene as gutta-percha solvents*. Journal of Endodontics 1997, **23**, 739–741.
8. Ciriminna R., Lomeli-Rodriguez M., Cara P.D., J. Lopez-Sanchez A., Pagliaro M.: *Limonene: a versatile chemical of the bioeconomy*. Chemical Communications 2014, **50**, 15288–15296.
9. Faure K., Bouju E., Suchet, P. Berthod A.: *Use of limonene in counter-current chromatography: a green alkane substitute*. Analytical Chemistry 2013, **85**, 4644–4650.
10. Martin-Luengo M.A., Yates M., Martinez Domingo M.J., Casal B., Iglesias M., Esteban M., Ruiz-Hitzky E.: *Synthesis of p-cymene from limonene, a renewable feedstock*. Applied Catalysis B – Environmental 2008, **81**, 218–224.
11. Karlberg A.T., Magnusson K., Nilsson U.: *Air oxidation of d-limonene (the citrus solvent) creates potent allergens*. Contact Dermatitis 1992, **5**, 332–340.
12. Keinan E., Alt A., Amir G., Bentur L., Bibi H., Shoseyov D.: *Natural ozone scavenger prevents asthma in sensitized rats*. Bioorganic and Medicinal Chemistry 2005, **13**, 557–562.
13. Martin-Luengo M. A., Yates M., Seaz Rojo E., Huerta Arribas D., Aguilar D., Ruiz Hitzky E. R.: *Sustainable p-cymene and hydrogen from limonene*. Applied Catalysis A General 2010, **387**, 141–146.
14. Byrne C. M., Allen S. D., Lobkovsky E. B., Coates G. W.: *Alternating copolymerization of limonene oxide and carbon dioxide*. Journal of American Chemical Society 2004, **126**, 11404–11405.
15. Bahr M., Bitto A., Mullhaupt R.: *Cyclic limonene dicarbonate as a new monomer for non-isocyanate oligo- and polyurethanes (NIPU) based upon terpenes*. Green Chemistry 2012, **14**, 1447–1454.
16. Schaffner B., Schaffner F., Verevkin S. P., Borner A.: *Organic carbonates as solvents in synthesis and catalysis*. Chemical Reviews 2010, **110**, 4554–4581.
17. Sakakura T., Kohno K.: *The synthesis of organic carbonates from carbon dioxide*. Chemical Communications 2009, 1312–1330.
18. Arrieta P. M., Lopez J., Hernandez A., Rayon E.: *Ternary PLA-PHB-Limonene blends intended for biodegradable food packaging applications*. European Polymer Journal 2014, **50**, 255–270.
19. Rodrigues S. N., Fernandes I., Martins I.M., Mata V.G., Barreiro F.A., Rodrigues E.: *Microencapsulation of limonene for textile application*. Industrial and Engineering Chemistry Research 2008, **47**, 4142–4147.
20. Gliszczynska A., Bonikowski R., Kula J., Wawrzenczyk Cz., Ciolak K.: *Chemomicrobial synthesis of (R)- and (S)-lavandulol*. Tetrahedron Letters 2011, **52**, 4461–4463.
21. Corma A., Iborra S., Velty A.: *Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals*. Chemical Reviews 2007, **107**, 2411–2502.
22. Marino D., Gallegos N.G., Bengoa J.F., Alvarez A.M., Cagnoli M.V., Casuscelli S.G., Herrero E.R., Marchetti S.G.: *Ti-MCM-41 catalysts prepared by post-synthesis methods: limonene epoxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*. Catalysis Today 2008, **133–135**, 632–638.
23. Berlini Ch., Guidotti M., Moretti G., Psaro R., Ravasio N.: *Catalytic epoxidation of unsaturated alcohols on Ti-MCM-41*. Catalysis Today 2000, **60**, 219–225.
24. Chicker F., Launay F., Nogier J.P., Bonardet J.L.: *Green and selective epoxidation of alkenes catalysed by new TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> SBA mesoporous solids*. Green Chemistry 2003, **5**, 318–322.
25. M. Santa A., Vergara G.C.J., Luz Amparo Palacio S., Echavarria A. I.: *Limonene epoxidation by molecular sieves zincophosphates and zincochromates*. Catalysis Today 2008, **133–135**, 80–86.
26. Pinto L., Dupont J., De Souza R.F., Bernardo-Gusmao K.: *Catalytic asymmetric epoxidation of limonene using manganese Schiff-base complexes immobilized in ionic liquids*. Catalysis Communications 2009, **135**–139.

\*Dr hab. inż. Agnieszka WRÓBLEWSKA, prof. ZUT, jest absolwentką Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Szczecińskiej (1994), na którym uzyskała stopień naukowy doktora (1998). Habilitacja na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie – dawna Politechnika Szczecińska (2009). Obecnie pracuje na stanowisku profesora nadzwyczajnego w Instytucie Technologii Chemicznej Organicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. Zainteresowania naukowe: procesy utleniania z wykorzystaniem katalizatorów tytanowo-silikatowych, w tym procesy epoksydacji związków allilowych, hydroksylacji związków aromatycznych i utleniania limonenu oraz  $\alpha$ -pinenu z udziałem nadtlenu wodoru oraz wodoronadtlenu t-butylu, jako utleniaczy, syntezy nowych katalizatorów tytanowo-silikatowych, technologie niskoodpadowe, nanotechnologie, związki pochodzenia naturalnego i ich izomeryzacja oraz utlenianie. Autorka lub współautorka 26 monografii lub rozdziałów w monografiach, 94 artykułów o charakterze naukowo-technicznym, 29 patentów krajowych i 26 zgłoszeń patentowych, 133 komunikatów i posterów prezentowanych na konferencjach krajowych i zagranicznych, a także 52 pełnotekstowych opracowań konferencyjnych i pokonferencyjnych.

Mgr inż. Mariusz Władysław MALKO jest absolwentem Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie (dawniej Politechnika Szczecińska) (2011). Obecnie jest doktorantem trzeciego roku w Instytucie Technologii Chemicznej Organicznej tej Uczelni, a swoją pracę doktorską wykonuje pod kierunkiem dr hab. inż. Agnieszki Wróblewskiej, prof. ZUT. Zainteresowania naukowe: nanotechnologia, biochemia, procesy z zastosowaniem cieczy jonowych, katalizatory tytanowo-silikatowe i procesy utleniania. Jest współautorem 5 zgłoszeń patentowych, 1 referatu i 12 posterów na konferencjach krajowych i zagranicznych.