

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 242415 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **434550**

(22) Data zgłoszenia: **2020.07.02**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2022.01.03 BUP 01/2022**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.02.20 WUP 08/2023**

(51) MKP:

C07C 5/22 (2006.01)

C07C 5/25 (2006.01)

C07C 5/31 (2006.01)

B01J 29/06 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**AGNIESZKA WRÓBLEWSKA, Szczecin, PL
PIOTR MIĄDLICKI, Szczecin, PL
ZUZANNA SZEREMETA, Stargard, PL**

(74) Pełnomocnik:

Monika Wielecka, Szczecin, PL

(54) Tytuł:

Sposób izomeryzacji alfa-pinenu w obecności wermikulitu jako katalizatora

PL 242415 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób izomeryzacji alfa-pinenu w obecności wermikulitu jako katalizatora, otrzymywanego w wyniku przemywania naturalnego wermikulitu roztworami kwasu siarkowego (VI) i chlorowodorowego, w wyniku której otrzymuje się jako produkty główne, takie cenne związki jak: kamfen i limonen oraz tricyklen, p-cymen czy alfa-terpinen.

Z opisu patentowego US 2 385 711 znane jest wykorzystanie haloizytu lub minerałów i skał zawierających haloizyt do izomeryzacji alfa-pinenu do kamfenu. Zastosowanie takich katalizatorów pozwoliło uzyskać czysty kamfen w stosunkowo krótkim czasie. Haloizyt przed użyciem w reakcji izomeryzacji był mielony do ziaren wielkości 100–200 mesh, przemywany rozcieńczonym roztworem kwasu octowego, następnie wodą destylowaną, a następnie ogrzewany przez 1 h w temperaturze 250°C. Jedną część tak przygotowanego katalizatora była dodawana do 25 części świeżo destylowanego alfa-pinenu i cała mieszanina była ogrzewana do temperatury 150°C. Po 10 minutach ogrzewania pod chłodnicą zwrotną temperatura mieszaniny reakcyjnej wzrastała do 170°C. Próbkę do analiz były pobierane po 10, 20 i 60 minutach. Dla tych czasów reakcji otrzymano odpowiednie wydajności kamfenu: 60%, 55% i 50%, przy konwersji alfa-pinenu sięgającej 90%.

W opisie patentowym PL 230167 ujawniono sposób izomeryzacji alfa-pinenu do kamfenu i limonenu, w którym jako katalizator zastosowano katalizator Ti-SBA-15 otrzymany metodą bezpośrednią według przepisu F. Berube i współpracowników (F. Berube, A. Khadhraoui, M.T. Janicke, F. Kleitz, S. Kaliaguine, Optimizing Silica Synthesis for the Preparation of Mesoporous Ti-SBA-15 Epoxidation Catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 6977–6985) i zawierający 2,8% wag. Ti. Izomeryzację prowadzono pod ciśnieniem atmosferycznym, a ilość katalizatora Ti-SBA-15 zmieniano w zakresie 5–15% wag. (w odniesieniu do masy mieszaniny reakcyjnej). Proces izomeryzacji prowadzono w temperaturze 80–140°C, w czasie od 5 do 48 h oraz stosując intensywność mieszania 400 obr/min. Do reaktora wprowadzano najpierw alfa-pinen, a później katalizator.

W zgłoszeniu patentowym P. 421032 opisano zastosowanie katalizatorów Ti-SBA-15 otrzymanych według przepisu F. Berube i współpracowników (F. Berube, A. Khadhraoui, M.T. Janicke, F. Kleitz, S. Kaliaguine, Optimizing Silica Synthesis for the Preparation of Mesoporous Ti-SBA-15 Epoxidation Catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 6977–6985) i zawierających odpowiednio: 0,6, 0,8, 1,1 i 2,5% wag. tytanu w procesie izomeryzacji alfa-pinenu. W procesie tym otrzymywano cenne produkty, takie jak: kamfen, limonen, terpinolen, p-cymen, alfa-terpinen i gamma-terpinen, alfa-felandren oraz kamfolenal, przy konwersji alfa-pinenu sięgającej 100% mol. Proces izomeryzacji prowadzono pod ciśnieniem atmosferycznym, w temperaturze 20–200°C, w czasie od 15 minut do 48 godzin, stosując intensywność mieszania 400 obr/min., a ilości katalizatorów w mieszaninie reakcyjnej zmieniały się w zakresie 0,5 do 20% wag. Do reaktora wprowadzano w pierwszej kolejności alfa-pinen, a później katalizator.

