

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

60758

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12 o, 25

Zgłoszono: 18.II.1965 (P 107 506)

Pierwszeństwo: 19.II.1964 dla zastrz. 1 i 3-6
Stany
Zjednoczone
Ameryki

MKP C 07 c, 5/24

Opublikowano: 15.X.1970.

UKD

Twórca wynalazku: John Mentzer Derfer

Właściciel patentu: The Glidden Company, Cleveland (Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób izomeryzacji α -pinenu do β -pinenu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób izomeryzacji α -pinenu do β -pinenu, umożliwiający otrzymywanie produktu zawierającego większe stężenie β -pinenu niż w produktach izomeryzacji lub dysproporcjonowania pinenu uzyskiwanych znanymi sposobami.

Znane sposoby otrzymywania β -pinenu polegają na wyosabnianiu go z bogatych w α -pinen terpentyn, na przykład z terpentyny żywicznej lub siarczanowej. Bez względu na jego konfigurację optyczną β -pinen jest surowcem stosowanym do wytwarzania żywic terpenowych i nopolu, to jest 6,6-dwumetylodwucyklo (3, 1, 1)-2-hepteno-2-etanolu, a zwłaszcza do syntezy cennych związków, takich jak 1-metanol i d-cytronellol, przy czym do syntezy tej stosuje się β -pinen o wysokiej aktywności optycznej (lewoskrętny).

W wspomnianych wyżej surowcach α -pinen występuje w znacznie większej ilości, lecz równocześnie jest mniej odpowiednim związkiem wyjściowym do syntez chemicznych. Otrzymuje się go zasadniczo ze wszystkich dostępnych terpentyn, na przykład z terpentyny żywicznej, drzewnej lub siarczanowej. Podejmowane od szeregu lat próby przekształcania α -pinenu w β -pinen nie dały dotychczas zadowalających ekonomicznie rezultatów.

Podczas gdy izomeryzacji β -pinenu do α -pinenu dokonuje się łatwo za pomocą ogrzewania i odpowiednich katalizatorów (Egloff i in., A.G.S. Monograph Series 88, str. 143), to przez szereg lat sądzono, że reakcja ta nie jest odwracalna (np. Simon-

2

sen, „The Terpenes”, t.2, str. 198–199 lub Egloff i in., A.C.S. Monograph Series 88, str. 118). Jeszcze w roku 1957, rozważając możliwość takiej odwracalnej reakcji, Wystrach i inni (J.A.C.S. 79, str. 5786–5789)

doszli do wniosku, że wytwarzanie β -pinenu z α -pinenu jest termodynamicznie niekorzystne (str. 5788). Mimo to, zainteresowanie przekształcaniem α -pinenu w β -pinen trwało nadal. Proponowano, na przykład, wytwarzanie borowej pochodnej α -pinenu i wydobywaniu z niej β -pinenu (Brown, J.A.C.S., 82, czerwiec 1960 r., str. 2074–2075).

Poza tym, niedawno opublikowane w Związku Radzieckim artykuły, a zwłaszcza praca Rudakowa i Szestajewa, Żur. Obszecznej Chim., 25, 1955, Nr 3, str. 627–631; Jour. Gen. Chem. U.S.S.R., 25, str. 597–600, wskazują na możliwość reakcji odwracalnej pomiędzy α -pinenem i β -pinenem.

W pracy tej opisano zastosowanie kwasu tytanowego jako katalizatora izomeryzacji α -pinenu do mieszaniny różnych produktów, takich jak kamfen, β -pinen, limonen, alloocymen, α -terpene i innych węglowodorów. Proces ten prowadzi jednak do powstawania głównie innych produktów niż β -pinen i wydajność β -pinenu w stosunku do ilości wyjściowego α -pinenu wynosi 1,5% i 0,7%, a stosunek równowagi β -pinenu do α -pinenu wynosi odpowiednio 0,018 i 0,015. Niewiele wskazuje jednak na to, że utworzony β -pinen jest produktem równowagowym i może on być równie dobrze produktem przegrupowania innych węglowodorów terpenowych. Głównie

nym produktem reakcji jest kamfen. Z produktu nie wyosobniono β -pinenu lecz jedynie stwierdzono jego obecność.

Inni autorzy radzieccy, I. I. Bardyszew i W. I. Jefimienko w *Dokładi Akad. Nauk Biełoruskiej S.S.R.* 2 1958, str. 232–236 (C.A. 54, str. 8885) i ci sami w *Woprosy Chim. Terpenow i Terpenoidow, Akad. Litewskiej SSR, Trudy Wsiesojuznowo Sowieszczanija*, Wilno 1959, wyd. 1960, str. 123–135 (C.A. 55, str. 15534), opisali zastosowanie kalafonii jako katalizatora reakcji, prowadzonej zasadniczo w podobny sposób i dającej podobne wyniki jak reakcja opisana powyżej.

