



## Záverečná karta projektu

Názov projektu Evidenčné číslo projektu **APVV-17-0109**

**Komplexné využitie príbudliny na prípravu látok s vysokou pridanou hodnotou**

Zodpovedný riešiteľ **prof. Ing. Gabriel Čík, CSc.**

Príjemca **Slovenská technická univerzita v Bratislave - Fakulta chemickej a potravinárskej technológie**

### Názov pracoviska, na ktorom bol projekt riešený

Príjemca: Slovenská technická univerzita v Bratislave - Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava  
Spoluriešiteľ: Axxence Slovakia s.r.o., Mickiewiczova 9, 811 07 Bratislava

### Názov a štát zahraničného pracoviska, ktoré spolupracovalo pri riešení

Nevzťahuje sa.

### Udelené patenty/podané patentové prihlášky, vynálezy alebo úžitkové vzory, ktoré sú výsledkami projektu

Neboli podané patentové prihlášky.

### Najvýznamnejšie publikácie (knihy, články, prednášky, správy a pod.) zhrňujúce výsledky projektu – uveďte aj publikácie prijaté do tlače

1. Puchľová, E.; Hilberath, T.; Vranková, K.; Hollmann F. (2022) Towards Biocatalytic Oxidation of Secondary Alcohols to Carbonyl Products of Relevance for Flavors and Fragrances. *Front. Catal.* 2:926316. (schválené do tlače)
2. Timár P. (2022) Production of butanol isomers from fusel oil. *Chemical Papers* (schválené do tlače).
3. Báleš, V., Timár, P., Kreps, F. Energetic balance of white wine production. *Journal of International Scientific Publications*, 2019, Volume 7, p.53-59. ISSN 1314-8591.
4. Timár, P., Báleš, V., Furdíková, K. Concentrations of higher alcohols during wine fermentation. *Journal of International Scientific Publications*. 2019, Volume 7, p.160-166. ISSN 1314-8591.
5. Timár, P., Báleš, V., Furdíková, K. Experimental investigation of higher alcohols concentration profiles during winemaking. *Proceedings of 7th International Conference on Chemical Technology*, 15. - 17. 4. 2019, Mikulov, Czech Republic, p. 72-77. ISBN 978-80-88307-00-6.
6. Šutovská Vranková, K. Research and Development in Axxence Slovakia s.r.o. In Sitkey, V. and Šutovská Vranková, K. (eds.). *Proceedings 1st International Conference "Days of Axxence"*, March 20-21, 2019, Bratislava, Slovakia. Bratislava: Axxence Slovakia s.r.o., 2019, p. 1, ISBN: 978-80-9773314-0-5
7. Šiška, P. From Acetophenone to Styrallyl Acetate. In Sitkey, V. and Šutovská Vranková,