W zgłoszeniu patentowym P. 423 906 opisano zastosowanie katalizatorów Ti-MCM-41 otrzymanych metodą zol-żel opisaną przez R. Peng'a i współpr. (Rui Peng, Dan Zhao, Nada M. Dimitrijevic, Tijana Rajh, and Ranjit T. Koodali, Room Temperature Synthesis of Ti-MCM-48 and Ti-MCM-41 Mesoporous Materials and Their Performance on Photocatalytic Splitting of Water, *J. Phys. Chem. C* 116 (1) (2012) 1605–1613) w procesie izomeryzacji alfa-pinenu. Izomeryzację alfa-pinenu prowadzono pod ciśnieniem atmosferycznym, na katalizatorach Ti-MCM-41 zawierających 3 lub 4 lub 5 lub 12% wagowych tytanu, które wprowadzano do mieszaniny reakcyjnej w ilości 2,5 do 12,5% wagowych. Proces izomeryzacji prowadzono w temperaturze 80–180°C, w czasie od 15 minut do 48 godzin, stosując intensywność mieszania 500 obr/min. Do reaktora wprowadzano w pierwszej kolejności alfa-pinen, a później katalizator.

W zgłoszeniu patentowym P. 426058 opisano sposób izomeryzacji alfa-pinenu, w obecności haloizytu jako katalizatora, w atmosferze powietrza, pod ciśnieniem atmosferycznym, z intensywnością mieszania 500 obr/minutę, który charakteryzuje się tym, że haloizyt stosuje się w postaci niemodyfikowanego proszku, w ilości 2,5–15% wagowych w mieszaninie reakcyjnej, przy czym proces izomeryzacji prowadzi się w temperaturze 80–180°C i w czasie od 0,25 h do 48 h. Do reaktora wprowadza się w pierwszej kolejności alfa-pinen, a później katalizator.

W zgłoszeniu patentowym P. 426921 opisano sposób izomeryzacji alfa-pinenu w obecności sepiolitu jako katalizatora, pod ciśnieniem atmosferycznym, z intensywnością mieszania 500 obr/minutę, który charakteryzuje się tym, że sepiolit mieli się do postaci proszku i odsiewa na sicie 0,25 mm,

a następnie stosuje się go jako katalizator izomeryzacji alfa-pinenu w ilości 2,5–15% wagowych w mieszaninie reakcyjnej. Proces izomeryzacji prowadzi się w temperaturze 100–180°C i w czasie od 15 minut do 24 h. Do reaktora wprowadza się w pierwszej kolejności alfa-pinen, a później katalizator.

W zgłoszeniu patentowym P. 427522 opisano sposób izomeryzacji alfa-pinenu w obecności modyfikowanego haloizytu, w atmosferze powietrza i pod ciśnieniem atmosferycznym. Modyfikowany haloizyt przygotowywano w ten sposób, że mielono go do postaci proszku, a później przemywano roztworami kwasu siarkowego o stężeniach 0,05–4M (mol/dm³) w ten sposób, że zawieszinę katalizatora w roztworze do przemywania umieszczano w łaźni wodnej w temperaturze 85°C i mieszano całość przez 3 godziny. Następnie zmodyfikowany haloizyt przesączało i przemywano na filtrze wodą dejonizowaną aż do momentu, gdy w przesączu nie były już wykrywane jony siarczanowe. Później otrzymany katalizator suszono w temperaturze 100°C przez 24 godziny, a następnie usuwano z niego tlenek żelaza za pomocą magnezu neodymowego. Tak otrzymany zmodyfikowany haloizyt stosowano jako katalizator w procesie izomeryzacji α -pinenu. Jego zawartość w mieszaninie reakcyjnej wynosiła 10% wag. Proces prowadzono w temperaturze 110°C, w czasie 1 h i stosując intensywność mieszania 500 obr/minutę. Do reaktora wprowadzano w pierwszej kolejności alfa-pinen, a później katalizator. W wyniku tak prowadzonej izomeryzacji α -pinenu możliwe było uzyskanie wysokiej selektywności kamfenu w stosunkowo krótkim czasie (1 h) oraz w niskich temperaturach (110°C).