Oczywistym jest, że procesy takie nie mają zastosowania przemysłowego ze względu na to, że przy przekształcaniu α -pinenu do β -pinenu wytwarza się dużo niepożądanych produktów ubocznych, które znacznie utrudniają oddzielanie α -pinenu od β -pinenu i ekonomicznie opłacalne wyodrębnianie czystego β -pinenu.

Przedmiotem wynalazku jest sposób izomeryzacji α -pinenu do β -pinenu, polegający na tym, że α -pinen poddaje się zetknięciu z katalizatorem izomeryzacji odpowiednim do uwodorniania podwójnych wiązań olefinowych, w środowisku obojętnym lub zasadowym w temperaturze od pokojowej do około 300°C, przy czym wyjściowy α -pinen zawiera β -pinen w ilości mniejszej niż odpowiadająca stanowi równowagi w temperaturze reakcji z katalizatorem.

Sposób według wynalazku polega na zasadniczo nierozkładowej izomeryzacji α -pinenu do β -pinenu, przy czym stosuje się α -pinen zawierający 0–5% wagowych β -pinenu, to znaczy również α -pinen nie zawierający wcale β -pinenu. Z drugiej zaś strony zawartość β -pinenu powinna być mniejsza od odpowiadającej stanowi równowagi w temperaturze, w jakiej prowadzi się proces izomeryzacji. Wyjściowy produkt w fazie gazowej lub ciekłej poddaje się reakcji w obecności katalizatora będącego akceptorem wodoru, w środowisku obojętnym lub zasadowym, w temperaturze 20–300°C, po czym ze strefy reakcyjnej wyodrębnia się produkt izomeryzacji wzbogacony w β -pinen.

Stan równowagi pomiędzy α - i β -pinenem osiąga się w krótkim okresie czasu, przy czym im wyższa jest temperatura, tym większa jest zawartość β -pinenu, pod warunkiem, że proces prowadzi się tak, że nie dopuszcza się do powstawania nadmiernych ilości produktów ubocznych. Z otrzymanego produktu izomeryzacji, zawierającego 3–10% β -pinenu, 87–97% α -pinenu i 0–3% pokrewnych produktów ubocznych, β -pinen odzyskuje się bez trudności.

Reakcja izomeryzacji α -pinenu do β -pinenu prowadzona sposobem według wynalazku przebiega według schematu podanego na rysunku.

Uboycznymi produktami izomeryzacji są limonen, δ -pinen i kamfen, a dalszymi produktami otrzymanymi wskutek dysproporcjonowania limonenu są: β -cyment, karwomenten i paramentan. Powstawanie tych produktów wpływa rozkładowo na pinen i jest wskutek tego niepożądane. W przypadku obecności wodoru może też powstawać pinan.

Izomeryzację α -pinenu do β -pinenu sposobem

według wynalazku można prowadzić za pomocą urządzeń przedstawionych schematycznie na rysunku.

Urządzenie przedstawione na fig. 1 stanowi zwykłą ekranującą bombę z nierdzewnej stali austenitycznej. Naczynie 11 ma postać rury o długości 10 cm i średnicy 19 mm, nagwintowanej z obu końców i zamkniętej za pomocą ołowianych uszczeltek 13 i zakrętek 12. Na górnej zakrętce 12 znajduje się pręt 14, połączony z nie uwidocznionym na rysunku mieszałem, służącym do mieszania zawartości naczynia 11. Naczynie 11 jest korzystnie zanurzone w kąpeli olejowej, w celu regulowania temperatury reakcji. Po odkręceniu górnej zakrętki 12 do naczynia 11 wprowadza się α -pinen i katalizator, zamyka naczynie i prowadzi reakcję przez żądany okres czasu w odpowiedniej temperaturze.

Fig. 2 przedstawia schemat urządzenia do prowadzenia procesu izomeryzacji pod ciśnieniem atmosferycznym, w naczyniach szklanych. Do ogrzewanych z zewnątrz kolb 16 i 26 wlewa się α -pinen do poziomu oznaczonego liniami 17 i 27. Do naczynia 26 wprowadza się również katalizator. Naczynie 16 jest za pomocą rurki 18 połączone z kolumną 19 do destylacji frakcjonowanej. Kolumna 19 jest wypełniona pierścieniami z nierdzewnej stali o średnicy około 6 mm i za pomocą przewodu 21 połączona z chłodnicą 22 chłodzoną wodą i połączoną z atmosferą za pomocą przewodu odpowietrzającego 20.

