

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 242205 B1

(12) Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **434907**

(22) Data zgłoszenia: **2020.08.05**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2022.02.07 BUP 06/2022**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.01.30 WUP 05/2023**

(51) MKP:

C07C 5/22 (2006.01)

C07C 13/40 (2006.01)

B01J 29/06 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

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

**AKADEMIA IM. JAKUBA Z PARADYŻA
W GORZOWIE WIELKOPOLSKIM,
Gorzów Wielkopolski, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

AGNIESZKA WRÓBLEWSKA, Szczecin, PL

PIOTR MIĄDLICKI, Szczecin, PL

**ANNA FAJDEK-BIEDA,
Gorzów Wielkopolski, PL**

**ALEKSANDRA RADOMSKA-ZALAS,
Gorzów Wielkopolski, PL**

JADWIGA TOŁPA, Gwizdów, PL

(74) Pełnomocnik:

Monika Wielecka, Szczecin, PL

(54) Tytuł:

Sposób izomeryzacji geraniolu w obecności haloizytu jako katalizatora

PL 242205 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób izomeryzacji geraniolu w obecności haloizytu jako katalizatora. W wyniku zastosowania tego sposobu jako główny produkt procesu izomeryzacji otrzymuje się beta-pinen. Dodatkowo w mieszaninie poreakcyjnej obecne są również, ale już w mniejszych ilościach, takie związki jak: linalol, izocembrol i tunbegol.

Beta-pinen jest związkiem monoterpenowym występującym w wielu roślinach, takich jak: sosna zwyczajna (*Pinus silvestris*), czy sosna nadmorska (*Pinus pinaster*). Związek ten jest składnikiem wielu olejków eterycznych, takich jak: olejek z lipy, imbiru, gałki muskatołowej, buzdyganku, kopru włoskiego, rozmarynu i szalwii. Beta-pinen jest też składnikiem terpentyny otrzymywanej z żywicy sosny. Ma on drzewno-zielony zapach, przypominający zapach sosny. Jego izomerem jest alfa-pinen. Zarówno alfa-pinen jak i beta-pinen wykazują właściwości rozgrzewające, antyseptyczne, żółciopędne oraz moczopędne. Ponadto mogą być stosowane w przemyśle perfumeryjnym i kosmetycznym, jako dodatek smakowy i aromatyzujący (zapachowy) dodawany do żywności oraz w produktach chemii gospodarczej, np. jako komponent w kostkach do WC.

Linalol (3,7-dimetylooktadi-1,6-en-3-ol) jest to nienasycony alkohol alifatyczny, należący do grupy terpenów, który ma zapach konwalii. Wytwarzany jest przez ponad 200 gatunków roślin, głównie z rodzin Lamiaceae (mięta i aromatyczne zioła), Lauraceae (laur, cynamon i drzewo różane), Rutaceae (owoce cytrusowe), przez brzozę i niektóre gatunki grzybów. W sposób naturalny pozyskuje się go z takich olejków eterycznych jak: linalowy, kolendrowy, czy pomarańczowy. Można go też otrzymywać na drodze syntezy organicznej. Linalol znalazł zastosowania w przemyśle kosmetycznym jako środek zapachowy (środki higieniczne, mydła, detergenty, czy balsamy), ponadto stosowany jest w przemyśle perfumeryjnym (również w postaci octanu linalolilu). Używany też jest jako insektycyd (działa odstraszańco na pchły, karaluchy, czy komary). Linalol może znaleźć zastosowania w medycynie, gdyż wstępne badania pokazały, że związek ten podawany przez wdychanie zmniejszał stres u szczurów. Bardzo wartościowymi związkami powstającym podczas izomeryzacji geraniolu są: izocembrol i tunbergol. Związki te wykazują działanie antynowotworowe, a także anty oksydacyjne i antymikrobiologiczne. Ponadto mogą one być stosowane do syntezy innych związków biologicznie aktywnych.