W zgłoszeniu patentowym P. 428125 opisano sposób izomeryzacji alfa-pinenu, w obecności klinoptylolitu jako katalizatora. Izomeryzacja była prowadzona pod ciśnieniem atmosferycznym, z intensywnością mieszania 500 obr/minutę, a katalizator miał postać proszku o średnim rozmiarze cząstek wynoszącym 50 mikronów i stosowano go w ilości 2,5–15% wag. w mieszaninie reakcyjnej. Proces izomeryzacji alfa-pinenu prowadzono w temperaturze 80–180°C i w czasie od 15 minut do 24 godzin. Do reaktora wprowadzano w pierwszej kolejności alfa-pinen, a później katalizator.

W zgłoszeniu patentowym P. 428 872 opisano sposób izomeryzacji alfa-pinenu w obecności montmorylonitu jako katalizatora. Izomeryzacja była prowadzona pod ciśnieniem atmosferycznym i z intensywnością mieszania 500 obr/minutę. Montmorylonit przed zastosowaniem w procesie izomeryzacji był ucierany w młynku do rozmiaru ziaren <0,25 mm oraz suszony w temperaturze 100°C. Do izomeryzacji stosowano zawartości katalizatora w mieszaninie reakcyjnej wynoszące 2,5–15% wagowych. Proces izomeryzacji prowadzono w temperaturze 80–180°C i w czasie reakcji od 15 minut do 24 godzin. Do reaktora wprowadzano w pierwszej kolejności alfa-pinen, a później katalizator.

W zgłoszeniu patentowym P 430369 został opisany sposób izomeryzacji alfa-pinenu w obecności katalizatora, pod ciśnieniem atmosferycznym, w temperaturze 80–180°C, w czasie od 15 minut do 24 godzin, z intensywnością mieszania 500 obr/minutę, który charakteryzował się tym, że jako katalizator stosowano w nim naturalny wermikulit, wysuszony w 100°C przez 24 godziny i wprowadzany do mieszaniny reakcyjnej w ilości 2,5–15% wagowych w stosunku do masy tej mieszaniny. W badaniach stosowano wermikulit o następującym składzie, wyrażonym w % wagowych: Si – 17,4, Fe – 11,7, Mg – 11,3, Al – 5,4, Ca – 0,9, K – 0,5, Ti – 0,4, Ni – 0,3, Ag – 0,2, Cr – 0,2, Mn – 0,1, Ba – 0,1, Eu – 0,1, Cu – 0,04, Zn – 0,02 i Zr – 0,01. Do reaktora wprowadzano w pierwszej kolejności alfa-pinen, a później katalizator.

Nieoczekiwanie okazało się, że wermikulit poddany modyfikacji polegającej na przemywaniu naturalnego wermikulitu roztworami kwasu siarkowego (VI) i chlorowodorowego zwiększył swoją aktywność.

Sposób izomeryzacji alfa-pinenu, według wynalazku, w obecności wermikulitu jako katalizatora, pod ciśnieniem atmosferycznym, charakteryzuje się tym, że stosuje się wermikulit, który przemywa się roztworami kwasu siarkowego (VI) oraz kwasu chlorowodorowego o następujących stężeniach: 0,01, 0,1, 0,5, 1 oraz 2 mol/dm³, a następnie odsącza się go i suszy w temperaturze 100°C przez 24 h, przy czym tak zmodyfikowany wermikulit stosuje się w ilości 1,0 do 10% wagowych w mieszaninie reakcyjnej, a proces izomeryzacji prowadzi się w temperaturze 120–160°C i w czasie od 5 do 120 minut. Proces izomeryzacji prowadzi się stosując intensywność mieszania 350 obr/min. Do reaktora wprowadza się w pierwszej kolejności alfa-pinen, a później katalizator.

Dzięki przeprowadzonym kwasowym modyfikacjom wermikulitu otrzymano katalizatory, które są aktywne w niższej temperaturze (o 40°C), ich zawartość w mieszaninie reakcyjnej może być mniejsza o 2,5% wag., a czas reakcji jest skrócony o 50 min (próbka wermikulitu modyfikowana roztworem kwasu siarkowego (VI) o stężeniu 0,5 mol/dm³) oraz o 40 min (próbka wermikulitu modyfikowana roztworem kwasu chlorowodorowym o stężeniu 1 mol/dm³). Dzięki użyciu tego porowatego materiału pochodzenia naturalnego możliwe jest otrzymanie w odpowiednich warunkach selektywności przemiany do kamfenu

sięgającej 62% mol. Inne cenne produkty tego procesu to: limonen, terpinolen, p-cymen, alfa-terpinen i gamma-terpinen oraz tricyklen.