Kondensat odpływa z chłodnicy 22 przewodem 23, przy czym część kondensatu zawraca się przewodem 24 do kolumny 19, a reszta spływa rurką 25 do naczynia 26. Zawartość naczynia 26 utrzymuje się w stanie wrzenia, przy czym para przedostaje się rurką 28 do chłodnicy 29a i skroplona przepływa do naczynia 16 rurką 31. Podczas tego obiegu, w naczyniu 26 wytwarza się β -pinen, który zostaje przedestylowany do naczynia 16, a odzyskany α -pinen, rektyfikowany w kolumnie 19, wraca do tej kolumny i do naczynia 26. β -pinen o wyższej temperaturze wrzenia gromadzi się stopniowo w naczyniach 16 i 26.

Fig. 3 przedstawia schemat urządzenia do prowadzenia izomeryzacji w sposób ciągły. Urządzenie to jest wykonane z nierdzewnej stali austenitycznej. Ciekły α -pinen wprowadza się przez rurkę 32 za pomocą pompy 33, a następnie przez rurkę 34 podaje do podgrzewacza 35 i do komory katalitycznej 36. Podgrzewacz i komora katalityczna są całkowicie zanurzone w kąpeli ze stopionej soli o regulowanej temperaturze w naczyniu 37. Jeżeli izomeryzację prowadzi się w fazie ciekłej, to stosuje się kontrolny zawór zwrotny 39, który pozwala na utrzymanie fazy ciekłej w podgrzewaczu, komorze katalitycznej i wylotowym przewodzie 38.

Zawór ten pozostawia się otwarty w przypadku prowadzenia izomeryzacji w fazie parowej. W obu przypadkach izomeryzowany produkt przepływa przez zawór i przewodem 41 do chłodnicy 42, z której odpływa przez wylot 43. Produkt ten poddaje się następnie frakcjonowaniu w celu rozdzielenia α -pinenu i β -pinenu, przy czym α -pinen zawraca się ewentualnie do obiegu przez przewód 32.

Fig. 4 przedstawia schemat urządzenia do prowadzenia procesu izomeryzacji w skali półtechnicznej

wodą lub wodorotlenkiem sodowym w celu usunięcia ewentualnej kwasowości.

Kataliza prowadzona przy stosowaniu sposobu według wynalazku obejmuje etap odprotonowania i protonowania. Odpowiednimi katalizatorami są metale VIII grupy okresowego układu pierwiastków o liczbie atomowej 28–78 włącznie, takie jak nikiel, ruten, rod, pallad, osm, iryd i platyna, metale alkaliczne, zwłaszcza sód, siarka i jod oraz chlorek palladu i tlenek platyny. Szczególnie korzystnie stosuje się pallad, zwłaszcza na obojętnym nośniku, takim jak węgiel drzewny, tlenek glinowy, węglan wapnia, azbest, dolomit, dwutlenek toru i tym podobne.

Korzystnie stosuje się 0,5–3,6% wagowych palladu na tlenku glinowym w postaci tabletek, na przykład tabletek o kształcie cylindrycznym o średnicy około 3 mm i wysokości około 3 mm. W przypadku stosowania katalizatora sproszkowanego korzystnie jest stosować większe stężenie palladu w stosunku do nośnika, a mianowicie 0,1–5% wagowych palladu w stosunku do całkowitej masy kompozycji katalitycznej.

Warunkiem koniecznym do uniknięcia procesów rozkładu podczas izomeryzacji α -pinenu do β -pinenu jest utrzymywanie katalizatora i jego ewentualnego nośnika w stanie niekwasowym. Odpowiednim nośnikiem jest na przykład czysty tlenek glinowy, otrzymywany z wodorotlenku glinowego lub izopropylanu glinowego, podczas gdy żel krzemionkowy, a także glinki, tlenek krzemowo-glinowy i inne znane katalizatory stosowane przy krakowaniu ropy naftowej, reagujące kwasowo na obojętny czerwony wskaźnik Hammetta nie nadają się.

W tych przypadkach, gdy nie można określić kwasowości wartością pH lub innym sposobem, szczególne zastosowanie ma metoda Benesiego. Według Benesiego aktywność przy krakowaniu osiąga się przy wartości H_0 mniejszej niż +1,5 i takiej wartości należy unikać w przypadku katalizatora i jego nośnika stosowanego w procesie prowadzonym sposobem według wynalazku.

