

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL** (11) **237110**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **428872**

(22) Data zgłoszenia: **12.02.2019**

(51) Int.Cl.

C07C 5/22 (2006.01)

C07C 5/25 (2006.01)

C07C 5/29 (2006.01)

C07C 13/04 (2006.01)

B01J 21/04 (2006.01)

B01J 21/06 (2006.01)

(54)

Sposób izomeryzacji alfa-pinenu w obecności katalizatora

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

24.08.2020 BUP 18/20

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

22.03.2021 WUP 06/21

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(y) wynalazku:

**AGNIESZKA WRÓBLEWSKA, Szczecin, PL
PIOTR MIĄDLICKI, Szczecin, PL**

PL 237110 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób izomeryzacji alfa-pinenu w obecności katalizatora, w wyniku której otrzymuje się jako produkty główne dwa cenne związki: kamfen i limonen.

Z opisu patentowego US 2 385 711 znane jest wykorzystanie haloizytu lub minerałów i skał zawierających haloizyt do izomeryzacji alfa-pinenu do kamfenu. Zastosowanie takich katalizatorów pozwoliło uzyskać czysty kamfen w stosunkowo krótkim czasie. Haloizyt przed użyciem w reakcji izomeryzacji był mielony do ziaren wielkości 100–200 mesh, przemywany rozcieńczonym roztworem kwasu octowego, następnie wodą destylowaną, a następnie ogrzewany przez 1 h w temperaturze 250°C. Jedną część tak przygotowanego katalizatora była dodawana do 25 części świeżo destylowanego alfa-pinenu i cała mieszanina była ogrzewana do temperatury 150°C. Po 10 minutach ogrzewania pod chłodnicą zwrotną temperatura mieszaniny reakcyjnej wzrastała do 170°C. Próbkę do analiz były pobierane po 10, 20 i 60 minutach. Dla tych czasów reakcji otrzymano odpowiednie wydajności kamfenu: 60%, 55% i 50% przy konwersji alfa-pinenu sięgającej 90%.

W opisie patentowym PL 230167 ujawniono sposób izomeryzacji alfa-pinenu do kamfenu i limonenu, w którym jako katalizator zastosowano katalizator Ti-SBA-15 otrzymany metodą bezpośrednią według przepisu F. Berube i współpracowników (F. Berube, A. Khadhraoui, M.T. Janicke, F. Kleitz, S. Kaliaguine, Optimizing Silica Synthesis for the Preparation of Mesoporous Ti-SBA-15 Epoxidation Catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 6977–6985) i zawierający 2,8% wagowych Ti. Izomeryzację prowadzono pod ciśnieniem atmosferycznym, ilość katalizatora Ti-SBA-15 zmieniano w zakresie 5–15% wag w mieszaninie reakcyjnej. Proces izomeryzacji prowadzono w temperaturze 80–140°C, w czasie od 5 do 48 h, stosując intensywność mieszania 400 obr/min. Do reaktora wprowadzano najpierw alfa-pinen, a później katalizator.

W zgłoszeniu patentowym P. 421032 opisano zastosowanie katalizatorów Ti-SBA-15 otrzymanych według przepisu F. Berube i współpracowników (F. Berube, A. Khadhraoui, M.T. Janicke, F. Kleitz, S. Kaliaguine, Optimizing Silica Synthesis for the Preparation of Mesoporous Ti-SBA-15 Epoxidation Catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 6977–6985) i zawierających odpowiednio: 0,6, 0,8, 1,1 i 2,5% wag tytanu w procesie izomeryzacji alfa-pinenu. W procesie tym otrzymywano cenne produkty, takie jak: kamfen, limonen, terpinolen, p-cymen, alfa-terpinen i gamma-terpinen, alfafelandren oraz kamfolenal przy konwersji alfa-pinenu sięgającej 100% mol. Proces izomeryzacji prowadzono pod ciśnieniem atmosferycznym, w temperaturze 20–200°C, w czasie od 15 minut do 48 godzin, stosując intensywność mieszania 400 obr/min, a ilości katalizatorów w mieszaninie reakcyjnej zmieniały się w zakresie 0,5 do 20% wag. Do reaktora wprowadza się w pierwszej kolejności alfa-pinen, a później katalizator.