Haloizyt (dioktaedryczny krzemian glinu) zaliczany jest do podgrupy kaolinitu, należącej do grupy kaolinitu-serpentynu. Podstawowym elementem strukturalnym minerałów w tej grupie jest pakiet kaolinitowy typu 1:1, o wzorze krystalochemicznym $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, który zbudowany jest z warstwy tetraedrycznej, krzemotlenowej oraz oktaedrycznej, metalotleno-wodorotlenowej. Haloizyt może występować w dwóch postaciach: uwodnionej (10 Å), zawierającej cztery cząsteczki H_2O tworzące warstwę monomolekularną w przestrzeni międzypakietowej oraz zdehydratyzowanej (7 Å). Wykazuje naturalną budowę nanorurkową, dużą odporność chemiczną w szerokim zakresie pH, dużą powierzchnię właściwą, porowatość oraz dużą pojemność adsorpcyjną. Haloizyt, jako naturalny materiał o budowie nanorurkowej znalazł szereg zastosowań technologicznych, jako adsorbent mineralny (adsorbując substancje toksyczne i metale ciężkie) oraz nośnik katalizatorów. Ze względu na dostępność i niski koszt może stanowić tańszą alternatywę dla nanorurek węglowych.

W. Yu ze współpracownikami (Chinese Chemical Letters vol. 13, no. 6, 495–496, 2002) opisał izomeryzację geraniolu katalizowaną przez $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Jako produkty w tej reakcji powstawały linalol i alfa-terpineol. Reakcję izomeryzacji prowadzono w acetonitrylu (przez rozpuszczanie geraniolu i katalizatora w tym rozpuszczalniku). Stosowano temperaturę pokojową i czas reakcji 4 h.

W opisie wynalazku US 7 126 033 z 2006 opisano izomeryzację mieszaniny geraniol/nerol. Reakcję izomeryzacji prowadzono w reaktorze o pojemności 1,6 litra, który był zaopatrzony w mieszaninę. Do tego reaktora wprowadzano 825 g mieszaniny geraniol/nerol o zawartości geraniolu 69,5% i o zawartości nerolu 29,5%. Zawartość reaktora ogrzewano do temperatury 160°C i podłączano próżnię (132–135 mbar). Następnie dodawano mieszaninę 1,29 g kwasu wolframowego w 3,86 g 30% nadtlenu wodoru, która była utrzymywana w temperaturze 40°C przez 6h w celu otrzymania roztworu kwasu oksodiatlenowolframowego, a także roztwór 2,63 g 8-hydroksychinoliny w 26,3 g metanolu. Powstający linalol był od razu oddestylowywany za pomocą kolumny destylacyjnej. Destylował on w temperaturze 133,8°C, a jego wydajność wynosiła 110 g na godzinę. Czystość tak otrzymanego linalolu wynosiła 98%. W tym samym czasie uzupełniane były surowce, tzn. 112 g/h mieszaniny geraniol/nerol i 1 g/h mieszaniny kwasu wolframowego w 30% nadtlenu wodoru oraz 8-hydroksychinoliny w metanolu były w sposób ciągły podawane do reaktora.

Prowadzono również badania z czystym geraniolem (uzyskano tutaj takie same wyniki, jak dla mieszaniny geraniol/nerol opisywanej wyżej) i z mieszaniną geraniol/nerol uzyskaną z procesu hydrogenacji cytralu, która miała następujący skład: 72% geraniolu, 21% nerolu, 2% cytronellolu i 2% izone-rolu. W przypadku mieszaniny po procesie hydrogenacji cytralu uzyskano po zakończeniu procesu 6570 g linalolu o czystości 98%. P. Srivastava ze współpracownikami (*Radiochemistry*, vol. 52, No. 5, str. 561–564, 2010) opisał izomeryzację geraniolu wywołaną promieniami gamma. W tym rozwiązaniu roztwór 500 mg geraniolu rozpuszczonego w 5 ml metanolu naświetlano promieniami gamma, których źródłem był ^{60}Co . Podczas naświetlania geraniol izomeryzował do nerolu i linalolu.

V. Tsitsishvili ze współpracownikami (*Bulletin of the Georgian National Academy of Sciences* vol. 12, no. 3, 62–69, 2018) i T. Ramishvili ze współpracownikami (*International Journal of Recent Scientific Research* vol. 9, no. 3, 25454–25460, 2018) opisywał izomeryzację geraniolu na mikro- i mezoporowatych zeolitach BEA. Izomeryzację geraniolu prowadzono w fazie ciekłej, w reaktorze szklanym o pojemności 50 ml, który był wyposażony w chłodnicę zwrotną, termometr i wlot do wprowadzania gazu inertnego oraz mieszało magnetyczne. Izomeryzacja była prowadzona bez udziału rozpuszczalnika, przy stosunkach wagowych katalizator/geraniol od 0,0075 do 0,053 g/g (od 0,75% wag. od 5,3% wag.), w atmosferze gazu obojętnego (azot, argon) i w temperaturach od 27 do 150°C. Reakcję prowadzono w czasie od 1 do 2 h. Po reakcji katalizator oddzielano przez odwirowanie. Wśród produktów otrzymywano między innymi: linalol, farnesol, beta-mircen, limonen, ocymen, alfa-terpineol, nerol, geranylgeraniol, dimircen i thunbergol. Konwersja geraniolu sięgała 40%.