Zaletą sposobu według wynalazku jest otrzymywanie w nim w wysokich selektywności kamfenu (do 62%) oraz wysokich konwersji α -pinenu (około 100%) już dla bardzo krótkiego czasu reakcji wynoszącego 10 minut (6-krotne skrócenie czasu reakcji w stosunku do wermikulitu naturalnego). W procesie izomeryzacji alfa-pinenu stosuje się reaktory szklane, które są tańsze niż wykonane np. ze stali nierdzewnej, a sama izomeryzacja jest prowadzona pod ciśnieniem atmosferycznym i nie wymaga użycia aparatury ciśnieniowej, np. autoklawów. Ponadto katalizator do prowadzenia procesu izomeryzacji alfa-pinenu jest pochodzenia naturalnego i jest on jest stosunkowo tanim i łatwo dostępnym materiałem porowatym.

Sposób według wynalazku przedstawiono w przykładach wykonania. Przy czym w przykładzie 1 przedstawiono sposób modyfikacji wermikulitu naturalnego przez przemywanie roztworami kwasu siarkowego (VI) i solnego.

Przykład 1

Przed modyfikacją wermikulitu przygotowano roztwory kwasu siarkowego (VI) oraz kwasu chłorowodorowego o następujących stężeniach: 0,01, 0,1, 0,5, 1 oraz 2 mol/dm³. Najpierw przeprowadzono modyfikację wermikulitu z wykorzystaniem roztworu kwasu siarkowego (VI) o stężeniu 0,01 mol/dm³. W tym celu przygotowano naważkę naturalnego wermikulitu w reaktorze szklanym o pojemności 250 cm³, a później wprowadzono do reaktora roztwór kwasu siarkowego (VI) o stężeniu 0,01 mol/dm³ (na 1 g wermikulitu dodano 15 cm³ roztworu kwasu siarkowego (VI) o stężeniu 0,01 mol/dm³). Reaktor umieszczono w łaźni olejowej i włączono mieszanie z intensywnością 220 rpm. Modyfikacja była prowadzona w temperaturze 80°C przez 4 h. Później zmodyfikowany wermikulit odsączono na lejku Büchnera pod zmniejszonym ciśnieniem, w celu oddzielenia roztworu od modyfikowanego materiału i przemyto go wodą destylowaną. Następnie otrzymaną próbkę modyfikowanego wermikulitu suszono w 100°C przez 24 h. Dla wszystkich pozostałych roztworów kwasów, proces modyfikacji naturalnego wermikulitu został wykonany analogicznie. Otrzymane próbki zastosowano później w procesie izomeryzacji α -pinenu.

Przykład 2

Do reaktora szklanego o pojemności 25 cm³, który był zaopatrzony w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne z funkcją grzania wprowadzono 3,109 g alfa-pinenu oraz 0,156 g katalizatora (wermikulit modyfikowany roztworem kwasu siarkowego (VI) o stężeniu 0,01 mol/dm³). Reaktor umieszczano w łaźni olejowej, a następnie zanurzano w łaźni olejowej i włączano mieszanie. Proces izomeryzacji alfa-pinenu badano w temperaturze 140°C, przy zawartości katalizatora 5% wag. oraz w czasie reakcji 120 minut. Po zakończonej syntezie roztwór poreakcyjny oddzielano od katalizatora przez odwirowanie. Analizę jakościową wykonano metodą chromatograficzną GC-MS z wykorzystaniem aparatu ThermoQuest, wyposażonego w detektor Voyager oraz kolumnę DB-5 (wypełniona fenylometylosiloksanami, 30 m x 0.25 mm x 0.5 μ m). Parametry analizy były następujące: przepływ helu 0,7 ml/min., temperatura dozownika 200°C, temperatura pieca izotermicznie przez 2,5 min w temp. 50°C, następnie wzrost z szybkością 10°C/min do 300°C. Analiza ilościowa wykonana była chromatografem Thermo Electron FOCUS wyposażonym w detektor FID oraz kolumnę TR FAME (filled with cyanopropylphenyl, 30 m x 0.25 mm x 0.25 μ m). Parametry pracy chromatografu były następujące: przepływ helu 0,7 ml/min, temperatura dozownika 200°C, temperatura detektora 200°C, temperatura pieca izotermicznie przez 7 min w temp. 60°C, następnie wzrost z szybkością 15°C/min do 240°C. W celu określenia składu mieszanin zastosowano metodą normalizacji wewnętrznej. W badanych warunkach uzyskano następujące wartości selektywności głównych produktów: kamfenu 51% mol, limonenu 20% mol, a konwersja alfa-pinenu osiągnęła wartość 9% mol.