Kwasowość katalizatora lub jego nośnika wywiera bardzo niekorzystny wpływ. Stwierdzono na przykład, że kwas octowy czyni nieaktywnym zasadniczo aktywny i skuteczny jako katalizator pallad osadzony na węglu. Kwasowe katalizatory krakingowe, takie jak tlenek krzemowo-glinowy, tlenek wolframowo-glinowy lub tlenek molibdeno-glinowy, stosowane oddzielnie lub jako nośniki zasadniczo aktywnych katalizatorów, powodują wytworzenie tylko produktów ubocznych.

Stosowane jako katalizatory metale pierwiastkowe grupy VIII oraz chlorek palladu i tlenek platyny, stosowane w procesie prowadzonym sposobem według wynalazku, aktywuje się korzystnie wodorem cząstkowym, na przykład przepuszczając przez nie w ciągu od kilku minut do 1 godziny gazowy wodór w temperaturze od pokojowej do około 180°C. Po zaabsorbowaniu wodoru, metal staje się natychmiast bardzo aktywny, przy czym w przypadku słabnięcia aktywności katalizatora, można go reaktywować przepuszczając przezeń gazowy wodór cząsteczkowy, oddzielnie lub w połączeniu z parami pinenu.

Podobnego aktywowania nie wymagają sód, siarka, jod i III-rzęd. butanolan potasowy. Substancje te, podobnie jak katalizatory grupy VIII, są zdolne do absorbowania wodoru z pinenu w sposób przejściowy, powodując śladową obecność HI, NaH i H₂S jako efemerycznego produktu pośredniego reakcji. Aktywowanie metali grupy VIII wodorem wywołuje oczywiście wytworzenie się niewielkiej i dlatego dopuszczalnej ilości pinanu w produkcie izomeryzacji.

Katalizator stosuje się korzystnie w stałym złożu kontaktowym, przy czym można go również stosować w postaci zawieszanej w mieszaninie reakcyjnej, na przykład w fazie ciekłej. Obecność nieszkodliwych rozpuszczalników nie szkodzi procesowi katalizy i jest nawet korzystna w pewnych przypadkach, powodując obniżenie temperatury wrzenia produktu izomeryzacji przy jego destylacji frakcyjnej prowadzącej do odzyskania α - i β -pinenu, na przykład drogą wytworzenia azeotropów z którymiś z izomerów. Ze względu jednak na to, że zastosowanie takich substancji azeotropujących komplikuje wyosobnianie produktów, korzystnie jest unikać obecności obcych rozpuszczalników zarówno podczas katalizy jak i podczas wyosobniania.

W procesie prowadzonym sposobem według wynalazku, bardzo ważnym elementem jest zachowanie optycznej aktywności wprowadzanego pinenu. Stosując zatem lewoskrętny α -pinen z wybranej terpentyny żywicznej lub siarczanowej, otrzymuje się lewoskrętny β -pinen i odzyskuje się nieprzereagowany lewoskrętny α -pinen bez znaczącego wzrostu ilości izomerów prawoskrętnych. Natomiast stosując α -pinen z terpentyny meksykańskiej, bogatej w prawoskrętny izomer — α -pinenu, otrzymuje się prawoskrętny β -pinen i zawarty w produkcie izomeryzacji nie przereagowany prawoskrętny α -pinen, unikając niepożądanego dalszego przegrupowania w odpowiednie izomery lewoskrętne.

W reakcji katalizy prowadzonej sposobem według wynalazku w temperaturze pokojowej, stan równowagi pomiędzy α - i β -pinenem ustala się gdy mieszanina zawiera około 3% wagowych β -pinenu; w temperaturze 150°C wartość ta wynosi około 4%, a w temperaturze 220°C — około 5,5–7% wagowych β -pinenu. Korzystnie stosuje się temperaturę 150–225°C, w której uzyskuje się produkt o większej zawartości β -pinenu. W wyższej temperaturze, przy dłuższym stykaniu się katalizatora z pinenem, na przykład w ciągu 1 minuty lub dłużej, tworzą się szybko uboczne produkty izomeryzacji termicznej i rozkładu. Jednakże ze względu na to, że przekształcenie α -pinenu w β -pinen, nawet zbliżone do stanu równowagi, przy zastosowaniu aktywnego katalizatora, takiego jak pierwiastkowy pallad, osiąga się w ciągu zaledwie dziesiątych części sekundy, przeto można korzystnie stosować temperaturę nawet około 300°C, prowadząc proces na przykład w fazie parowej.