W polskim zgłoszeniu patentowym P.429587 opisano izomeryzację geraniolu na sepiolicie. Sposób izomeryzacji geraniolu przebiegał w fazie ciekłej i w obecności katalizatora, przy czym stosowano katalizator zmielony do postaci proszku i odsiany na sicie 0,25 mm sepiolit w ilości 2,5–15% wagowych w mieszaninie reakcyjnej. W badaniach zastosowano sepiolit o następującym składzie: glin 1,60%, krzem 47,29%, wapń 13,85%, potas 0,38%, magnez 35,66%, tytan 0,16% i żelazo 0,36%. Proces izomeryzacji geraniolu prowadzono w temperaturze 80–150°C i w czasie od 15 minut do 24 godzin, w atmosferze powietrza, pod ciśnieniem atmosferycznym, stosując intensywność mieszania 500 obr./min. Do reaktora wprowadzano w pierwszej kolejności geraniol, a później katalizator.

W polskim zgłoszeniu patentowym P.429588 opisano izomeryzację geraniolu na klinoptylolicie (zeolit pochodzenia naturalnego). Sposób izomeryzacji geraniolu przebiegał w fazie ciekłej, a klinoptylolit miał postać proszku o średnim rozmiarze cząstek wynoszącym 50 mikronów w ilości 2,5–15% wagowych w mieszaninie reakcyjnej. W badaniach zastosowano klinoptylolit o następującym składzie: SiO_2 – 65–72%, Al_2O_3 – 10–12%, CaO – 2,4–3,7%, K_2O – 2,5–3,8%, Fe_2O_3 – 0,7–1,9%, MgO – 0,9–1,2%, Na_2O – 0,1–0,5%, MnO – 0–0,08%, Cr_2O_3 – 0–0,01%, P_2O_5 – 0,02–0,03%. Proces izomeryzacji prowadzono w temperaturze 80–150°C, w czasie od 30 minut do 24 godzin, pod ciśnieniem atmosferycznym, z intensywnością mieszania 500 obr./minutę. Do reaktora wprowadza się w pierwszej kolejności geraniol, a później katalizator.

W polskim zgłoszeniu patentowym P.430817 opisano izomeryzację geraniolu na mezoporowatym katalizatorze Ti-SBA-16 otrzymany metodą bezpośrednią (metoda opisana przez A. Kumar, D. Srinivas, *Selective oxidation of cyclic olefins over framework Ti-substituted, three-dimensional, mesoporous Ti-SBA-12 and Ti-SBA-16 molecular sievers*, 2012, *Catalysis Today*, 198, 59–68) lub przez impregnację (metoda opisaną przez F. Kleitz, D. Liu, G.M. Anilkumar, *Large cage face-centered-cubic Fm3m mesoporous silica: synthesis and structure*, 2003, *Journal Physical Chemistry*, 107, 14296–14300). Proces izomeryzacji prowadzono w fazie ciekłej, przy zawartości katalizatora w mieszaninie reakcyjnej 2,5–15% wag. Katalizator Ti-SBA-16 otrzymany metodą bezpośrednią zawierał tytan w ilości 0,1% wag. a otrzymany metodą impregnacji 9,7% wag. Proces prowadzono w temperaturze 160–200°C, w czasie od 15 minut do 5 godzin, pod ciśnieniem atmosferycznym i stosując intensywność mieszania 500 obr./min. Do reaktora wprowadzano w pierwszej kolejności geraniol, a później katalizator. W reakcji jako produkty główne powstawały: linalol (selektywność do 33% mol), izocembrol (selektywność sięgająca 16% mol) i tunbergol (selektywność do 21% mol).