W zgłoszeniu patentowym P. 423 906 opisano zastosowanie katalizatorów Ti-MCM-41 otrzymanych metodą zol-żel opisaną przez R. Peng'a i współpr. (Rui Peng, Dan Zhao, Nada M. Dimitrijevic, Tijana Rajh, and Ranjit T. Koodali, Room Temperature Synthesis of Ti-MCM-48 and Ti-MCM-41 Mesoporous Materials and Their Performance on Photocatalytic Splitting of Water, *J. Phys. Chem. C* 116 (1) (2012) 1605–1613) w procesie izomeryzacji alfa-pinenu. Izomeryzację alfa-pinenu prowadzono pod ciśnieniem atmosferycznym, na katalizatorach Ti-MCM-41 zawierających 3 lub 4 lub 5 lub 12% wagowych tytanu, które wprowadzano do mieszaniny reakcyjnej w ilości 2,5 do 12,5% wagowych. Proces izomeryzacji prowadzono w temperaturze 80–180°C, w czasie od 15 minut do 48 godzin, stosując intensywność mieszania 500 obr/min. Do reaktora wprowadza się w pierwszej kolejności alfa-pinen, a później katalizator.

W zgłoszeniu patentowym P. 426058 opisano sposób izomeryzacji alfa-pinenu, w obecności haloizytu jako katalizatora, w atmosferze powietrza, pod ciśnieniem atmosferycznym, z intensywnością mieszania 500 obr/minutę, który charakteryzuje się tym, że haloizyt stosuje się w postaci niemodyfikowanego proszku, w ilości 2,5–15% wagowych w mieszaninie reakcyjnej, przy czym proces izomeryzacji prowadzi się w temperaturze 80–180°C, w czasie od 0,25 h do 48 h. Do reaktora wprowadza się w pierwszej kolejności alfa-pinen, a później katalizator.

W zgłoszeniu patentowym P. 426921 opisano sposób izomeryzacji alfa-pinenu w obecności sepiolitu jako katalizatora, pod ciśnieniem atmosferycznym, z intensywnością mieszania 500 obr/minutę, który charakteryzuje się tym, że sepiolit mieli się do postaci proszku i odsiewa na sicie 0,25 mm, a następnie stosuje się go jako katalizator izomeryzacji alfa-pinenu w ilości 2,5–15% wagowych w mieszaninie reakcyjnej. Proces izomeryzacji prowadzi się w temperaturze 100–180°C, w czasie od 15 minut do 24 h. Do reaktora wprowadza się w pierwszej kolejności alfa-pinen, a później katalizator.

W zgłoszeniu patentowym P. 428125 opisano sposób izomeryzacji alfa-pinenu, w obecności klinoptylolitu jako katalizatora. Izomeryzacja była prowadzona pod ciśnieniem atmosferycznym, z intensywnością mieszania 500 obr/minutę, a katalizator miał postać proszku o średnim rozmiarze cząstek wynoszącym 50 mikronów i stosowano go w ilości 2,5–15% wag w mieszaninie reakcyjnej. Proces izomeryzacji alfa-pinenu prowadzono się w temperaturze 80–180°C i w czasie od 15 minut do 24 godzin. Do reaktora wprowadzano w pierwszej kolejności alfa-pinen, a później katalizator.

Kamfen jest związkiem o licznych zastosowaniach. Między innymi jest on stosowany jako półprodukt przy produkcji toksafenu (insektycyd). W reakcji kamfenu z kwasem octowym powstaje octanu izobornylu, który jest związkiem pośrednim w produkcji syntetycznej kamfory. Kamfen stosowany jest również jako substancja zapachowa i smakowa. Limonen stosuje się między innymi w przemyśle kosmetycznym i perfumeryjnym, a także spożywczym (środek zapachowy i związek o działaniu bakterio- oraz grzybobójczym). Terpinolen znalazł zastosowanie jako substancja zapachowa oraz smakowa. Posiada on zastosowania terapeutyczne, w leczeniu chorób serca, przeciwgrzybiczne oraz przeciwnowotworowe. P-cymen stosuje się do aromatyzowania napojów, ciast i słodczy, jak również w przemyśle perfumeryjnym. Posiada on również właściwości przeciwkaszlowe oraz antyoksydacyjne. Alfa- oraz gamma-terpinen znalazły zastosowanie w przemyśle perfumeryjnym, kosmetycznym oraz przy produkcji detergentów jako substancje zapachowe.

