

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 247004 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **443828**

(22) Data zgłoszenia: **2023.02.20**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.08.26 BUP 35/2024**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.04.22 WUP 16/2025**

(51) MKP:

C07C 29/56 (2006.01)

C07C 33/02 (2006.01)

C07C 33/16 (2006.01)

B01J 21/16 (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**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Justyna Zatorska, Szczecin, PL

(54) Tytuł:

Sposób izomeryzacji geraniolu w obecności katalizatora

PL 247004 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób izomeryzacji geraniolu w obecności katalizatora. W wyniku zastosowania katalizatora, jako główne produkty procesu izomeryzacji geraniolu otrzymuje się linalol oraz tunbergol.

Linalol (3,7-dimetylooktadi-1,6-en-3-ol) 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 linalol pozyskuje się 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 on w przemyśle perfumeryjnym (również w postaci octanu linalolilu). Linalol stosowany jest również jako insektycyd (działa odstraszająco na pchły, karaluchy oraz komary). Linalol znajduje liczne zastosowania w medycynie, min. działa on na organizm ludzki odprężająco i nasennie, łagodzi stres i lęki (leczenie depresji i stanów lękowych), wykazuje działanie przeciwdrgawkowe (leczenie padaczki), przeciwbólowe, przeciwzapalne i wzmacnia układ odpornościowy. Badania naukowe wskazują również na działanie przeciwnowotworowe tego związku.

Tunbergol (4-isopropyl-1,7,11-trimetyl-2,7,11-cyclotetradekatrien-1-ol) to związek wykazujący działanie antynowotworowe, a także antyoksydacyjne i antymikrobiologiczne. Ponadto może być stosowany w syntezie innych związków biologicznie aktywnych.

Kaolin jest minerałem, którego bogate złoża znajdują się m.in. w Chinach, USA, Rosji, Japonii, Francji i Niemczech. W Polsce kaolin występuje na Dolnym Śląsku, w okolicach Świdnicy, Strzelina, Turoszowa, Strzegomia i Bolesławca. Główny składnik kaolinu to kaolinit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiC}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Kaolin ma barwę białą, czasem wpadającą w odcienie szarości, żółci lub błękitu. Minerał ten występuje w postaci delikatnych, miękkich, jedwabistych w dotyku płatków lub w postaci proszku. Kaolin nie rozpuszcza się w wodzie, w tłuszczach oraz w alkoholach, łatwo natomiast tworzy roztwory koloidalne. Po wymieszaniu z niewielką ilością wody staje się plastyczną, mazistą papką. W kosmetyce kaolin znany jest jako glinka biała (*terra alba*, *bolus alba*), glinka porcelanowa lub glinka chińska. Kaolin jest popularnym wypełniaczem i składnikiem kosmetyków przeznaczonych do cer mieszanych i tłustych, ale także suchych, wrażliwych i delikatnych. Stanowi on też podstawowy składnik pudrów do twarzy (stałych i płynnych), maseczek oczyszczających skórę i ściągających pory, a także peelingów. Glinkę białą stosuje się również do wytwarzania pigmentów wykorzystywanych do produkcji szminek i innych kolorowych kosmetyków. Glinka biała wykorzystywana jest też w produktach do wygładzania, odżywiania, a nawet zblizniania skóry. Wywołuje ona efekt odświeżenia, oczyszczenia i nawilżenia, ponadto koi i regeneruje podrażnioną cerę, a także ujędnia i uelastycznia skórę oraz działa antycellulitowo. Glinka biała przyspiesza proces gojenia, może mieć zatem zastosowanie w pielęgnacji cery trądzikowej. Kaolin wykorzystuje się również w recepturze aptecznej jako adsorbent, wypełniacz i środek poślizgowy w produkcji granulatów i tabletek. Oprócz zastosowań w medycynie i kosmetyce, istnieją doniesienia o stosowaniu kaolinu w roli katalizatora w reakcjach chemicznych, przykładem może być izomeryzacja glukozy do fruktozy, produkcja biodiesla, czy piroliza polimerów.

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 patencie 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 mieszadło. Do 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% nadtlenku wodoru, która była utrzymywana w temperaturze 40°C przez 6h w celu otrzymania roztworu kwasu oksodinatlenowolframowego, 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% nadtlenku wodoru oraz 8-hydroksychinoliny w metanolu były w sposób

ciągly 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% 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 mieszadło 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 zgłoszeniu patentowym P.429587 opisano izomeryzację geraniolu na sepiolicie. Izomeryzacja geraniolu przebiegała w fazie ciekłej i w obecności katalizatora, przy czym stosowano katalizator zmieszany 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 zgłoszeniu patentowym P.429588 opisano izomeryzację geraniolu na klinoptylolicie (zeolit pochodzenia naturalnego). Izomeryzacja geraniolu przebiegała w fazie ciekłej, a klinoptylolit miał postać proszku o średnim rozmiarze cząstek wynoszącym 50 mikronów w ilości 2,5–15% wag. 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 wprowadzano w pierwszej kolejności geraniol, a później katalizator.

