

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 242666 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **436839**

(22) Data zgłoszenia: **2021.02.02**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2022.08.08 BUP 32/2022**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.04.03 WUP 14/2023**

(51) MKP:

C07C 29/56 (2006.01)

B01J 27/053 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

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

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

(72) Twórca(-y) wynalazku:

AGNIESZKA WRÓBLEWSKA, Szczecin, PL

PIOTR MIĄDLICKI, Szczecin, PL

ANNA FAJDEK-BIEDA, Gorzów Wielkopolski, PL

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

JADWIGA TOŁPA, Gwizdów, PL

(74) Pełnomocnik:

Monika Wielecka, Szczecin, PL

(54) Tytuł:

Sposób izomeryzacji geraniolu

PL 242666 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób izomeryzacji geraniolu w obecności katalizatora. W wyniku zastosowania tego typu katalizatora jako główny produkt procesu izomeryzacji otrzymuje się (2E,6E)-6,11-dimethyl-2,6,10-dodecatrien-1-ol i tunbergol. Dodatkowo w mieszaninie poreakcyjnej obecny jest również, ale już w mniejszych ilościach, linalol.

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). W badaniach 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% nadtlenu wodoru, która była utrzymywana w temperaturze 40°C przez 6 h w celu otrzymania roztworu kwasu oksodiatleno-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 $133,8^\circ\text{C}$, a jego wydajność wynosiła 110 g na godzinę. Czystość tak otrzymanego linalolu wynosiła 98%. W tym samym czasie uzupełniane były surowce, tzn. 112 g/h mieszaniny geraniol/nerol i 1 g/h mieszaniny kwasu wolframowego w 30% nadtlenu wodoru oraz 8-hydroksychinoliny w metanolu były w sposób ciągły podawane do reaktora. Prowadzono również badania z czystym 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 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. 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 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 oraz 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 i był stosowany 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 wprowadza się w pierwszej kolejności geraniol, a później katalizator.

W zgłoszeniu patentowym P 430 817 opisano izomeryzację geraniolu na mezoporowatym katalizatorze Ti-SBA-16 otrzymanym 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 mironektonu jako katalizatora. Katalizator stosowano w ilości 2,5–15% wag. w mieszaninie reakcyjnej. Przy czym katalizator przed reakcją mielono do postaci proszku i odsiewano na sicie 0,25 mm. W badaniach zastosowano mironekton o następującym składzie: glin 2,825%, krzem 13,579%, fosfor 0,165%, siarka 0,930%, chlor 0,150%, potas 2,351%, wapń 4,895%, tytan 0,489%, wanad 0,014%, chrom 0,004%, mangan 0,097%, żelazo 5,473% i nikiel 0,008%. Proces izomeryzacji geraniolu prowadzono w temperaturze 80–130°C, w czasie od 15 minut do 24 godzin, w atmosferze powietrza i pod ciśnieniem atmosferycznym oraz stosując intensywność mieszania 500 obr/min. Do reaktora wprowadzano w pierwszej kolejności geraniol, a później katalizator. W reakcji jako produkty główne powstawały: izocembrol (selektywność sięgająca 64% mol), tunbergol (selektywność do 36% mol) i linalol (selektywność do 17% mol), pozostałe produkty tworzyły się ze znacznie niższymi selektywnościami.

W 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 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 montmorylonie. Izomeryzację geraniolu prowadzono w fazie ciekłej, a jako katalizator zastosowano zmielony do postaci proszku i odsiany na sicie 0,25 mm montmorylonit 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, stosując bardzo krótki czas 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 przemywanie 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 przemywanie 0,1 M roztworem kwasu siarkowego (VI) miał następujący skład: Al₂O₃ 32,6%, SiO₂ 38,17%, P₂O₅ 1,05%, SO₃ 0,17%, TiO₂ 2,36%, Fe₂O₃ 24,02%. Do reaktora wprowadzano w pierwszej kolejności geraniol, a później katalizator. W reakcji jako produkty

główne powstawały: beta-pinen (selektywność do 78% mol), linalol (selektywność do 3% mol), izocembrol (selektywność sięgająca 24% mol) i tunbergol (selektywność do 33% mol).

Do tej pory w literaturze naukowej nie opisano zastosowania ałunu glinowo-potasowego w izomeryzacji geraniolu. Niespodziewanie okazało się, że minerał ten jest aktywnym katalizatorem w procesie izomeryzacji geraniolu.

Sposób izomeryzacji geraniolu, według wynalazku w fazie ciekłej, w obecności katalizatora, charakteryzuje się tym, że jako katalizator stosuje się ałun glinowo-potasowy w ilości od 1 do 10% wagowych. Stosuje się ałun glinowo-potasowy o następującym składzie: O 63,30%, Al 7,56%, S 8,17%, K 10,97%.

Korzystnie proces izomeryzacji geraniolu prowadzi się w temperaturze 80–150°C, w czasie od 15 minut do 24 godzin, w atmosferze powietrza i pod ciśnieniem atmosferycznym.