Przykład 3

Do reaktora szklanego o pojemności 25 cm³, który był zaopatrzony w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne z funkcją grzania wprowadzano 3,043 g alfa-pinenu oraz 0,152 g katalizatora (wermikulit modyfikowany roztworem kwasu siarkowego (VI) o stężeniu 2 mol/dm³). Reaktor umieszczano w łaźni olejowej, a następnie zanurzano w łaźni olejowej i włączano mieszanie. Proces izomeryzacji alfa-pinenu badano w temperaturze 140°C, przy zawartości katalizatora 5% wag. oraz w czasie reakcji 120 minut. Po zakończonej syntezie roztwór poreakcyjny oddzielano od katalizatora przez odwirowanie. Analizę jakościową wykonano metodą chromatograficzną GC-MS z wykorzystaniem aparatu ThermoQuest, wyposażonego w detektor Voyager oraz kolumnę DB-5 (wypełniona fenylometylosiloksanami, 30 m x

0.25 mm x 0.5 um). Parametry analizy były następujące: przepływ helu 0,7 ml/min., temperatura dozownika 200°C, temperatura pieca izotermicznie przez 2,5 min w temp. 50°C, następnie wzrost z szybkością 10°C/min do 300°C. Analiza ilościowa wykonana była chromatografem Thermo Electron FOCUS wyposażonym w detektor FID oraz kolumnę TR FAME (filled with cyanopropylphenyl, 30 m x 0.25 mm x 0.25 um). Parametry pracy chromatografu były następujące: przepływ helu 0,7 ml/min, temperatura dozownika 200°C, temperatura detektora 200°C, temperatura pieca izotermicznie przez 7 min w temp. 60°C, następnie wzrost z szybkością 15°C/min do 240°C. W celu określenia składu mieszanin zastosowano metodą normalizacji wewnętrznej. W badanych warunkach uzyskano następujące wartości selektywności głównych produktów: kamfenu 46% mol, limonenu 1% mol, a konwersja alfa-pinenu osiągnęła wartość 14% mol.

Przykład 4

Do reaktora szklanego o pojemności 25 cm³, który był zaopatrzony w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne z funkcją grzania wprowadzano 2,942 g alfa-pinenu oraz 0,153 g katalizatora (wermikulit modyfikowany roztworem chlorowodorowego o stężeniu 0,01 mol/dm³). Reaktor umieszczano w łapie, a następnie zanurzano w łaźni olejowej i włączano mieszanie. Proces izomeryzacji alfa-pinenu badano w temperaturze 160°C, przy zawartości katalizatora 5% wag. oraz w czasie reakcji 120 minut. Po zakończonej syntezie roztwór poreakcyjny oddzielano od katalizatora przez odwirowanie. Analizę jakościową wykonano metodą chromatograficzną GC-MS z wykorzystaniem aparatu ThermoQuest, wyposażonego w detektor Voyager oraz kolumnę DB-5 (wypełniona fenylometrylosiloksanami, 30 m x 0.25 mm x 0.5 um). Parametry analizy były następujące: przepływ helu 0,7 ml/min., temperatura dozownika 200°C, temperatura pieca izotermicznie przez 2,5 min w temp. 50°C, następnie wzrost z szybkością 10°C/min do 300°C. Analiza ilościowa wykonana była chromatografem Thermo Electron FOCUS wyposażonym w detektor FID oraz kolumnę TR FAME (filled with cyanopropylphenyl, 30 m x 0.25 mm x 0.25 um). Parametry pracy chromatografu były następujące: przepływ helu 0,7 ml/min, temperatura dozownika 200°C, temperatura detektora 200°C, temperatura pieca izotermicznie przez 7 min w temp. 60°C, następnie wzrost z szybkością 15°C/min do 240°C. W celu określenia składu mieszanin zastosowano metodą normalizacji wewnętrznej. W badanych warunkach uzyskano następujące wartości selektywności głównych produktów: kamfenu 91% mol, limonenu 21% mol, a konwersja alfa-pinenu osiągnęła wartość 67% mol.

