

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 245903 B1

(12) Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **441997**

(22) Data zgłoszenia: **2022.08.11**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.02.12 BUP 07/2024**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.10.28 WUP 44/2024**

(51) MKP:

C07C 5/22 (2006.01)

B01J 29/06 (2006.01)

C07C 13/23 (2006.01)

C07C 11/12 (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
ANNA FAJDEK-BIEDA, Gorzów Wielkopolski, PL
ALEKSANDRA RADOMSKA-ZALAS,
Gorzów Wielkopolski, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Monika Wielecka, Szczecin, PL

(54) Tytuł:

Sposób izomeryzacji geraniolu w fazie ciekłej

PL 245903 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób izomeryzacji geraniolu w fazie ciekłej, w obecności montmorylonit jako katalizatora. W wyniku zastosowania tego typu minerału jako główne produkty procesu izomeryzacji geraniolu otrzymuje się beta-mircen i D-limonen.

Beta-mircen wykazuje właściwości uspokajające, redukujące stany zapalne, przeciwbólowe, wspomagające sen a także zwiotczające mięśnie. W badaniu, które przeprowadzono na myszach wykazano, że mircen podawany w wysokich dawkach (100–200 mg/kg masy ciała) posiada właściwości zwiotczające mięśnie, a w połączeniu z barbituranami wydłuża czas snu. Właściwości przeciwzapalne mircenu wykazano w badaniu na komórkach ludzkich chondrocytów. Badacze wnioskuje, że może on skutecznie zatrzymywać lub spowalniać niszczenie chrząstki oraz rozwój choroby zwyrodnienia stawów. W badaniu na komórkach ludzkiego raka piersi wykazano, że mircen może promować aktywność przeciwprzerzutową. Spośród trzech przebadanych terpenów, beta-mircen, 3-karen i d-limonen, pierwszy z nich wykazał się najwyższą skutecznością. Dodatkowo związki aromatyczne – w tym także mircen – stosowane są na szeroką skalę w przemyśle kosmetycznym.

D-limonen posiada właściwości przeciwzapalne, przeciwutleniające, przeciwnowotworowe oraz anty stresowe. Ponadto D-limonen jest stosowany klinicznie do rozpuszczania kamieni żółciowych, łagodzenia zgagi i refluksu oraz wspomagania perystaltyki jelit. Dodatkowo przeprowadzone badania wykazały, iż osoby, które spożywały skórki pomarańczy, będące głównym źródłem d-limonenu z pożywienia, cechowały się niższym ryzykiem zachorowalności na raka skóry. Dalsze badania wykazały, że D-limonen podawany równolegle z doksorubicyną (lek o działaniu przeciwnowotworowym – antybiotyk antracyklinowy o działaniu cytostatycznym) redukuje skutki uboczne tego leku. Terpen ten wykorzystuje się w aromaterapii jako środek uspokajający, przeciwlękowy, przeciwstresowy i normalizujący układ nerwowy. D-limonen zmniejsza stłuszczenie wątroby, obniża ilość cholesterolu LDL, zwiększa poziom cholesterolu HDL, a także redukuje stężenie glukozy we krwi na czczo. Dodatkowo d-limonen hamuje rozwój bakterii, grzybów oraz części pasożytów, może łagodzić astmę oraz alergie. D-limonen poza wykorzystaniem terapeutycznym, znajduje zastosowanie w przemyśle żywieniowym nadając produktom cytrusowy smak, w kosmetologii, środkach czystości, botanice oraz jako rozpuszczalnik. D-limonen stosowany jest również jako rozpuszczalnik, do odłuszczenia metali, czyszczenia elektroniki oraz urządzeń drukarskich. W naturalnym środowisku limonen zapewnia roślinie ochronę, silny aromat tego terpenu skutecznie odstrasza pasożyty i insekty. Właściwości te wykorzystuje się w botanice – wyekstrahowana substancja stosowana jest jako środek owadobójczy oraz odstraszający owady.

Montmorylonit to minerał z gromady krzemianów, zaliczany do minerałów ilastych (grupa smektytów). Jest uwodnionym glinokrzemianem o następującej wzorcowej formule: $(\text{Na}, \text{Ca})_{0,3}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$. Tworzy bardzo drobne, łuskowate kryształy o średnicy nie przekraczającej 1 mikrometra. Zbudowany jest z trzech pakietów T-O-T charakterystycznych dla krzemianów o strukturze 2:1. Warstwa tetraedryczna (T) jest zbudowana z atomów krzemu, natomiast oktaedryczna (O) zawiera atomy glinu. Tetraedry mogą posiadać zamiast atomów krzemu również i atomy glinu, a oktaedry, krzem, glin, magnez czy żelazo. Pomiędzy pakietami znajduje się warstwa jonów wymiennych gdzie mogą znajdować się kationy: Na^+ , Ca^{2+} , Li^+ , Mg^{2+} oraz Al^{3+} . Stanowi ważny surowiec przemysłu ceramicznego, gumowego, papierniczego, farmaceutycznego, chemicznego, metalurgicznego i spożywczego. Jest składnikiem nawozów mineralnych oraz płuczki wiertniczej. Montmorylonitu używa się także przy rekultywacji terenów skażonych metalami ciężkimi.