W procesie przepływowym przeciętny czas zetknięcia oblicza się jako iloraz pojemności reakcyjnej strefy katalitycznej przez objętość wprowadzanego do tej strefy pinenu na jednostkę czasu dostosowaną do przeciętnej temperatury i ciśnienia w strefie katalitycznej. Na ogół stosuje się czas zet-

knięcia od kilku dziesiątych sekundy do wielu godzin. W przypadku stosowania fazy parowej i maksymalnego wykorzystania danej ilości katalizatora, korzystny czas zetknięcia wynosi 0,1–1 sekundy, natomiast dla fazy ciekłej, korzystny czas zetknięcia wynosi 0,5–2 minut. Praktycznie, czas zetknięcia nie powinien być krótszy niż 0,05 sekundy.

Aby uniknąć tworzenia się produktów ubocznych, przy prowadzeniu procesu w temperaturze 225°C należy unikać czasu zetknięcia dłuższego niż 60 sekund. W celu ułatwienia oddzielenia β -pinenu od α -pinenu, pożądane jest oczywiście wytworzenie produktu izomeryzacji jak najbogatszego w β -pinen, a równocześnie nie zawierającego znaczniejszej ilości produktów ubocznych, oraz wprowadzanie do strefy katalitycznej odzyskanego α -pinenu o jak najmniejszej zawartości β -pinenu.

Najpraktyczniejszym sposobem wyosabniania produktu jest destylacja frakcyjna, prowadzona w temperaturze do około 200°C, a korzystnie w temperaturze około 125°C. Inne znane sposoby, które mogą być stosowane do rozdzielania α -pinenu od β -pinenu, oparte są na zasadzie różnic w fizycznych i/albo chemicznych właściwości obu substancji. Sposobami tymi są termodyfuzja, dyfuzja gazowa, chromatografia w fazie parowej z zastosowaniem zasad, takich jak żywice poliestrowe, żywice poliamidowe lub żywcowate produkty kondensacji tlenku alkilenu, chromatografia w fazie ciekłej, na przykład z zastosowaniem ropy naftowej o wysokiej temperaturze wrzenia, wchłanianie na glinie, selektywna krystalizacja oddzielająca α -pinen o niższej temperaturze topnienia, strefowe topnienie zamrożonego produktu izomeryzacji, ekstrakcja cieczą z zastosowaniem niższego alkanolu, takiego jak etanol lub metanol, bądź selektywna reakcja jednego z pinenów, na przykład reakcja β -pinenu z formaldehydem w temperaturze 150–175°C, w wyniku której tworzy się nopol, w której nie bierze udziału α -pinen.

Poniższe przykłady, nie ograniczające zakresu wynalazku, objaśniają sposób wytwarzania produktu izomeryzacji bogatego w β -pinen, który daje się ekonomicznie oddzielić od nieprzereagowanego α -pinenu. Z przykładów tych wynika w oczywisty sposób, jak ważne jest hamowanie tworzenia się pokrewnych produktów izomeryzacji, takich jak mentadieny, głównie limonen, kamfen, cymen i alloocymen, których temperatura wrzenia jest wyższa od temperatury wrzenia β -pinenu i których oddzielenie od głównego produktu w związku z tym nastręcza spore trudności.

W przykładach stosuje się α -pinen pochodzący z terpentyny siarczanowej, przy czym gatunek techniczny zawiera w stosunku wagowym 98% α -pinenu i około 2% kamfenu, zaś gatunek zawierający poniżej 1% domieszek uważa się za dostatecznie czysty dla wszelkich praktycznych celów. We wszystkich przypadkach, analizę ilościową surowca i produktu prowadzi się drogą chromatografii w fazie parowej z zastosowaniem zasady Carbowax 20M, będącej produktem kondensacji tlenku etylenu o przeciętnym ciężarze cząsteczkowym około 20000. W przykładach wartości procentowe podane są w skali wagowej, o ile nie zaznaczono inaczej.

Identyfikacje β -pinenu prowadzi się metodą spektrofotometryczną w podczerwieni lub krakowanie do mircenu.

Przykład I. Do rurki aparatu przedstawionego na fig.1, wprowadza się w każdej próbie po 6 g α -pinenu i 0,1 g katalizatora, po czym zamyka aparat szczelnie i zanurza w kąpeli olejowej, mieszając zawartość w ciągu określonego czasu. Po szczególne procesy prowadzi się jak następuje.

Stosując techniczny α -pinen i jako katalizator pierwiastkową siarkę i prowadząc proces w ciągu 5 minut w temperaturze 235°C, otrzymuje się produkt izomeryzacji zawierający 4,4% β -pinenu, 1,25% limonenu, 2% kamfenu pochodzącego z surowca, zaś resztę stanowi α -pinen.