W polskim zgłoszeniu patentowym P.431603 opisano sposób izomeryzacji geraniolu w fazie ciekłej i w obecności mironektonu jako katalizatora. Katalizator stosowano w ilości 2,5–15% wag. w mieszaninie reakcyjnej. Przy czym katalizator przed reakcją mielono do postaci proszku i odsiewano na sicie 0,25 mm. W badaniach zastosowano mironekton o następującym składzie: glin 2,825%, krzem 13,579%, fosfor 0,165%, siarka 0,930%, chlor 0,150%, potas 2,351%, wapń

4,895%, tytan 0,489, wanad 0,014%, chrom 0,004%, mangan 0,097%, żelazo 5,473% i nikiel 0,008%. Proces izomeryzacji geraniolu prowadzono w temperaturze 80–130°C, w czasie od 15 minut do 24 godzin, w atmosferze powietrza i pod ciśnieniem atmosferycznym oraz stosując intensywność mieszania 500 obr./min. Do reaktora wprowadzano w pierwszej kolejności geraniol, a później katalizator. W reakcji jako produkty główne powstawały: izocembrol (selektywność sięgająca 64% mol), tunbergol (selektywność do 36% mol) i linalol (selektywność do 17% mol), pozostałe produkty tworzyły się ze znacznie niższymi selektywnościami.

W polskim zgłoszeniu patentowym P.431754 opisano izomeryzację geraniolu na haloizycie. Sposób izomeryzacji geraniolu przebiegał w fazie ciekłej i w obecności katalizatora, przy czym stosowano katalizator zmielony do postaci proszku i odsiany na sicie 0,25 mm haloizytu w ilości 2,5–15% wagowych w mieszaninie reakcyjnej. Zastosowany haloizyt miał następujący skład: glin 10,27%, krzem 11,10%, fosfor 0,31%, wapń 0,70%, potas 0,22%, żelazo 20,60%, tytan 1,76% i mangan 0,35%. Proces izomeryzacji geraniolu prowadzono w temperaturze 80–150°C i w czasie od 15 minut do 24 godzin, w atmosferze powietrza, pod ciśnieniem atmosferycznym, stosując intensywność mieszania 500 obr./min. Do reaktora wprowadzano w pierwszej kolejności geraniol, a później katalizator. W reakcji jako produkty główne powstawały: izocembrol (selektywność sięgająca 17% mol), tunbergol (selektywność do 34% mol), linalol (selektywność do 3% mol) i nerol (selektywność do 3% mol). Pozostałe produkty tworzyły się ze znacznie niższymi selektywnościami.

W polskim zgłoszeniu patentowym P.433647 opisano izomeryzację geraniolu na naturalnym montmorylonicie. Izomeryzację geraniolu prowadzono w fazie ciekłej, a jako katalizator zastosowano zmielony do postaci proszku i odsiany na sicie 0,25 mm haloizytu w ilości 1–10% wag. w mieszaninie reakcyjnej. Proces izomeryzacji geraniolu prowadzono w temperaturze 50–80°C, w czasie od 15 minut do 24 godzin, w atmosferze powietrza, pod ciśnieniem atmosferycznym i stosując intensywność mieszania 500 obr./min. Do reaktora wprowadzano w pierwszej kolejności geraniol, a później katalizator. W tym sposobie izomeryzacji geraniolu jako produkty główne powstawały: linalol (selektywność do 41% mol), izocembrol (selektywność sięgająca 28% mol) i tunbegol (selektywność do 29% mol). Dodatkowo, w bardzo krótkim czasie reakcji możliwe było osiągnięcie bardzo wysokie konwersje geraniolu, np. dla czasu 1 h 88% mol.

Do tej pory w literaturze nie opisano zastosowania haloizytu modyfikowanego przez przemycie 0,1 M roztworem kwasu siarkowego (VI) w izomeryzacji geraniolu. Niespodziewanie okazało się, że minerał ten po takiej modyfikacji jest aktywnym katalizatorem w procesie izomeryzacji geraniolu do beta-pinen (nastąpiła zmiana głównego kierunku reakcji przebiegającego procesu). Zastosowany haloizyt zmodyfikowany przez przemycie 0,1 M roztworem kwasu siarkowego (VI) miał następujący skład: Al_2O_3 32,6%, SiO_2 38,17%, P_2O_5 1,05%, SO_3 0,17%, TiO_2 2,36%, Fe_2O_3 24,02%.