W. Yu ze współpracownikami (Chinese Chemical Letters vol. 13, no. 6, 495–496, 2002) opisał izomeryzację geraniolu katalizowaną przez $\text{FeCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. 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 4h. W opisie patentowym US7126033 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 6 h w celu otrzymania roztworu kwasu oksodinitrateno-wolframowego, 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-hydroksychinolina w metanolu były w sposób ciągły podawane do reaktora. Prowadzono również badania z czystym geranielem (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% izonerolu. 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 mieszałko magnetyczne. Izomeryzacja była prowadzona bez udziału rozpuszczalnika, przy stosunkach wagowych katalizator/geraniol od 0,0075 do 0,053 g/g (od 0,75% wag. do 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.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), thunbergol (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 haloizyt 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 ciśnie-

niem 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 haloizyt 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. W polskim zgłoszeniu patentowym P.434907 opisano izomeryzację geraniolu z zastosowaniem haloizytu modyfikowanego przez przemycanie 0,1 M roztworem kwasu siarkowego (VI). Izomeryzację geraniolu prowadzono w fazie ciekłej, a jako katalizator zastosowano zmielony do postaci proszku i odsiany na sicie 0,25 mm haloizyt w ilości 1–10% wag. w mieszaninie reakcyjnej. Proces izomeryzacji geraniolu prowadzono w temperaturze 80–150°C, w czasie od 15 minut do 24 godzin, w atmosferze powietrza, pod ciśnieniem atmosferycznym i stosując intensywność mieszania 500 obr./min. 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%. Do reaktora wprowadzano w pierwszej kolejności geraniol, a później katalizator. W reakcji jako produkty główne powstawały: izocembrol (selektywność sięgająca 44% mol) oraz tunbergol (selektywność do 53% mol). W polskim zgłoszeniu patentowym P 436839 opisano izomeryzację geraniolu na alunie glinowo-potasowym, który miał następujący skład: SO_3 15,25%, K_2O 9,25%, Al_2O_3 2,83%. Izomeryzację geraniolu prowadzono w fazie ciekłej, a jako katalizator zastosowano zmielony do postaci proszku i odsiany na sicie 0,25 mm alun w ilości 1–10% wag. w mieszaninie reakcyjnej. Proces izomeryzacji geraniolu prowadzono w temperaturze 80–150°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: izocembrol (selektywność sięgająca 44% mol) i tunbegol (selektywność do 53% mol). W polskim zgłoszeniu patentowym P.438254 opisano izomeryzację geraniolu z zastosowaniem diatomitu. Izomeryzację geraniolu prowadzono w fazie ciekłej, a jako katalizator zastosowano zmielony do postaci proszku i odsiany na sicie 0,25 mm diatomit w ilości 1–10% wag. w mieszaninie reakcyjnej. Proces izomeryzacji geraniolu prowadzono w temperaturze 80–150°C, w czasie od 15 minut do 24 godzin, w atmosferze powietrza, pod ciśnieniem atmosferycznym i stosując intensywność mieszania 500 obr./min. Zastosowany diatomit miał następujący skład: O 53,07%, Si 45,77%, Al 1,16%.

Do reaktora wprowadzano w pierwszej kolejności geraniol, a później katalizator. W reakcji jako produkt główny powstawał beta-pinen (selektywność 63% mol).

Problem techniczny, który istniał w znanych rozwiązaniach to niemożność otrzymywania, w znaczących ilościach, jako produktów, produktów małowcząsteczkowych, takich jak: D-limonen i beta-mircen. W znanych sposobach produkty te nie tworzyły się w znaczących ilościach, gdyż ulegały szybko dalszym przemianom.

Sposób izomeryzacji geraniolu w fazie ciekłej, według wynalazku, w obecności montmorylonitu jako katalizatora w ilości od 1 do 10% wagowych, w czasie od 15 minut do 24 godzin, w atmosferze powietrza i pod ciśnieniem atmosferycznym, charakteryzuje się tym, że przed dodaniem do geraniolu montmorylonitu przemycza się 0,01 M HCl, przez czas 4 godzin, w temperaturze 80°C i przy szybkości mieszania 500 obr./min. Później katalizator odsącza się i przemycza na filtrze wodą destylowaną oraz suszy w temperaturze 100°C przez 24 godziny. Dopiero po suszeniu stosuje się katalizator w procesie izomeryzacji, zaś izomeryzację prowadzi się w temperaturze 80–150°C. W sposobie stosuje się montmorylonit o składzie wagowym: Si 20,75%, Al 2,85%, Fe 2,82%, K 2,46%, P 0,15%, Ti 0,54%, Ca 0,27%, Cl 0,15%. Proces izomeryzacji geraniolu prowadzi się stosując intensywność mieszania 500 obr./min. Do reaktora szklanego wprowadza się w pierwszej kolejności geraniol, a później katalizator.