Stosując czysty α -pinen i jako katalizator krystaliczny jod i prowadząc proces w ciągu 5 minut w temperaturze 240°C otrzymuje się produkt izomeryzacji zawierający 4,5% β -pinenu, 1,1% kamfenu i pinanu zaś resztę stanowi α -pinen.

Stosując czysty α -pinen i jako katalizator metaliczny sód i prowadząc proces w ciągu 4 godzin w temperaturze 200°C otrzymuje się produkt izomeryzacji zawierający 4,5% β -pinenu, 3% limonenu, a resztę stanowi α -pinen.

Stosując techniczny α -pinen i jako katalizator nikiel Raneya aktywowany gazowym wodorem w ciągu około 1 godziny w temperaturze około 100°C i prowadząc proces w ciągu 15 minut w temperaturze 200°C, otrzymuje się produkt izomeryzacji zawierający 4,7% β -pinenu, 4,2% kamfenu i pinanu (z czego 2% kamfenu znajdowało się w surowcu) zaś resztę stanowi α -pinen. Postępując podobnie, lecz stosując jako katalizator nikiel Ruferta, w ciągu 26 godzin otrzymuje się produkt o zawartości β -pinenu około 4,5%.

Stosując czysty α -pinen i jako katalizator Pd Cl₂ i prowadząc proces w ciągu 6 godzin w temperaturze 200°C, otrzymuje się produkt izomeryzacji zawierający 2% β -pinenu, 1,3% kamfenu i pinanu zaś resztę stanowi α -pinen.

Podobne próby z osadzonym na nośniku i aktywowanym za pomocą wodoru metalicznym sodem, metaliczną platyną i metalicznym rutenem, wykazały ich katalityczną aktywność. Najaktywniejszym katalizatorem, aktywniejszym nawet od miążkiego palladu, nieosadzonego na nośniku jest 0,5–5% metaliczny pallad osadzony na tlenku glinowym, węglu, dolomicie, azbeście lub węglanie wapnia.

Przykład II. Proces prowadzi się w aparacie przedstawionym na fig. 3, stosując jako katalizator 0,5% pallad na tlenku glinowym w postaci cylindrycznych tabletek o średnicy 3,2 mm i wysokości 3,2 mm. Temperatura procesu wynosi 200°C i utrzymuje się ją za pomocą kąpeli solnej. Pojemność komory katalitycznej wynosi 29 ml w temperaturze pokojowej i pod ciśnieniem atmosferycznym, a prędkość wprowadzania technicznego α -pinenu wynosi 32 ml/min. W komorze utrzymuje się ciśnienie wystarczające do utrzymania fazy ciekłej w reaktorze, przy czym ciśnienie pompy wynosi 5,6–9,8 kG/cm².

Katalizator aktywuje się przed użyciem przepuszczając w ciągu około 1 godziny przez aparat gazowy wodór pod ciśnieniem atmosferycznym, przy

czym temperaturę zwiększa się od temperatury pokojowej do około 180°C. Otrzymany produkt izomeryzacji zawiera 5% β -pinenu, 2% kamfenu pochodzącego z surowca i 93% α -pinenu.

Postępując w sposób analogiczny, lecz prowadząc proces w temperaturze 222°C i stosując fazę parową oraz wprowadzając ciekły techniczny α -pinen z prędkością 16 ml/min., otrzymuje się produkt izomeryzacji zawierający 5,5% β -pinenu, 2% kamfenu i resztę α -pinenu. Przeciętny czas zetknięcia w strefie reakcji wynosi 0,43 sekundy.

Przykład III. Proces prowadzi się w aparacie przedstawionym na fig. 2, a jako katalizator stosuje 5% metaliczny pallad na sproszkowanym roślinnym węglu drzewnym. Do naczynia 26 wprowadza się 3 g katalizatora i 100 ml czystego α -pinenu, a do naczynia 16 wprowadza 900 ml czystego α -pinenu. Z naczynia 26 destylat zawierający produkt izomeryzacji odprowadza się w sposób ciągły do destylacyjnego naczynia 16, po czym proces przebiega jak podano przy opisie fig. 2. W obu naczyniach utrzymuje się zasadniczo stały poziom substancji regulując prędkość ich wrzenia za pomocą ogrzewania zewnętrznego. Zewnętrzny stopień deflegmacji w kolumnie rektyfikacyjnej utrzymuje się w ciągu pierwszych 23 godzin w wysokości 11:1, a w ciągu ostatnich 117 godzin w wysokości 5:1.