Montmorylonit – jego nazwa pochodzi od nazwy miasta Montmorillon, gdzie po raz pierwszy został ten materiał opisany. Jest to naturalny minerał z grupy smektytów (krzemiany warstwowe). Zawiera on między innymi wapń, żelazo, magnez, potas, mangan, krzem, tytan, cynk, bor, selen, molibden, fluor, czy jod. Przy czym zawartość poszczególnych pierwiastków zmienia się w zależności od pochodzenia tego materiału. Obszary na których występuje montmorylonit to: Stany Zjednoczone (Nowy Meksyk, Arizona, Kolorado, Kalifornia, Alabama), Rosja i Gruzja (Kaukaz), Węgry, Rumunia, Niemcy, Francja i Czechy. W Polsce minerał ten występuje w okolicach Tarnobrzega, na Kujawach i na Dolnym Śląsku. Stanowi on ważny surowiec dla 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. Ponadto stwierdzono, że zastosowanie montmorylonitu w zbiornikach wodnych korzystnie wpływa na rozwój organizmów żywych oraz roślin żyjących w tych zbiornikach. Montmorylonit po raz pierwszy zaczęto stosować w zbiornikach wodnych w Japonii. Zauważono tam, że montmorylonit dodawany do wody korzystnie wpływa na hodowlę ryb oraz krewetek.

Nieoczekiwanie okazało się, że montmorylonit jest aktywnym katalizatorem w procesie izomeryzacji alfa-pinenu. Dzięki użyciu tego porowatego materiału pochodzenia naturalnego możliwe jest otrzymanie w odpowiednich warunkach selektywności przemiany do kamfenu sięgającej 53% mol. Inne cenne produkty tego procesu to: limonen, terpinolen, p-cymen, alfa-terpinen i gamma-terpinen oraz alfa-felandren.

Sposób izomeryzacji alfa-pinenu, według wynalazku, w obecności katalizatora, pod ciśnieniem atmosferycznym, w temperaturze 80–180°C, z intensywnością mieszania 500 obr/minutę, charakteryzuje się tym, że jako katalizator stosuje się montmorylonit utarty do rozmiaru ziaren poniżej < 25 mm oraz wysuszony w 100°C, w ilości 2,5–15% wagowych w mieszaninie reakcyjnej. Stosuje się montmorylonit o następującym składzie: SiO₂ – 60% wagowych, Al₂O₃ – 13% wagowych, CaO – 4,1% wagowych, Fe₂O₃ – 4,2% wagowych, MgO – 1,5% wagowych, Na₂O – 0,15% wagowych, MnO₂ – 0,09% wagowych, S – 1,1% wagowych, P – 1,7% wagowych, TiO₂ – 0,6% wagowych. Proces izomeryzacji prowadzi się w czasie od 15 minut do 24 godzin. Do reaktora wprowadza się w pierwszej kolejności alfa-pinen, a później katalizator.

Zaletą sposobu według wynalazku jest otrzymywanie w nim w wysokich selektywności kamfenu i limonenu, przy ograniczeniu ilości produktów ubocznych tego procesu – sumaryczna selektywność tych dwóch związków może sięgać 80% mol. Ponadto możliwe jest osiągnięcie 100% konwersji alfa-pinenu dla czasów reakcji 6 h i dłuższych. W procesie izomeryzacji alfa-pinenu stosuje się reaktory szklane, które są tańsze niż wykonane np. ze stali nierdzewnej, a sama izomeryzacja ta jest prowadzona pod ciśnieniem atmosferycznym i nie wymaga użycia aparatury ciśnieniowej, np. autoklawów. Ponadto katalizator do prowadzenia procesu izomeryzacji alfa-pinenu jest pochodzenia naturalnego i jest on jest stosunkowo tanim i łatwo dostępnym materiałem porowatym.

Sposób według wynalazku przedstawiono w przykładach wykonania. W reakcji z jego udziałem jako produkty główne powstawały kamfen i limonen z sumaryczną selektywnością sięgającą 80% mol.

