

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 246551 B1

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **442357**

(22) Data zgłoszenia: **2022.09.26**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.04.02 BUP 14/2024**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.02.10 WUP 06/2025**

(51) MKP:

C07C 29/56 (2006.01)

C07C 1/20 (2006.01)

B01J 21/16 (2006.01)

B01J 21/12 (2006.01)

C07C 33/02 (2006.01)

C07C 13/42 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**ZACHODNIOPOMORSKI UNIWERSYTET
TECHNOLOGICZNY W SZCZECINIE,
Szczecin, PL
AKADEMIA IM. JAKUBA Z PARADYŻA,
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 246551 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób izomeryzacji geraniolu w fazie ciekłej w obecności katalizatora.

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 opisie patentowym US7126033 ujawniono izomeryzację mieszaniny geraniol/nerol. Reakcję izomeryzacji prowadzono w reaktorze o pojemności 1,6 litra, który był zaopatrzony w mieszadło. 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% nadtlenku wodoru, która była utrzymywana w temperaturze 40°C przez 6 h w celu otrzymania roztworu kwasu oksodinitlenowolframowego, 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% nadtlenku 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 polskim zgłoszeniu patentowym P.429587 opisano izomeryzację geraniolu na sepiolicie. Izomeryzacja geraniolu przebiegała 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). Izomeryzacja geraniolu przebiegała 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,–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.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, mesopo-

rous Ti-SBA-12 and Ti-SBA-16 molecular sievers, 2012, *Catalysis Today*, 198, 59–68) lub przez impregnację (metodą opisaną 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 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 mieliłono 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 polskim 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% 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 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, dla bardzo krótkich czasów reakcji, możliwe było osiągnięcie bardzo wysokich konwersji geraniolu, np. dla czasu 1 h konwersja geraniolu wynosiła 88% mol. W polskim zgłoszeniu patentowym P.434907 opisano izomeryzację geraniolu z zastosowaniem haloizytu modyfikowanego przez przemycie 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% 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 polskim 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 wprowadza się 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 polskim zgłoszeniu patentowym P.441997 sposób izomeryzacji geraniolu w obecności katalizatora, którym był montmorylonit przemywany 0,01M 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).

Beta-pinen jest związkiem monoterpenowym występującym w wielu roślinach, takich jak: sosna zwyczajna (*Pinus silvestris*), czy sosna nadmorska (*Pinus pinaster*). Związek ten jest składnikiem wielu olejków eterycznych, takich jak: olejek z lipy, imbiru, gałki muskatołowej, buzdyganku, kopru włoskiego, rozmarynu i szalwii. Beta-pinen jest też składnikiem terpentyny otrzymywanej z żywicy sosny. Ma on drzewno-zielony zapach, przypominający zapach sosny. Jego izomerem jest alfa-pinen. Zarówno alfa-pinen jak i beta-pinen wykazują właściwości rozgrzewające, antyseptyczne, żółciopędne oraz moczopędne. Ponadto związki te mogą być stosowane w przemyśle perfumeryjnym i kosmetycznym, jako dodatek smakowy i aromatyzujący (zapachowy) dodawany do żywności oraz w produktach chemii gospodarczej, np. jako komponenty w kostkach do WC.

Linalol (3,7-dimetylooktadi-1,6-en-3-ol) jest 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 pozyskuje się go 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). Związek ten używany też jest jako insektycyd, gdyż działa odstraszaюще na pchły, karaluchy, czy komary. Linalol może znaleźć zastosowania w medycynie, gdyż wstępne badania pokazały, że związek ten podawany przez wdychanie zmniejszał stres u szczurów.

Bentonit to osadowa skała ilasta o barwie białej lub żółtej. Skała ta powstaje w wyniku przeobrażenia szkliska wulkanicznego z popiołów i tufów wulkanicznych, zachodzącego w wodzie morskiej. Bentonit jest skałą drobnoziarnistą i charakteryzuje się dużą zdolnością do chłonięcia wody i pęcznienia. Spotykany jest on głównie w Rosji i w Stanach Zjednoczonych. W Polsce bentonit występuje w okolicach Chmielnika (powiat kielecki) i w Karpatach. Znajduje on zastosowanie jako środek oczyszczający i odbarwiający. Materiały bentonitowe znajdują także zastosowanie w ochronie środowiska przy tworzeniu barier ochronnych i barier przechwytyjących zanieczyszczenia, a także w rekultywacji ubogich piasków, jako składnik płuczek wiertniczych. Bentonit używany jest także jako żwirek sorbujący dla zwierząt domowych, czy sorbent w toaletach przenośnych.