Katalizator aktywuje się przed użyciem przepuszczając przezeń w ciągu 0,5 godziny w temperaturze 110-115°C pod ciśnieniem atmosferycznym gazowy wodór. Po zakończeniu 145-godzinnego procesu analiza produktu izomeryzacji w naczyniu 16 wykazuje obecność 52% α -pinenu, 41,5% β -pinenu, 1,6% pinanu i kamfenu, 3,2% limonenu i 1,6% paracyмену. Temperatura u szczytu kolumny destylacyjnej wynosi 152-155°C; taką samą temperaturę utrzymuje się w reaktorze izomeryzacji katalitycznej.

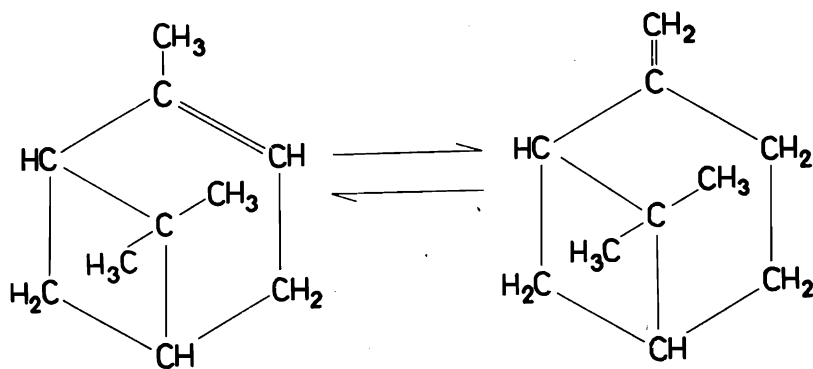
Przykład IV. Proces prowadzi się tak jak podano przy opisie fig. 4, przy czym produkt izomeryzacji zbiera się w naczyniu 45. Początkowa ilość surowca wprowadzanego do naczynia 45 wynosi 226,5 kg, a analiza wykazuje 9,7% β -pinenu, 1,6% pinanu, 4,2% kamfenu i resztę α -pinenu. Jako katalizator stosuje się 0,5% metalicznego palladu na tabletkach tlenku glinowego o wymiarach 3,2 x 3,2 mm. Tabletki te aktywuje się uprzednio gazowym wodorem w ciągu około 1 godziny w temperaturze około 180°C i pod ciśnieniem atmosferycznym. Około 5,5% α -pinenu ulega przekształceniu w β -pinen. Proces prowadzi się w fazie parowej, a przeciętny czas zetknięcia wynosi około 0,9 sekundy. Destylat za-

wierający α -pinen przepływa przez złożę katalityczne z prędkością około 11,3 kg/godz.

Przykład V. Do kolby wprowadza się 27,2 g czystego α -pinenu i 19,2 g III-rzęd. butanolanu potasowego (ilości równomolowe), po czym rozcieńcza mieszaninę do objętości 200 ml dwumetylosulfotlenkiem i w ciągu 6 godzin utrzymuje temperaturę 65-70°C. Analiza produktu izomeryzacji wykazuje obecność 3,2% β -pinenu zaś resztę stanowi α -pinen. Nie stwierdza się obecności żadnych innych produktów izomeryzacji i dysproporcjonowania. Podobną aktywność katalityczną uzyskuje się stosując alkanolany metali alkalicznych zawierające 3-6 atomów węgla, takie jak izopropanolan potasowy lub sodowy i III-rzęd. pentanolan potasowy.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób izomeryzacji α -pinenu do β -pinenu, **znamienny tym**, że α -pinen kontaktuje się z katalizatorem nadającym się do uwodorniania olefinowych wiązań podwójnych, w środowisku obojętnym lub zasadowym w temperaturze 20-300°C, korzystnie 150-225°C, w czasie od 0,05 sekundy do 26 godzin, a uzyskany produkt rozdziela się na frakcję bogatą w β -pinen i frakcję α -pinenową, przy czym jako produkt wyjściowy stosuje się α -pinen zawierający β -pinen w ilości mniejszej od ilości odpowiadającej stanowi równowagi w temperaturze zetknięcia z katalizatorem.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się aktywowane wodorem metale VIII grupy okresowego układu pierwiastków o liczbie atomowej 28-78 włącznie, takie jak pallad, platyna, nikiel, ruten lub rod, metale alkaliczne lub ich alkanolany, siarkę, jod albo tlenek platyny.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym** że stosuje się katalizator osadzony na obojętnym nośniku, takim jak tlenek glinowy.
4. Sposób według zastrz. 1-3, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się rozdrobniony pallad na tlenku glinowym w ilości 0,1-5% wagowych w stosunku do ilości katalizatora wraz z nośnikiem.
5. Sposób według zastrz. 1-4, **znamienny tym**, że po oddzieleniu z uzyskanego produktu frakcji bogatej w β -pinen, co najmniej część frakcji α -pinenowej zawraca się do reakcji izomeryzacji.
6. Sposób według zastrz. 1-5, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator zawierający jako metal alkaliczny sód, a jako alkanolan metalu alkalicznego III-rzęd. butanolan potasowy.