W 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 opisana 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 zgłoszeniu patentowym P.431603 opisano sposób izomeryzacji geraniolu w fazie ciekłej i w obecności mironekutonu 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 mironekuton 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, wa-

nad 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 zgłoszeniu patentowym P 431754 opisano izomeryzację geraniolu na haloizycie. Izomeryzacja geraniolu przebiegała w fazie ciekłej i w obecności katalizatora, przy czym jako katalizator stosowano haloizyt zmielony do postaci proszku i odsiany na sicie 0,25 mm w ilości 2,5–15% wag. 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 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 tunbergol (selektywność do 29% mol). Dodatkowo, dla bardzo krótkich czasów reakcji, możliwe było osiągnięcie bardzo wysokich konwersji geraniolu, np. dla czasu 1 h konwersja geraniolu wynosiła 88% mol.

W 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% i 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 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 tunbergol (selektywność do 53% mol).

W 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% i Al 1,16%.

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

W zgłoszeniu patentowym P.441731 opisano sposób izomeryzacji geraniolu w obecności almandynu (granatu), w fazie ciekłej, przy ilości katalizatora od 1 do 10% wagowych, w temperaturze

50–80°C, w atmosferze powietrza i pod ciśnieniem atmosferycznym, z intensywnością mieszania 500 obr/min, przy czym do reaktora wprowadzano w pierwszej kolejności geraniol. W badaniach zastosowano almandyn o następującym składzie: SiO₂ 39%, Al₂O₃ 21%, Fe₂O₃ 17%, CaO 9,5%, Fe₂O 8%, MgO 5%, TiO₂ 0,05%. W wyniku zastosowania tego katalizatora, jako główne produkty otrzymywano nerol i cytronelol (dla najdłuższego czasu reakcji selektywności tych związków wynosiły odpowiednio 25 i 19% mol).

W zgłoszeniu patentowym P 441997 sposób izomeryzacji geraniolu w obecności katalizatora, którym był montmorylonit przemylany 0,01 M kwasem solnym i który stosowano w ilości od 1 do 10% wag. w mieszaninie reakcyjnej. Proces izomeryzacji geraniolu prowadzono w temperaturze 80–150°C i 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 wyniku zastosowania tego katalizatora jako główne produkty otrzymywano beta-mircen i limonen (dla najdłuższego czasu reakcji selektywności tych związków wynosiły odpowiednio 8 i 66% mol).

W zgłoszeniu patentowym P.442357 opisano sposób izomeryzacji geraniolu, w fazie ciekłej, w obecności katalizatora w postaci bentonitu. Proces izomeryzacji geraniolu prowadzono w temperaturze 50–80°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. Zastosowanie bentonitu pozwoliło zahamować reakcje uboczne i otrzymać w wyniku zachodzących reakcji dwa cenne związki małowartościowe z wysokimi selektywnościami: beta-pinen z selektywnością około 30% mol i linalol z selektywnością około 39% mol, przy konwersji geraniolu sięgającej 92% mol (w najkorzystniejszych warunkach).

W zgłoszeniu patentowym P.438254 opisano sposób izomeryzacji geraniolu w obecności ziemi okrzemkowej w postaci diatomitu, jako główny produkt procesu izomeryzacji otrzymuje się beta-pinen. Proces izomeryzacji prowadzono w temperaturze 80–150°C, przy ilości katalizatora od 1 do 10% wagowych, w czasie od 15 minut do 24 godzin, w atmosferze powietrza i pod ciśnieniem atmosferycznym.

Problemem technicznym do rozwiązania jest znalezienie katalizatora znajdującego zastosowanie w procesie izomeryzacji geraniolu, który pozwalałby maksymalnie zmniejszyć ilość produktów procesu i z jego udziałem można by otrzymywać tylko takie produkty, które mają największe znaczenie aplikacyjne w medycynie, w przemyśle kosmetycznym i w przemyśle perfumeryjnym (do takich bardzo wartościowych produktów należy linalol i tunbergol). Problemem technicznym związanym z realizacją procesu izomeryzacji geraniolu jest otrzymywanie w nim bardzo dużej ilości produktów. Są to zarówno produkty niskocząsteczkowe, jak i bardziej skomplikowane produkty rozgałęzione i cykliczne. Zastosowanie katalizatorów pochodzenia naturalnego (minerałów) nie zawsze daje pozytywny efekt, często otrzymuje się bardzo skomplikowaną mieszaninę produktów, którą później trudno rozdzielić na czyste składniki. Ponadto minerały różnią składem, a więc również ilością i rodzajem centrów aktywnych (atomy Al, czy Ti) w związku z tym w zależności od użytego minerału w roli katalizatora, można otrzymywać bardzo różne wyniki (różne produkty, a czasami bardzo ich skomplikowaną mieszaninę).