Problem techniczny, który został rozwiązany dzięki temu rozwiązaniu to możliwość otrzymywania jako produktów – produktów małocząsteczkowych, takich jak: beta-pinenu oraz linalol. Beta-pinen na

poprzednio badanych katalizatorach nie tworzył się w znaczących ilościach, gdyż ulegał szybko dalszym przemianom. Tworzenie większych ilości linalolu obserwowano jedynie w reakcjach z udziałem almandynu (granatu), w przypadku pozostałych katalizatorów związek ten nie tworzył się w znaczących ilościach. Zastosowanie więc bentonitu pozwoliło zahamować reakcje uboczne i otrzymać te 2 cenne związki małowcząsteczkowe z wysokimi selektywnościami: beta-pinen z selektywnością około 30% mol, a linalol z selektywnością około 39% mol, przy konwersji geraniolu sięgającej 92% mol (w najkorzystniejszych warunkach).

Sposób izomeryzacji geraniolu w fazie ciekłej, według wynalazku, w obecności katalizatora w ilości 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 wprowadza się w pierwszej kolejności geraniol, a później katalizator, charakteryzuje się tym, że jako katalizator stosuje się bentonit następującym składem: Si – 11,46%, Ca – 2,79%, Al – 2,56%, Fe – 4,78%, K – 0,97%, Ti – 0,26%, Cl – 0,24%, S – 0,16%, P – 0,14%.

Korzystnie izomeryzację prowadzi się w czasie od 15 minut do 24 godzin.

Zaletą zastosowanego sposobu izomeryzacji jest to, że 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 dodatku żadnego rozpuszczalnika. Dzięki zastosowaniu w badanym procesie bentonitu, jako aktywnego katalizatora, otrzymano bardzo cenne produkty dla przemysłu kosmetycznego, medycznego oraz do syntez w przemyśle organicznym w postaci beta-pinenu oraz linalolu. Ponadto w sposobie stosuje się reaktory szklane, które są tańsze niż wykonane np. ze stali nierdzewnej.

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 (bentonit). Reaktor umieszczano w łańpie, 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 Thermo Electron FOCUS 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 wewnętrznej. W badanych warunkach uzyskano następującą wartość selektywności głównych produktów: beta-pinen 3% oraz linalol 5%. Konwersja geraniolu wyniosła 29% 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 (bentonit). 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 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 wewnętrznej. W badanych warunkach uzyskano następującą wartość selektywności głównych produktów: beta-pinen 21% oraz linalol 34%. Konwersja geraniolu wyniosła 99% 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 0,16 g katalizatora (bentonit). Reaktor umieszczano w łańpie, a następnie zanurzano w łaźni olejowej i włączano mieszanie. Proces

izomeryzacji geraniolu badano w temperaturze 70°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 następującą wartość selektywności głównych produktów: beta-pinen 12% oraz linalol 17%. Konwersja geraniolu wyniosła 86% 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 0,03 g katalizatora (bentonit). Reaktor umieszczano w łąpie, 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 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-pinen 30% oraz linalol 39%. Konwersja geraniolu wyniosła 92% 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 0,32 g katalizatora (bentonit). Reaktor umieszczano w łąpie, 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 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-pinen 4% oraz linalol 6%. Konwersja geraniolu wyniosła 100% 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 0,03 g katalizatora (bentonit). Reaktor umieszczano w łąpie, 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 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: beta-pinen 9% oraz linalol 12%. Konwersja geraniolu wyniosła 46% mol.

Przykład 7

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 (bentonit). Reaktor umieszczano w łąpie, 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 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-pinen 30% oraz linalol 39%. Konwersja geraniolu wyniosła 92% mol.

Przykład 8

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 (bentonit). Reaktor umieszczano w łańpie, 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 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-pinen 2% oraz linalol 17%. Konwersja geraniolu wyniosła 98% mol.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób izomeryzacji geraniolu w fazie ciekłej, w obecności katalizatora, przy ilości katalizatora w ilości 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 wprowadza się w pierwszej kolejności geraniol, a później katalizator, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się bentonit o składzie: Si – 11,46%, Ca – 2,79%, Al – 2,56%, Fe – 4,78%, K – 0,97%, Ti – 0,26%, Cl – 0,24%, S – 0,16%, P – 0,14%.
2. Sposób izomeryzacji według zastrz. 1, **znamienny tym**, że izomeryzację prowadzi się w czasie od 15 minut do 24 godzin.