Schemat

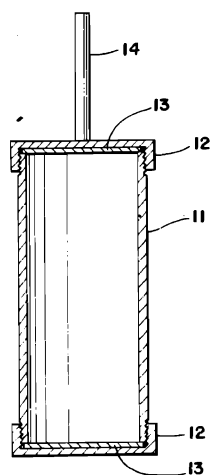


Fig. 1

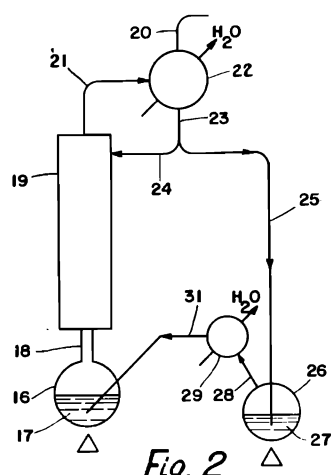


Fig. 2

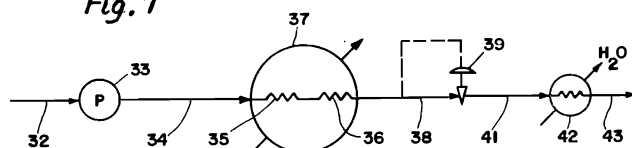


Fig. 3

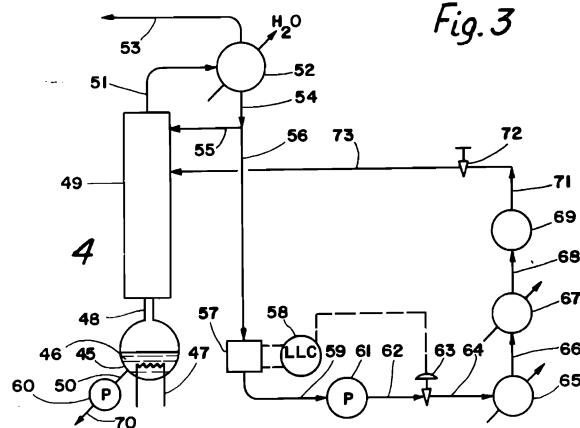


Fig. 4

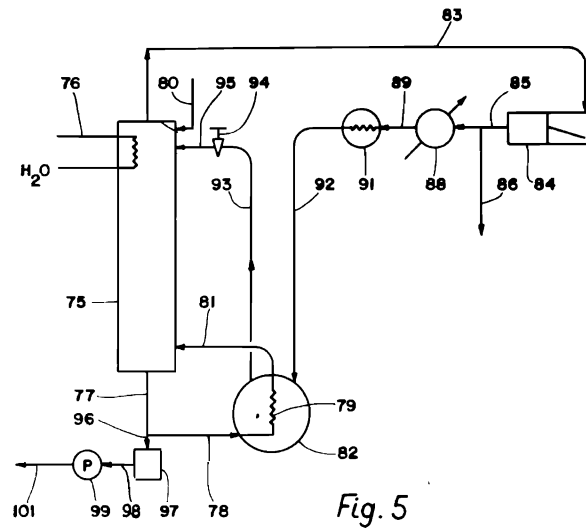


Fig. 5

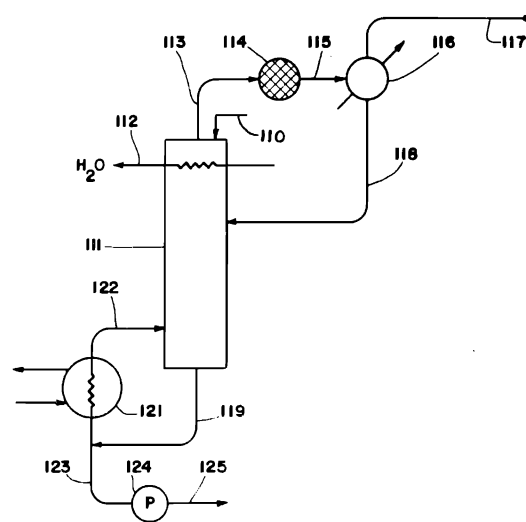


Fig. 6