Przykład 1

Do reaktora szklanego o pojemności 25 cm³, który był zaopatrzony w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne z funkcją grzania wprowadzano 2,949 g alfa-pinenu oraz 0,300 g katalizatora (montmorylonit). Reaktor umieszczano w łapie, a następnie zanurzano w łaźni olejowej i włączano mieszanie. Proces izomeryzacji alfa-pinenu badano w temperaturze 180°C, przy zawartości katalizatora 10% wag oraz w czasie reakcji 6 h. Po zakończonej syntezie roztwór poreakcyjny oddzielano od katalizatora przez odwirowanie. Analizę jakościową wykonano metodą chromatograficzną GC-MS z wykorzystaniem aparatu ThermoQuest, wyposażonego w detektor Voyager oraz kolumnę DB-5 (wypełniona fenylometylosilokasami, 30 m x 0.25 mm x 0.5 µm). Parametry analizy były następujące: przepływ helu 0,7 ml/min., temperatura dozownika 200°C, temperatura pieca izotermicznie przez 2,5 min w temp. 50°C, następnie wzrost z szybkością 10°C/min do 300°C. Analiza ilościowa wykonana była chromatografem Thermo Electron FOCUS wyposażonym w detektor FID oraz kolumnę TR FAME (filled with cyanopropylphenyl, 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm). Parametry pracy chromatografu były następujące: przepływ helu 0,7 ml/min, temperatura dozownika 200°C, temperatura detektora 200°C, temperatura pieca izotermicznie przez 7 min w temp. 60°C, następnie wzrost z szybkością 15°C/min do 240°C. W celu określenia składu mieszanin zastosowano metodą wzorca zewnętrznego. W badanych warunkach uzyskano następujące wartości selektywności głównych produktów: selektywność kamfenu 41% mol, selektywność limonenu 3% mol, selektywność alfa-terpinenu 9% mol, selektywność gamma-terpinenu 6% mol, selektywność terpinolenu 7% mol, selektywność p-cymenu 12% mol, a konwersja alfa-pinenu osiągnęła wartość 100% mol.

Przykład 2

Do reaktora szklanego o pojemności 25 cm³, który był zaopatrzony w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne z funkcją grzania wprowadzano 2,950 g alfa-pinenu oraz 0,075 g katalizatora (montmorylonit). Reaktor umieszczano w łapie, a następnie zanurzano w łaźni olejowej i włączano mieszanie. Proces izomeryzacji alfa-pinenu badano w temperaturze 160°C, przy zawartości katalizatora 2,5% wag. oraz w czasie reakcji 6 h. Po zakończonej syntezie roztwór poreakcyjny oddzielano od katalizatora przez odwirowanie. Analizę jakościową wykonano metodą chromatograficzną GC-MS z wykorzystaniem aparatu ThermoQuest, wyposażonego w detektor Voyager oraz kolumnę DB-5 (wypełniona fenylometylosilokasami, 30 m x 0.25 mm x 0.5 µm). Parametry analizy były następujące: przepływ helu 0,7 ml/min., temperatura dozownika 200°C, temperatura pieca izotermicznie przez 2,5 min w temp. 50°C, następnie wzrost z szybkością 10°C/min do 300°C. Analiza ilościowa wykonana była chromatografem Thermo Electron FOCUS wyposażonym w detektor FID oraz kolumnę TR FAME (filled with cyanopropylphenyl, 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm). Parametry pracy chromatografu były następujące: przepływ helu 0,7 ml/min, temperatura dozownika 200°C, temperatura detektora 200°C, temperatura pieca izotermicznie przez 7 min w temp. 60°C, następnie wzrost z szybkością 15°C/min do 240°C. W celu określenia składu mieszanin zastosowano metodą wzorca zewnętrznego. W badanych warunkach uzyskano następujące wartości selektywności głównych produktów: selektywność kamfenu 54% mol, selektywność limonenu 27% mol, selektywność gamma-terpinenu 1% mol, selektywność terpinolenu 1% mol, selektywność p-cymenu 4% mol, a konwersja alfa-pinenu osiągnęła wartość 26% mol.