Sposób izomeryzacji geraniolu w obecności katalizatora, według wynalazku, w fazie ciekłej, przy ilości katalizatora od 1 do 10% wagowych, w temperaturze 80–150°C, w atmosferze powietrza i pod ciśnieniem atmosferycznym, z intensywnością mieszania 500 obr/min, w czasie od 15 minut do 24 godzin, przy czym do reaktora wprowadza się w pierwszej kolejności geraniol, a później katalizator charakteryzuje się tym, że jako katalizator stosuje się kaolin o następującym składzie: Si – 4,72%, Al – 2,51%, K – 0,94%, Fe – 0,44%, Ti – 0,23%.

Zaletą zastosowanego sposobu izomeryzacji jest to, że zastosowanie kaolinu w procesie izomeryzacji geraniolu pozwoliło na otrzymanie w mieszaninie poreakcyjnej jedynie 2 produktów. Są to związki o dużym znaczeniu dla medycyny, między innymi są one stosowane w terapiach antynowotworowych, a także charakteryzujące się silnym działaniem antyoksydacyjnym – linalol i tunbergol. Na poprzednio badanych przez nas minerałach otrzymywano skomplikowaną mieszaninę różnych związków, część z nich tworzyła się w znaczących ilościach, inne w mniejszych lub powstawały jedynie dwa produkty główne, ale były to np. nerol i cytral, mircen i limonen, czy beta-pinen i linalol. W przypadku kaolinu w mieszaninie poreakcyjnej mamy 2 produkty (linalol i tunbergol) – mieszanina tych 2 produktów nie tworzyła się nam w takich ilościach podczas dotychczasowych naszych badań. Zmniejszenie ilości produktów pozwala na łatwiejszy rozdział mieszaniny poreakcyjnej i obniża znacząco koszty związane z tym rozdziałem. Dodatkowo w takich warunkach, jak: czas reakcji 5 h, temperatura 80°C i ilość katalizatora 5% wag. – konwersja geraniolu wyniosła 100%. Dzięki temu rozdział mieszaniny poreakcyjnej

będzie jeszcze łatwiejszy, ponieważ nie będziemy mieli w niej nieprzereagowanego substratu reakcji. W warunkach tych linalol tworzył się z selektywnością około 33% mol, a tunbergol z selektywnością 64% mol. Z tych 2 związków tunbergol jest związkiem bardziej cennym i trudniejszym do otrzymania. Zastosowanie wyżej wymienionych, łagodnych warunków, pozwala więc na otrzymanie tunbergolu w stosunkowo prosty i tani sposób oraz z dużą wydajnością (64%), co jest bardzo korzystne. Zaletą jest zastosowanie w procesie reaktora szklanego, który jest tańszy niż te 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 kaolinu 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 (kaolin). Reaktor umieszczano w łańpie, 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 selektywności przemiany do linalolu wynoszącą 0% mol, a do tunbergolu wynoszącą 1%. Konwersja geraniolu wyniosła 53% mol.

Przykład 2

Do reaktora szklanego o pojemności 25cm³, który był zaopatrzony w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne z funkcją grzania wprowadzano 3,000g geraniolu oraz 0,16g katalizatora (kaolin). Reaktor umieszczano w łańpie, 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 3h. 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 następującą wartość selektywności głównych produktów: linalol 33% oraz tunbergol 64%. Konwersja geraniolu wyniosła 100% 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 (kaolin). Reaktor umieszczano w łańpie, a następnie zanurzano w łaźni olejowej i włączano mieszanie. Proces izomeryzacji geraniolu badano w temperaturze 150°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 następującą wartość selektywności głównych produktów: linalol 28% oraz tunbergol 7%. Konwersja geraniolu wyniosła 72% 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 (kaolin). Reaktor umieszczano w łapie, a następnie zanurzano w łaźni olejowej i włączano mieszanie. Proces izomeryzacji geraniolu badano w temperaturze 150°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 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: linalol 29% oraz tunbergol 57%. 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 0,16 g katalizatora (kaolin). 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 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 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 badanych warunkach uzyskano następującą wartość selektywności głównych produktów: linalol 4% oraz tunbergol 0%. Konwersja geraniolu wyniosła 48% 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 0,16 g katalizatora (kaolin). 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 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 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: linalol 30% oraz tunbergol 36%. Konwersja geraniolu wyniosła 99% mol.

Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób izomeryzacji geraniolu w obecności katalizatora, w fazie ciekłej, przy ilości katalizatora od 1 do 10% wagowych, w temperaturze 80–150°C, w atmosferze powietrza i pod ciśnieniem atmosferycznym, z intensywnością mieszania 500 obr/min, w czasie od 15 minut do 24 godzin, przy czym do reaktora wprowadza się w pierwszej kolejności geraniol, a później katalizator **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się kaolin o następującym składzie: Si – 4,72%, Al – 2,51%, K – 0,94%, Fe – 0,44%, Ti – 0,23%.