Niespodziewanie okazało się, że montmorylonitu, przemyty 0,01 M roztworem HCl, jest aktywnym katalizatorem w procesie przemiany geraniolu do beta-mircenu i D-limonenu. Zastosowanie montmorylonitu przemywanego 0,01 M roztworem HCl w roli katalizatora zahamowało reakcje uboczne. Wynalazek pozwala otrzymać D-limonen i beta-mircen- związki zapachowe z wysokimi selektywnościami: D-limonen z selektywnością około 66% mol, a beta-mircen z selektywnością około 8% mol, przy konwersji geraniolu sięgającej 100% mol dla czasów reakcji wynoszących 2 h i więcej oraz temperatur od 80°C.

Zaletą zastosowanego sposobu izomeryzacji jest to, że można stosować 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. Dzięki zastosowaniu opisywanego katalizatora w badanym procesie otrzymano bardzo cenne produkty dla przemysłu kosmetycznego, medycznego oraz do syntez w przemyśle organicznym.

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 (montmorylonitu, przemywanego 0,01 M HCl). 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 GCMS-QP2020 NX wyposażony w detektor FID oraz kolumnę RTX-5 (30 m x 0.32 mm x 0.25 um). 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 zewnętrznej. W badanych warunkach uzyskano następującą wartość selektywności głównych produktów: beta-mircen 4% oraz D-limonen 15%. Konwersja geraniolu wyniosła 32% 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 (montmorylonitu, przemywanego 0,01 M HCl). Reaktor umieszczano w łapie, a następnie zanurzano w łaźni olejowej i włączano mieszanie. Proces izomeryzacji geraniolu badano w temperaturze 150°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 GCMS-QP2020 NX wyposażony w detektor FID oraz kolumnę RTX-5 (30m x 0.32mm x 0.25um). 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 wartość selektywności głównych produktów: beta-mircen 8% oraz D-limonen 38%. Konwersja geraniolu wyniosła 91% 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 (montmorylonitu, przemywanego 0,01 M HCl). 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 GCMS-QP2020 NX wyposażony w detektor FID oraz kolumnę RTX-5 (30 m x 0.32 mm x 0.25 um). 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 pore-

akcyjnych zastosowano metodę normalizacji wewnętrznej. W badanych warunkach uzyskano następującą wartość selektywności głównych produktów: beta-mircen 3% oraz D-limonen 3%. Konwersja geraniolu wyniosła 38% 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 0,33 g katalizatora (montmorylonitu, przemianowanego 0,01 M HCl). 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 GCMS-QP2020 NX 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 następującą wartość selektywności głównych produktów: beta-mircen 8% oraz D-limonen 66%. Konwersja geraniolu wyniosła 100% mol.

Przykład 5

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 0,33 g katalizatora (montmorylonitu, przemianowanego 0,01 M HCl). 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 15 minut. Po zakończonej syntezie roztwór poreakcyjny oddzielano od katalizatora przez odwirowanie. Analizę ilościową wykonano metodą chromatografii gazowej, do analiz zastosowano chromatograf gazowy GCMS-QP2020 NX 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 następującą wartość selektywności głównych produktów: beta-mircen 1% oraz D-limonen 6%. Konwersja geraniolu wyniosła 22% mol.

Przykład 6

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 0,33 g katalizatora (montmorylonitu, przemianowanego 0,01 M HCl). 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 24 h. Po zakończonej syntezie roztwór poreakcyjny oddzielano od katalizatora przez odwirowanie. Analizę ilościową wykonano metodą chromatografii gazowej, do analiz zastosowano chromatograf gazowy GCMS-QP2020 NX 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 następującą wartość selektywności głównych produktów: beta-mircen 2% oraz D-limonen 16%. Konwersja geraniolu wyniosła 100% mol.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób izomeryzacji geraniolu w fazie ciekłej, w obecności montmorylonitu jako katalizatora w ilości od 1 do 10% wagowych, w czasie od 15 minut do 24 godzin, w atmosferze powietrza i pod ciśnieniem atmosferycznym, **znamienny tym**, że przed dodaniem do geraniolu montmorylonitu przemianowanego 0,01 M HCl, przez czas 4 godzin, w temperaturze 80°C i przy szyb-

kości mieszania 500 obr./min., później katalizatora odsącza się i przemywa na filtrze wodą destylowaną oraz suszy w temperaturze 100°C przez 24 godziny, zaś izomeryzację prowadzi się w temperaturze 80–150°C.

2. Sposób izomeryzacji geraniolu w fazie ciekłej według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się montmorylonit o składzie wagowym: Si 20,75%, Al 2,85%, Fe 2,82%, K 2,46%, P 0,15%, Ti 0,54%, Ca 0,27%, Cl 0,15%.
3. Sposób izomeryzacji geraniolu w fazie ciekłej według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces izomeryzacji geraniolu prowadzi się stosując intensywność mieszania 500 obr./min.
4. Sposób izomeryzacji geraniolu w fazie ciekłej według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do reaktora wprowadza się w pierwszej kolejności geraniol, a później katalizator