Sposób izomeryzacji geraniolu, według wynalazku w fazie ciekłej, w obecności haloizytu jako katalizatora, charakteryzuje się tym, że stosuje się haloizyt modyfikowany przez przemycie 0,1 M roztworem wodnym kwasu siarkowego (VI), w ilości od 1 do 10% wagowych,

Stosuje się haloizyt modyfikowany o następującym składzie: Al_2O_3 32,6%, SiO_2 38,17%, P_2O_5 1,05%, SO_3 0,17%, TiO_2 2,36%, Fe_2O_3 24,02%.

Korzystnie proces izomeryzacji prowadzi się w temperaturze 50–80°C, w czasie od 15 minut do 3 godzin, w atmosferze powietrza i pod ciśnieniem atmosferycznym. Korzystnie proces prowadzi się stosując intensywność mieszania 500 obr./min. Korzystnie do reaktora wprowadza się w pierwszej kolejności geraniol, a później katalizator.

Zaletą zastosowanego sposobu izomeryzacji jest to, że stosuje się w nim reaktory szklane, które są tańsze niż wykonane np. ze stali nierdzewnej. Ponadto izomeryzacja ta jest prowadzona pod ciśnieniem atmosferycznym w obecności powietrza, bez wprowadzania do reaktora gazów inertnych (azot, argon) i nie wymaga użycia aparatury ciśnieniowej, np. autoklawów. W czasie reakcji nie stosuje się też dodatku żadnego rozpuszczalnika. W reakcji jako produkty główne powstawały: beta-pinen (selektywność do 78% mol), linalol (selektywność do 3% mol), izocembrol (selektywność sięgająca 24% mol) i tunbegol (selektywność do 33% mol). Do tej pory w badaniach prowadzonych nad izomeryzacją geraniolu ze względu na dużą reaktywność cząsteczek tego związku jako główne produkty procesu izomeryzacji otrzymywano produkty oligomeryczne – liniowe i cykliczne (np. izocembrol i tunbegol). Są to związki o dużej wartości aplikacyjnej, natomiast związki niskocząsteczkowe, takie jak: np. beta-pinen, linalol, czy nerol tworzyły się w znacznie mniejszych ilościach. Dzięki przemyciu haloizytu 0,1 M roztworem kwasu siarkowego (VI) udało się otrzymać katalizator, który posiada centra aktywne katalizujące głównie procesy izomeryzacji i cyklizacji prowadzące do otrzymania niskoczą-

steczkowych produktów (w tym głównie beta-pinenu, tego kierunku reakcji nie obserwowano do tej pory w badaniach opisywanych w literaturze), natomiast w znacznie mniejszym stopniu katalizuje ten materiał porowaty procesy oligomeryzacji cząsteczek geraniolu. Jest to bardzo cenne osiągnięcie ze względu na bardzo liczne zastosowania beta-pinenu.

Sposób według wynalazku przedstawiono w przykładach wykonania.

Przykład 1

Do reaktora szklanego o pojemności 25 cm³, który był zaopatrzony w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne z funkcją grzania wprowadzano 3,000 g geraniolu oraz 0,16 g katalizatora (haloizytu modyfikowanego przez przemycie 0,1 M roztworem wodnym kwasu siarkowego (VI)). Reaktor umieszczano w łapie, a następnie zanurzano w łaźni olejowej i włączano mieszanie. Proces izomeryzacji geraniolu badano w temperaturze 50°C, przy zawartości katalizatora 5% wag. oraz w czasie reakcji 3 h. Po zakończonej syntezie roztwór poreakcyjny oddzielano od katalizatora przez odwirowanie. Analizę ilościową wykonano metodą chromatografii gazowej, do analiz zastosowano chromatograf gazowy Thermo Electron FOCUS wyposażony w detektor FID oraz kolumnę RTX-5 (30 m x 0.32 mm x 0.25 µm). Parametry pracy chromatografu były następujące: przepływ helu 0,6 ml/min, temperatura dozownika 240°C, temperatura detektora 250°C, początkowa temperatura pieca 80°C, następnie wzrost z szybkością 5°C/min do 240°C i izotermicznie w 250 przez 5 minut. W celu określenia składu mieszanin poreakcyjnych zastosowano metodę normalizacji wewnętrznej. W badanych warunkach uzyskano następujące wartości selektywności głównych produktów: selektywność beta-pinenu 36% mol, selektywność linalolu 1% mol, selektywność izocembrolu 1% mol i selektywność tunbegolu 1% mol. Konwersja geraniolu wyniosła 85% mol.