Przykład 5

Do reaktora szklanego o pojemności 25 cm³, który był zaopatrzony w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne z funkcją grzania wprowadzano 2,957 g alfa-pinenu oraz 0,151 g katalizatora (wermikulit modyfikowany roztworem kwasu chlorowodorowego o stężeniu 2 mol/dm³). Reaktor umieszczano w łapie, a następnie zanurzano w łaźni olejowej i włączano mieszanie. Proces izomeryzacji alfa-pinenu badano w temperaturze 160°C, przy zawartości katalizatora 5% wag. oraz w czasie reakcji 120 minut. Po zakończonej syntezie roztwór poreakcyjny oddzielano od katalizatora przez odwirowanie. Analizę jakościową wykonano metodą chromatograficzną GC-MS z wykorzystaniem aparatu ThermoQuest, wyposażonego w detektor Voyager oraz kolumnę DB-5 (wypełniona fenylometrylosiloksanami, 30 m x 0.25 mm x 0.5 um). Parametry analizy były następujące: przepływ helu 0,7 ml/min., temperatura dozownika 200°C, temperatura pieca izotermicznie przez 2,5 min w temp. 50°C, następnie wzrost z szybkością 10°C/min do 300°C. Analiza ilościowa wykonana była chromatografem Thermo Electron FOCUS wyposażonym w detektor FID oraz kolumnę TR FAME (filled with cyanopropylphenyl, 30 m x 0.25 mm x 0.25 um). Parametry pracy chromatografu były następujące: przepływ helu 0,7 ml/min, temperatura dozownika 200°C, temperatura detektora 200°C, temperatura pieca izotermicznie przez 7 min w temp. 60°C, następnie wzrost z szybkością 15°C/min do 240°C. W celu określenia składu mieszanin zastosowano metodą normalizacji wewnętrznej. W badanych warunkach uzyskano następujące wartości selektywności głównych produktów: kamfenu 47% mol, limonenu 71% mol, a konwersja alfa-pinenu osiągnęła wartość 100% mol.

Przykład 6

Do reaktora szklanego o pojemności 25 cm³, który był zaopatrzony w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne z funkcją grzania wprowadzano 2,969 g alfa-pinenu oraz 0,153 g katalizatora (wermikulit modyfikowany roztworem kwasu siarkowego (VI) o stężeniu 0,5 mol/dm³). Reaktor umieszczano w łapie, a następnie zanurzano w łaźni olejowej i włączano mieszanie. Proces izomeryzacji alfa-pinenu badano w temperaturze 120°C, przy zawartości katalizatora 5% wag. oraz w czasie reakcji 120 minut. Po zakończonej syntezie roztwór poreakcyjny oddzielano od katalizatora przez odwirowanie. Analizę

jakościową wykonano metodą chromatograficzną GC-MS z wykorzystaniem aparatu ThermoQuest, wyposażonego w detektor Voyager oraz kolumnę DB-5 (wypełniona fenylometylosiloksanami, 30 m x 0.25 mm x 0.5 µm). Parametry analizy były następujące: przepływ helu 0,7 ml/min., temperatura dozownika 200°C, temperatura pieca izotermicznie przez 2,5 min w temp. 50°C, następnie wzrost z szybkością 10°C/min do 300°C. Analiza ilościowa wykonana była chromatografem Thermo Electron FOCUS wyposażonym w detektor FID oraz kolumnę TR FAME (filled with cyanopropylphenyl, 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm). Parametry pracy chromatografu były następujące: przepływ helu 0,7 ml/min, temperatura dozownika 200°C, temperatura detektora 200°C, temperatura pieca izotermicznie przez 7 min w temp. 60°C, następnie wzrost z szybkością 15°C/min do 240°C. W celu określenia składu mieszanin zastosowano metodą normalizacji wewnętrznej. W badanych warunkach uzyskano następujące wartości selektywności głównych produktów: kamfenu 54% mol, limonenu 20% mol, a konwersja alfa-pinenu osiągnęła wartość 80% mol.