Korzystnie proces izomeryzacji geraniolu prowadzi się stosując intensywność mieszania 500 obr/min.

Korzystnie do reaktora wprowadza się w pierwszej kolejności geraniol, a później katalizator.

Zaletą zastosowanego sposobu izomeryzacji jest to, że otrzymuje się bardzo wartościowe związki: (2E,6E)-6,11-dimethyl-2,6,10-dodecatrien-1-ol i tunbergol. Pierwszy z tych związków, ze względu na swoją budowę, może znaleźć zastosowanie w syntezie organicznej i w otrzymywaniu polimerów, natomiast drugi wykazuje działanie antynowotworowe, antyoksydacyjne oraz antymikrobiologiczne i może znaleźć zastosowanie do syntezy innych związków biologicznie aktywnych. Ponadto należy podkreślić, że w procesie izomeryzacji geraniolu stosuje się reaktory szklane, które są tańsze niż wykonane np. ze stali nierdzewnej. Izomeryzacja ta jest prowadzona pod ciśnieniem atmosferycznym w obecności powietrza, bez wprowadzania do reaktora gazów inertnych (azot, argon) i nie wymaga użycia aparatury ciśnieniowej, np. autoklawów. W czasie reakcji nie stosuje się też dodatku żadnego rozpuszczalnika. W reakcji tej jako jedyne 2 produkty powstawały: (2E,6E)-6,11-dimethyl-2,6,10-dodecatrien-1-ol (selektywność sięgająca 45% mol) i tunbergol (selektywność do 53% mol), przy bardzo wysokiej konwersji geraniolu sięgającej 88–96% mol. Dzięki temu, że w mieszaninie poreakcyjnej otrzymywanej podczas procesu izomeryzacji geraniolu otrzymujemy jedynie dwa produkty, proces wyodrębniania czystych jej składników jest znacząco uproszczony, związane to jest jednocześnie ze znaczącym obniżeniem kosztów prowadzenia oczyszczania produktów, które w przypadku zastosowań w medycynie muszą się charakteryzować bardzo dużą czystością. W opracowanych przez nasz zespół i pokazanych wyżej rozwiązaniach zwykle powstawała bardzo skomplikowana mieszanina poreakcyjna, zawierająca produkty krótkołańcuchowe oraz produkty długołańcuchowe rozgałęzione i cykliczne, która była trudna do rozdziału na pojedyncze składniki i wymagała skomplikowanych metod, uwzględniających zbliżone temperatury wrzenia składników oraz możliwość zachodzenia ich izomeryzacji i cyklizacji podczas procesu wyodrębniania z mieszaniny poreakcyjnej i oczyszczania.