- K. (eds.). Proceedings 1st International Conference "Days of Axxence", March 20-21, 2019, Bratislava, Slovakia. Bratislava: Axxence Slovakia s.r.o., 2019, p. 6, ISBN: 978-80-9773314-0-5
8. Puchľová, E. Chirality in Flavours and Fragrances. In Sitkey, V. and Šutovská Vranková, K. (eds.). Proceedings 1st International Conference "Days of Axxence", March 20-21, 2019, Bratislava, Slovakia. Bratislava: Axxence Slovakia s.r.o., 2019, p. 7, ISBN: 978-80-9773314-0-5
9. Červenčík, K., Šutovská Vranková, K. Isolation and identification of Rhododendrol and Raspberry Ketone from Birch Bark. In Sitkey, V. and Šutovská Vranková, K. (eds.). Proceedings 1st International Conference "Days of Axxence", March 20-21, 2019, Bratislava, Slovakia. Bratislava: Axxence Slovakia s.r.o., 2019, p. 8, ISBN: 978-80-9773314-0-5
10. Puchľová, E., Podolec, P. Bottlenecks in Analyses of Chiral Flavour Compounds. In Sitkey, V. and Šutovská Vranková, K. (eds.). Proceedings 1st International Conference "Days of Axxence", March 20-21, 2019, Bratislava, Slovakia. Bratislava: Axxence Slovakia s.r.o., 2019, p. 16, ISBN: 978-80-9773314-0-5
11. Červenčík, K., Šutovská Vranková, K., Križanovič, K., Farkaš, P. Isolation of Prenol and Adding Value by Derivatisation. In Sitkey, V. and Šutovská Vranková, K. (eds.). Proceedings 1st International Conference "Days of Axxence", March 20-21, 2019, Bratislava, Slovakia. Bratislava: Axxence Slovakia s.r.o., 2019, p. 19, ISBN: 978-80-9773314-0-5
12. Šiška, P. Persulfates as Suitable Oxidants for Natural Products. In Sitkey, V. and Šutovská Vranková, K. (eds.). Proceedings 1st International Conference "Days of Axxence", March 20-21, 2019, Bratislava, Slovakia. Bratislava: Axxence Slovakia s.r.o., 2019, p. 21, ISBN: 978-80-9773314-0-5
13. Puetz, H., Puchľová, E., Vranková, K., Hollmann, F. Biocatalytic Oxidation of Alcohols. *Catalysts* 2020, 10, 952; 1-30.
14. Bálež, V., Timár, P., Hrivnák, M. Možnosti separácie 2-metylbutan-1-olu a 3-metylbutan-1-olu z príbudliny. In Sitkey, V. (ed.) Zborník príspevkov a abstraktov z 1. vedeckej konferencie "Zelená chémia pre trvalo udržateľný rozvoj agropotravinárskeho sektora", 5. november 2020, Bratislava. Axxence Slovakia s.r.o., 2020, str. 50-57, ISBN: 978-80-973314-1-2.
15. Timár, P., Bálež, V. Príprava čo najčistejších zložiek zo zmesi 2-metyl butanol a 3-metyl butanol. In Sitkey, V. (ed.) Zborník príspevkov a abstraktov z 1. vedeckej konferencie "Zelená chémia pre trvalo udržateľný rozvoj agropotravinárskeho sektora", 5. november 2020, Bratislava. Axxence Slovakia s.r.o., 2020, str. 58-64, ISBN: 978-80-973314-1-2.
16. Puchľová, E. Development of selective acetylation of alcohols from fusel oil processing. In Sitkey, V. (ed.) Zborník príspevkov a abstraktov z 1. vedeckej konferencie "Zelená chémia pre trvalo udržateľný rozvoj agropotravinárskeho sektora", 5. november 2020, Bratislava. Axxence Slovakia s.r.o., 2020, str. 38, ISBN: 978-80-973314-1-2.
17. Timár, P., Bálež, V., Volek, R. Production of selected compounds from fusel oil. *Journal of International Scientific Publications, Agriculture and Food*, 2021, Volume 9, p.12-19. ISSN 1314-8591
18. Bálež, V., Timár, P., Hrivnák, N. Separation of 2-methylbutan-1-ol a 3-methylbutan-1-ol from fusel oil. *Journal of International Scientific Publications, Agriculture and Food*, 2021, Volume 9, p. 20-26. ISSN 1314-8591
19. Szolcsányi P., Šiška, P., Puchľová, E., Dendys, M., Dacho, V. "Syntéza a vlastnosti analógov vonných molekúl" in *ChemZi*, zborník abstraktov, 73 Zjazd chemikov, 06.-10.09.2021, s.70.
20. Puchľová, E., Szolcsányi, P., Šiška, P. Scalable enzymatic synthesis of fragrant acetates. In: *BIOTRANS 2021, 15th International Symposium on Biocatalysis and Biotransformations 19th-22th July*, Graz, Austria. Book of abstracts.
21. Bálež V., Timár P. Optimisation of separation 2-methylbutanol-1-ol and 3-

methylbutanol-1-ol from fusel oil by rectification. Mezinárodní chemicko-technologické konferenci ICCT 2022, 25. – 27. dubna 2022, Mikulov, Česká republika.