Przykład 7

Do reaktora szklanego o pojemności 25 cm³, który był zaopatrzony w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne z funkcją grzania wprowadzano 3,017 g alfa-pinenu oraz 0,030 g katalizatora (wermikulit modyfikowany roztworem kwasu siarkowego (VI) o stężeniu 0,5 mol/dm³). Reaktor umieszczano w łapie, a następnie zanurzano w łaźni olejowej i włączano mieszanie. Proces izomeryzacji alfa-pinenu badano w temperaturze 120°C, przy zawartości katalizatora 1% wag. oraz w czasie reakcji 120 minut. Po zakończonej syntezie roztwór poreakcyjny oddzielano od katalizatora przez odwirowanie. Analizę jakościową wykonano metodą chromatograficzną GC-MS z wykorzystaniem aparatu ThermoQuest, wyposażonego w detektor Voyager oraz kolumnę DB-5 (wypełniona fenylometylosiloksanami, 30 m x 0.25 mm x 0.5 µm). Parametry analizy były następujące: przepływ helu 0,7 ml/min., temperatura dozownika 200°C, temperatura pieca izotermicznie przez 2,5 min w temp. 50°C, następnie wzrost z szybkością 10°C/min do 300°C. Analiza ilościowa wykonana była chromatografem Thermo Electron FOCUS wyposażonym w detektor FID oraz kolumnę TR FAME (filled with cyanopropylphenyl, 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm). Parametry pracy chromatografu były następujące: przepływ helu 0,7 ml/min, temperatura dozownika 200°C, temperatura detektora 200°C, temperatura pieca izotermicznie przez 7 min w temp. 60°C, następnie wzrost z szybkością 15°C/min do 240°C. W celu określenia składu mieszanin zastosowano metodą normalizacji wewnętrznej. W badanych warunkach uzyskano następujące wartości selektywności głównych produktów: kamfenu 60% mol, limonenu 20% mol, a konwersja alfa-pinenu osiągnęła wartość 26% mol.

Przykład 8

Do reaktora szklanego o pojemności 25 cm³, który był zaopatrzony w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne z funkcją grzania wprowadzano 2,993 g alfa-pinenu oraz 0,301 g katalizatora (wermikulit modyfikowany roztworem kwasu siarkowego (VI) o stężeniu 0,5 mol/dm³). Reaktor umieszczano w łapie, a następnie zanurzano w łaźni olejowej i włączano mieszanie. Proces izomeryzacji alfa-pinenu badano w temperaturze 120°C, przy zawartości katalizatora 10% wag. oraz w czasie reakcji 120 minut. Po zakończonej syntezie roztwór poreakcyjny oddzielano od katalizatora przez odwirowanie. Analizę jakościową wykonano metodą chromatograficzną GC-MS z wykorzystaniem aparatu ThermoQuest, wyposażonego w detektor Voyager oraz kolumnę DB-5 (wypełniona fenylometylosiloksanami, 30 m x 0.25 mm x 0.5 µm). Parametry analizy były następujące: przepływ helu 0,7 ml/min., temperatura dozownika 200°C, temperatura pieca izotermicznie przez 2,5 min w temp. 50°C, następnie wzrost z szybkością 10°C/min do 300°C. Analiza ilościowa wykonana była chromatografem Thermo Electron FOCUS wyposażonym w detektor FID oraz kolumnę TR FAME (filled with cyanopropylphenyl, 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm). Parametry pracy chromatografu były następujące: przepływ helu 0,7 ml/min, temperatura dozownika 200°C, temperatura detektora 200°C, temperatura pieca izotermicznie przez 7 min w temp. 60°C, następnie wzrost z szybkością 15°C/min do 240°C. W celu określenia składu mieszanin zastosowano metodą normalizacji wewnętrznej. W badanych warunkach uzyskano następujące wartości selektywności głównych produktów: kamfenu 47% mol, limonenu 0% mol, tricyklenu 10% mol, p-cymenu 8% mol, alfa-terpinenu 10% mol, a konwersja alfa-pinenu osiągnęła wartość 99% mol.

Przykład 9

Do reaktora szklanego o pojemności 25 cm³, który był zaopatrzony w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne z funkcją grzania wprowadzano 9,800 g alfa-pinenu oraz 0,750 g katalizatora (wermikulit modyfikowany roztworem kwasu chlorowodorowego o stężeniu 1,0 mol/dm³). Reaktor umieszczano w łapie, a następnie zanurzano w łaźni olejowej i włączano mieszanie. Proces izomeryzacji alfa-pinenu badano w temperaturze 120°C, przy zawartości katalizatora 7,5% wag. oraz w czasie reakcji 5 minut.