Przykład 2

Do reaktora szklanego o pojemności 25 cm³, który był zaopatrzony w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne z funkcją grzania wprowadzano 3,000 g geraniolu oraz 0,16 g katalizatora (haloizytu modyfikowanego przez przemycie 0,1 M roztworem wodnym kwasu siarkowego (VI)). Reaktor umieszczano w łapie, a następnie zanurzano w łaźni olejowej i włączano mieszanie. Proces izomeryzacji geraniolu badano w temperaturze 80°C, przy zawartości katalizatora 5% wag. oraz w czasie reakcji 3 h. Po zakończonej syntezie roztwór poreakcyjny oddzielano od katalizatora przez odwirowanie. Analizę ilościową wykonano metodą chromatografii gazowej, do analiz zastosowano chromatograf gazowy Thermo Electron FOCUS wyposażony w detektor FID oraz kolumnę RTX-5 (30 m x 0.32 mm x 0.25 µm). Parametry pracy chromatografu były następujące: przepływ helu 0,6 ml/min, temperatura dozownika 240°C, temperatura detektora 250°C, początkowa temperatura pieca 80°C, następnie wzrost z szybkością 5°C/min do 240°C i izotermicznie w 250 przez 5 minut. W celu określenia składu mieszanin poreakcyjnych zastosowano metodę normalizacji wewnętrznej. W badanych warunkach uzyskano następujące wartości selektywności głównych produktów: selektywność beta-pinenu 60% mol, selektywność linalolu 4% mol, selektywność izocembrolu 10% mol i selektywność tunbegolu 19% mol. Konwersja geraniolu wyniosła 99% mol.

Przykład 3

Do reaktora szklanego o pojemności 25 cm³, który był zaopatrzony w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne z funkcją grzania wprowadzano 3,000 g geraniolu oraz 0,03 g katalizatora (haloizytu modyfikowanego przez przemycie 0,1 M roztworem wodnym kwasu siarkowego (VI)). Reaktor umieszczano w łapie, a następnie zanurzano w łaźni olejowej i włączano mieszanie. Proces izomeryzacji geraniolu badano w temperaturze 80°C, przy zawartości katalizatora 1% wag. oraz w czasie reakcji 3 h. Po zakończonej syntezie roztwór poreakcyjny oddzielano od katalizatora przez odwirowanie. Analizę ilościową wykonano metodą chromatografii gazowej, do analiz zastosowano chromatograf gazowy Thermo Electron FOCUS wyposażony w detektor FID oraz kolumnę RTX-5 (30 m x 0.32 mm x 0.25 µm). Parametry pracy chromatografu były następujące: przepływ helu 0,6 ml/min, temperatura dozownika 240°C, temperatura detektora 250°C, początkowa temperatura pieca 80°C, następnie wzrost z szybkością 5°C/min do 240°C i izotermicznie w 250 przez 5 minut. W celu określenia składu mieszanin poreakcyjnych zastosowano metodę normalizacji wewnętrznej. W badanych warunkach uzyskano następujące wartości selektywności głównych produktów: selektywność beta-pinenu 36% mol, selektywność linalolu 1% mol, selektywność izocembrolu 24% mol i selektywność tunbegolu 33% mol. Konwersja geraniolu wyniosła 98% mol.

Przykład 4

Do reaktora szklanego o pojemności 25 cm³, który był zaopatrzony w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne z funkcją grzania wprowadzano 3,000 g geraniolu oraz 0,32 g katalizatora (ha-

loizytu modyfikowanego przez przemycie 0,1 M roztworem wodnym kwasu siarkowego (VI)). Reaktor umieszczano w łapie, a następnie zanurzano w łaźni olejowej i włączano mieszanie. Proces izomeryzacji geraniolu badano w temperaturze 80°C, przy zawartości katalizatora 10% wag. oraz w czasie reakcji 3 h. Po zakończonej syntezie roztwór poreakcyjny oddzielano od katalizatora przez odwirowanie. Analizę ilościową wykonano metodą chromatografii gazowej, do analiz zastosowano chromatograf gazowy Thermo Electron FOCUS wyposażony w detektor FID oraz kolumnę RTX-5 (30 m x 0.32 mm x 0.25 μ m). Parametry pracy chromatografu były następujące: przepływ helu 0,6 ml/min, temperatura dozownika 240°C, temperatura detektora 250°C, początkowa temperatura pieca 80°C, następnie wzrost z szybkością 5°C/min do 240°C i izotermicznie w 250 przez 5 minut. W celu określenia składu mieszanin poreakcyjnych zastosowano metodę normalizacji wewnętrznej. W badanych warunkach uzyskano następujące wartości selektywności głównych produktów: selektywność beta-pinenu 30% mol, selektywność linalolu 0,5% mol, selektywność izocembrolu 2% mol i selektywność tunbegolu 5% mol. Konwersja geraniolu wyniosła 99% mol.