22. Timár P., Báleš V. Separation of butanol isomers from multicomponent mixture. Mezinárodní chemicko-technologické konferenci ICCT 2022, 25. – 27. dubna 2022, Mikulov, Česká republika

### **Uplatnenie výsledkov projektu**

Výsledkom projektu je navrhnutý a overený spôsob výroby 10 prírodných produktov, ktoré majú uplatnenie hlavne v potravinárskom priemysle a v priemysle špeciálnych chemikálií. Celá výroba sa bude realizovať na Slovensku, pričom produkty budú exportované na zahraničné trhy.

### **Súhrn výsledkov riešenia projektu a naplnenia cieľov projektu v slovenskom jazyku (max. 20 riadkov)**

Základným cieľom projektu pre celé obdobie jeho riešenia, bolo štúdium metód komplexného spracovania prírodných surovín ako suroviny na prípravu zlúčenín s vysokou pridanou hodnotou.

Počas riešenia projektu bolo zistené, že najmä vzhľadom na typický obsah sledovaných látok v prírodnej surovine, výrobný potenciál predstavujú najmä: izoamylalkohol, 2-metyltetrahydrofuran-3-ón, 2-heptanol a prenil. Spomenuté produkty je následne možné transformovať na acetáty, tioacetáty, merkaptány prípadne disulfidy, čo sú produkty s nízkou prahovou koncentráciou a vysokou pridanou hodnotou. Bol navrhnutý a nasimulovaný proces na získanie vysoko čistého ( $\geq 99\%$ ) izoamylalkoholu, ktorý je po optimalizácii (zmena refluxného pomeru v priebehu rektifikácie) úspešne vyrábaný v našej prevádzke. Proces rektifikácie izoamylalkoholu je zároveň plne automatizovaný. Podarilo sa vyvinúť enzymatickú acetylačnú metódu, vhodnú na acetyláciu primárnych alkoholov, kinetickú rezolúciu sekundárnych alkoholov, prípadne chemo-selektívnu acetyláciu primárnych alkoholov v prítomnosti sekundárnych. Podarilo sa optimalizovať prípravu merkaptánov, tioacetátov a disulfidov a vyriešiť potenciálne problémy s pridávaním reakčných činidiel ako aj izoláciu týchto produktov v mierke do 5 kg.

Najdôležitejším výsledkom riešenia projektu je príprava 10 nových výrobkov – prírodných preparátov odlišujúcimi sa stupňom čistoty a 6 overených technológií ich výroby. Ide o nasledovné výrobky: izoamylalkohol, prenylacetát, prenylmerkaptán, prenyltioacetát, furfurylmerkaptán, furfuryltioacetát, difurfuryldisulfid, dialyldisulfid, 2-metyltetrahydrofuran-3-ón, 2-metyltetrahydrofuran-3-tiol.

### **Súhrn výsledkov riešenia projektu a naplnenia cieľov projektu v anglickom jazyku (max. 20 riadkov)**

The main goal of the project was the study of methods for complex processing of fusel oil. Fusel oil is source of compounds with high added value.

During the implementation of the project, it was found that the highest production potential of the monitored compounds in fusel oil is presented in: isoamyl alcohol, prenyl alcohol, 2-methyltetrahydrofuran-3-one and 2-heptanol. These products could also be transformed to acetates, thioacetates, mercaptans or disulfides, which are compounds with low odour threshold and high added value. Process for isolation of isoamyl alcohol in high purity ( $\geq 99\%$ ) was designed and simulated. Isoamyl alcohol is successfully produced in our plant after optimisation of designed process (reflux ratio changed during rectification).

Rectification is also fully automatised. Method of enzymatic acetylation was developed, which is suitable for acetylation of primary alcohols, kinetic resolution of secondary alcohol or chemo-selective acetylation of primary alcohols in the presence of secondary alcohol. Preparation of mercaptans, thioacetates and disulfides was optimised and potential problems with addition of reagents or isolation of products were solved in scale up to 5 kg. Most important results is development of 10 new products (natural, with various purity) and 6 proven technology of their production. These products are: isoamyl alcohol, prenyl acetate, prenyl mercaptan, prenyl thioacetate, furfuryl mercaptan, furfuryl thioacetate, difurfuryl disulfide, diallyl disulfide, 2-methyltetrahydrofuran-3-one, 2-methyltetrahydrofuran-3-thiol.