Po zakończonej syntezie roztwór poreakcyjny oddzielano od katalizatora przez odwirowanie. Analizę jakościową wykonano metodą chromatograficzną GC-MS z wykorzystaniem aparatu ThermoQuest, wyposażonego w detektor Voyager oraz kolumnę DB-5 (wypełniona fenylometylosiloksanami, 30 m x 0.25 mm x 0.5 µm). Parametry analizy były następujące: przepływ helu 0,7 ml/min., temperatura dozownika 200°C, temperatura pieca izotermicznie przez 2,5 min w temp. 50°C, następnie wzrost z szybkością 10°C/min do 300°C. Analiza ilościowa wykonana była chromatografem Thermo Electron FOCUS wyposażonym w detektor FID oraz kolumnę TR FAME (filled with cyanopropylphenyl, 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm). Parametry pracy chromatografu były następujące: przepływ helu 0,7 ml/min, temperatura dozownika 200°C, temperatura detektora 200°C, temperatura pieca izotermicznie przez 7 min w temp. 60°C, następnie wzrost z szybkością 15°C/min do 240°C. W celu określenia składu mieszanin zastosowano metodą normalizacji wewnętrznej. W badanych warunkach uzyskano następujące wartości selektywności głównych produktów: kamfenu 48% mol, limonenu 28% mol, tricyklenu 2% mol, p-cymenu 1% mol, alfa-terpinenu 4% mol, a konwersja alfa-pinenu osiągnęła wartość 41% mol.

Przykład 10

Do reaktora szklanego o pojemności 25 cm³, który był zaopatrzony w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne z funkcją grzania wprowadzono 9,800 g alfa-pinenu oraz 0,750 g katalizatora (wermikulit modyfikowany roztworem kwasu chlorowodorowego o stężeniu 1,0 mol/dm³). Reaktor umieszczano w łapie, a następnie zanurzano w łaźni olejowej i włączano mieszanie. Proces izomeryzacji alfa-pinenu badano w temperaturze 120°C, przy zawartości katalizatora 7,5% wag. oraz w czasie reakcji 120 minut. Po zakończonej syntezie roztwór poreakcyjny oddzielano od katalizatora przez odwirowanie. Analizę jakościową wykonano metodą chromatograficzną GC-MS z wykorzystaniem aparatu ThermoQuest, wyposażonego w detektor Voyager oraz kolumnę DB-5 (wypełniona fenylometylosiloksanami, 30 m x 0.25 mm x 0.5 µm). Parametry analizy były następujące: przepływ helu 0,7 ml/min., temperatura dozownika 200°C, temperatura pieca izotermicznie przez 2,5 min w temp. 50°C, następnie wzrost z szybkością 10°C/min do 300°C. Analiza ilościowa wykonana była chromatografem Thermo Electron FOCUS wyposażonym w detektor FID oraz kolumnę TR FAME (filled with cyanopropylphenyl, 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm). Parametry pracy chromatografu były następujące: przepływ helu 0,7 ml/min, temperatura dozownika 200°C, temperatura detektora 200°C, temperatura pieca izotermicznie przez 7 min w temp. 60°C, następnie wzrost z szybkością 15°C/min do 240°C. W celu określenia składu mieszanin zastosowano metodą normalizacji wewnętrznej. W badanych warunkach uzyskano następujące wartości selektywności głównych produktów: kamfenu 49% mol, limonenu 9% mol, tricyklenu 7% mol, p-cymenu 4% mol, alfa-terpinenu 8% mol, a konwersja alfa-pinenu osiągnęła wartość 100% mol.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób izomeryzacji alfa-pinenu w obecności wermikulitu jako katalizatora, pod ciśnieniem atmosferycznym, **znamienny tym**, że stosuje się wermikulit, który przemywa się roztworami kwasu siarkowego (VI) oraz kwasu chlorowodorowego o następujących stężeniach: 0,01, 0,1, 0,5, 1 oraz 2 mol/dm³, a następnie odsącza się go i suszy w temperaturze 100°C przez 24 h, przy czym tak zmodyfikowany wermikulit stosuje się w ilości 1,0 do 10% wagowych w mieszaninie reakcyjnej, a proces izomeryzacji prowadzi się w temperaturze 120–160°C, w czasie od 5 do 120 minut.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces izomeryzacji prowadzi się stosując intensywność mieszania 350 obr/min.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do reaktora wprowadza się w pierwszej kolejności alfa-pinen, a później katalizator.