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 (ałunu glinowo-potasowego). Reaktor umieszczano w łapie, a następnie zanurzano w łaźni olejowej i włączano mieszanie. Proces izomeryzacji geraniolu badano w temperaturze 80°C, przy zawartości katalizatora 5% wag. oraz w czasie reakcji 3 h. Po zakończonej syntezie roztwór poreakcyjny oddzielano od katalizatora przez odwirowanie. Analizę ilościową wykonano metodą chromatografii gazowej, do analiz zastosowano chromatograf gazowy Thermo Electron FOCUS wyposażony w detektor FID oraz kolumnę RTX-5 (30 m × 0,32 mm × 0,25 μm). Parametry pracy chromatografu były następujące: przepływ helu 0,6 ml/min, temperatura dozownika 240°C, temperatura detektora 250°C, początkowa temperatura pieca 80°C, następnie wzrost z szybkością 5°C/min do 240°C i izotermicznie w 250 przez 5 minut. W celu określenia składu mieszanin poreakcyjnych zastosowano metodę normalizacji wewnętrznej. W badanych warunkach uzyskano następujące wartości selektywności głównych produktów: selektywność (2E,6E)-6,11-dimethyl-2,6,10-dodecatrien-1-ol 11% mol i selektywność tunbergolu 14% mol. Konwersja geraniolu wyniosła 93% 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 (ałunu glinowo-potasowego). 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 Thermo Electron FOCUS wyposażony w detektor FID oraz kolumnę RTX-5 (30 m × 0,32 mm × 0,25 µm). Parametry pracy chromatografu były następujące: przepływ helu 0,6 ml/min, temperatura dozownika 240°C, temperatura detektora 250°C, początkowa temperatura pieca 80°C, następnie wzrost z szybkością 5°C/min do 240°C i izotermicznie w 250 przez 5 minut. W celu określenia składu mieszanin poreakcyjnych zastosowano metodę normalizacji wewnętrznej. W badanych warunkach uzyskano następujące wartości selektywności głównych produktów: selektywność (2E,6E)-6,11-dimethyl-2,6,10-dodecatrien-1-ol 1% mol i selektywność tunbergolu 6% mol. 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 0,030 g katalizatora (ałun glinowo-potasowy). Reaktor umieszczano w łapie, a następnie zanurzano w łaźni olejowej i włączano mieszanie. Proces izomeryzacji geraniolu badano w temperaturze 80°C, przy zawartości katalizatora 1% wag. oraz w czasie reakcji 3 h. Po zakończonej syntezie roztwór poreakcyjny oddzielano od katalizatora przez odwirowanie. Analizę ilościową wykonano metodą chromatografii gazowej, do analiz zastosowano chromatograf gazowy Thermo Electron FOCUS wyposażony w detektor FID oraz kolumnę RTX-5 (30 m × 0,32 mm × 0,25 µm). Parametry pracy chromatografu były następujące: przepływ helu 0,6 ml/min, temperatura dozownika 240°C, temperatura detektora 250°C, początkowa temperatura pieca 80°C, następnie wzrost z szybkością 5°C/min do 240°C i izotermicznie w 250 przez 5 minut. W celu określenia składu mieszanin poreakcyjnych zastosowano metodę normalizacji wewnętrznej. W badanych warunkach uzyskano następujące wartości selektywności głównych produktów: selektywność (2E,6E)-6,11-dimethyl-2,6,10-dodecatrien-1-ol 44% mol i selektywność tunbergolu 53% mol. Konwersja geraniolu wyniosła 96% 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 0,320 g katalizatora (ałunu glinowo-potasowego). Reaktor umieszczano w łapie, a następnie zanurzano w łaźni olejowej i włączano mieszanie. Proces izomeryzacji geraniolu badano w temperaturze 80°C, przy zawartości katalizatora 10% wag. oraz w czasie reakcji 3 h. Po zakończonej syntezie roztwór poreakcyjny oddzielano od katalizatora przez odwirowanie. Analizę ilościową wykonano metodą chromatografii gazowej, do analiz zastosowano chromatograf gazowy Thermo Electron FOCUS wyposażony w detektor FID oraz kolumnę RTX-5 (30 m × 0,32 mm × 0,25 µm). Parametry pracy chromatografu były następujące: przepływ helu 0,6 ml/min, temperatura dozownika 240°C, temperatura detektora 250°C, początkowa temperatura pieca 80°C, następnie wzrost z szybkością 5°C/min do 240°C i izotermicznie w 250 przez 5 minut. W celu określenia składu mieszanin poreakcyjnych zastosowano metodę normalizacji wewnętrznej. W badanych warunkach uzyskano następujące wartości selektywności głównych produktów: selektywność (2E,6E)-6,11-dimethyl-2,6,10-dodecatrien-1-ol 3% mol i selektywność tunbergolu 4% mol. Konwersja geraniolu wyniosła 90% 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 0,030 g katalizatora (ałunu glinowo-potasowego). 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 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 × 0,32 mm × 0,25 µm). Parametry pracy chromatografu były następujące: przepływ helu 0,6 ml/min, temperatura dozownika 240°C, temperatura detektora 250°C, początkowa temperatura pieca 80°C, następnie wzrost z szybkością 5°C/min do 240°C i izotermicznie w 250 przez 5 minut. W celu określenia składu mieszanin poreakcyjnych zastosowano metodę normalizacji wewnętrznej.

W badanych warunkach uzyskano następujące wartości selektywności głównych produktów: selektywność (2E,6E)-6,11-dimethyl-2,6,10-dodecatrien-1-ol 10% mol i selektywność tunbergolu 0% mol. Konwersja geraniolu wyniosła 79% 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 0,030 g katalizatora (ałunu glinowo-potasowego). 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 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 × 0,32 mm × 0,25 μm). Parametry pracy chromatografu były następujące: przepływ helu 0,6 ml/min, temperatura dozownika 240°C, temperatura detektora 250°C, początkowa temperatura pieca 80°C, następnie wzrost z szybkością 5°C/min do 240°C i izotermicznie w 250 przez 5 minut. W celu określenia składu mieszanin poreakcyjnych zastosowano metodę normalizacji wewnętrznej. W badanych warunkach uzyskano następujące wartości selektywności głównych produktów: selektywność (2E,6E)-6,11-dimethyl-2,6,10-dodecatrien-1-ol 30% mol i selektywność tunbergolu 33% mol. Konwersja geraniolu wyniosła 91% mol.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób izomeryzacji geraniolu w fazie ciekłej, w obecności katalizatora, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się ałun glinowo-potasowy w ilości od 1 do 10% wagowych.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się ałun glinowo-potasowy o następującym składzie: O 63,30%, Al 7,56%, S 8,17%, K 10,97%.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces izomeryzacji geraniolu prowadzi się w temperaturze 80–150°C, w czasie od 15 minut do 24 godzin, w atmosferze powietrza i pod ciśnieniem atmosferycznym.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces izomeryzacji geraniolu prowadzi się stosując intensywność mieszania 500 obr/min.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do reaktora wprowadza się w pierwszej kolejności geraniol, a później katalizator.