Przykład 5

Do reaktora szklanego o pojemności 25 cm³, który był zaopatrzony w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne z funkcją grzania wprowadzano 3,00 geraniolu oraz 0,16 g katalizatora (haloizytu modyfikowanego przez przemycie 0,1 M roztworem wodnym kwasu siarkowego (VI)). Reaktor umieszczano w łapie, a następnie zanurzano w łaźni olejowej i włączano mieszanie. Proces izomeryzacji geraniolu badano w temperaturze 80°C, przy zawartości katalizatora 5% wag. oraz w czasie reakcji 15 minut. Po zakończonej syntezie roztwór poreakcyjny oddzielano od katalizatora przez odwirowanie. Analizę ilościową wykonano metodą chromatografii gazowej, do analiz zastosowano chromatograf gazowy Thermo Electron FOCUS wyposażony w detektor FID oraz kolumnę RTX-5 (30 m x 0.32 mm x 0.25 μ m). Parametry pracy chromatografu były następujące: przepływ helu 0,6 ml/min, temperatura dozownika 240°C, temperatura detektora 250°C, początkowa temperatura pieca 80°C, następnie wzrost z szybkością 5°C/min do 240°C i izotermicznie w 250 przez 5 minut. W celu określenia składu mieszanin poreakcyjnych zastosowano metodę normalizacji wewnętrznej. W badanych warunkach uzyskano następującą selektywność przemiany do beta-pinenu: 78% mol, natomiast konwersja geraniolu wyniosła 99% mol.

Przykład 6

Do reaktora szklanego o pojemności 25 cm³, który był zaopatrzony w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne z funkcją grzania wprowadzano 3,00 g geraniolu oraz 0,16 g katalizatora (haloizytu modyfikowanego przez przemycie 0,1 M roztworem wodnym kwasu siarkowego (VI)). Reaktor umieszczano w łapie, a następnie zanurzano w łaźni olejowej i włączano mieszanie. Proces izomeryzacji geraniolu badano w temperaturze 80°C, przy zawartości katalizatora 5% wag. oraz w czasie reakcji 24 h. Po zakończonej syntezie roztwór poreakcyjny oddzielano od katalizatora przez odwirowanie. Analizę ilościową wykonano metodą chromatografii gazowej, do analiz zastosowano chromatograf gazowy Thermo Electron FOCUS wyposażony w detektor FID oraz kolumnę RTX-5 (30 m x 0.32 mm x 0.25 μ m). Parametry pracy chromatografu były następujące: przepływ helu 0,6 ml/min, temperatura dozownika 240°C, temperatura detektora 250°C, początkowa temperatura pieca 80°C, następnie wzrost z szybkością 5°C/min do 240°C i izotermicznie w 250 przez 5 minut. W celu określenia składu mieszanin poreakcyjnych zastosowano metodę normalizacji wewnętrznej. W badanych warunkach uzyskano następujące wartości selektywności głównych produktów: selektywność beta-pinenu 60% mol, selektywność linalolu 4% mol, selektywność izocembrolu 10% mol i selektywność tunbegolu 19% mol. Konwersja geraniolu wyniosła 99% mol.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób izomeryzacji geraniolu w fazie ciekłej, w obecności haloizytu jako katalizatora, **znamienny tym**, że stosuje się haloizyt modyfikowany przez przemycie 0,1M roztworem wodnym kwasu siarkowego (VI) w ilości katalizatora od 1 do 10% wagowych.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się haloizyt modyfikowany o następującym składzie: Al₂O₃ 32,6%, SiO₂ 38,17%, P₂O₅ 1,05%, SO₃ 0,17%, TiO₂ 2,36%, Fe₂O₃ 24,02%.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces izomeryzacji prowadzi się w temperaturze 50–80°C, w czasie od 15 minut do 3 godzin, w atmosferze powietrza i pod ciśnieniem atmosferycznym.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces prowadzi się stosując intensywność mieszania 500 obr./min.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do reaktora wprowadza się w pierwszej kolejności geraniol, a później katalizator.