Przykład 3

Do reaktora szklanego o pojemności 25 cm³, który był zaopatrzony w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne z funkcją grzania wprowadzano 2,946 g alfa-pinenu oraz 0,451 g katalizatora (montmorylonit). Reaktor umieszczano w łapie, a następnie zanurzano w łaźni olejowej i włączano mieszanie. Proces izomeryzacji alfa-pinenu badano w temperaturze 160°C, przy zawartości katalizatora 15% wag. oraz w czasie reakcji 6 h. Po zakończonej syntezie roztwór poreakcyjny oddzielano od katalizatora przez odwirowanie. Analizę jakościową wykonano metodą chromatograficzną GC-MS z wykorzystaniem aparatu ThermoQuest, wyposażonego w detektor Voyager oraz kolumnę DB-5 (wypełniona fenylometylosilokasami, 30 m x 0.25 mm x 0.5 µm). Parametry analizy były następujące: przepływ helu 0,7 ml/min., temperatura dozownika 200°C, temperatura pieca izotermicznie przez 2,5 min w temp. 50°C, następnie wzrost z szybkością 10°C/min do 300°C. Analiza ilościowa wykonana była chromatografem Thermo Electron FOCUS wyposażonym w detektor FID oraz kolumnę TR FAME (filled with cyanopropylphenyl, 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm). Parametry pracy chromatografu były następujące: przepływ helu 0,7 ml/min, temperatura dozownika 200°C, temperatura detektora 200°C, temperatura pieca izotermicznie przez 7 min w temp. 60°C, następnie wzrost z szybkością 15°C/min do 240°C. W celu określenia składu mieszanin zastosowano metodą wzorca zewnętrznego. W badanych warunkach uzyskano następujące wartości selektywności głównych produktów: selektywność kamfenu 36% mol, selektywność limonenu

3% mol, selektywność alfa-terpinenu 13% mol, selektywność gamma-terpinenu 8% mol, selektywność terpinolenu 8% mol, selektywność p-cymenu 9% mol, a konwersja alfa-pinenu osiągnęła wartość 100% mol.

Przykład 4

Do reaktora szklanego o pojemności 25 cm³, który był zaopatrzony w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne z funkcją grzania wprowadzano 14,700 g alfa-pinenu oraz 1,125 g katalizatora (montmorylonit). Reaktor umieszczano w łapie, a następnie zanurzano w łaźni olejowej i włączano mieszanie. Proces izomeryzacji alfa-pinenu badano w temperaturze 160°C, przy zawartości katalizatora 7,5% wag oraz w czasie reakcji 0,25 h. Po zakończonej syntezie roztwór poreakcyjny oddzielano od katalizatora przez odwirowanie. Analizę jakościową wykonano metodą chromatograficzną GC-MS z wykorzystaniem aparatu ThermoQuest, wyposażonego w detektor Voyager oraz kolumnę DB-5 (wypełniona fenylometylosilokasami, 30 m x 0.25 mm x 0.5 um). Parametry analizy były następujące: przepływ helu 0,7 ml/min., temperatura dozownika 200°C, temperatura pieca izotermicznie przez 2,5 min w temp. 50°C, następnie wzrost z szybkością 10°C/min do 300°C. Analiza ilościowa wykonana była chromatografem Thermo Electron FOCUS wyposażonym w detektor FID oraz kolumnę TR FAME (filled with cyanopropylphenyl, 30 m x 0.25 mm x 0.25 um). Parametry pracy chromatografu były następujące: przepływ helu 0,7 ml/min, temperatura dozownika 200°C, temperatura detektora 200°C, temperatura pieca izotermicznie przez 7 min w temp. 60°C, następnie wzrost z szybkością 15°C/min do 240°C. W celu określenia składu mieszanin zastosowano metodą wzorca zewnętrznego. W badanych warunkach uzyskano następujące wartości selektywności głównych produktów: selektywność kamfenu 41% mol, selektywność limonenu 48% mol, a konwersja alfa-pinenu osiągnęła wartość 1% mol.

Przykład 5

Do reaktora szklanego o pojemności 25 cm³, który był zaopatrzony w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne z funkcją grzania wprowadzano 14,700 g alfa-pinenu oraz 1,125 g katalizatora (montmorylonit). Reaktor umieszczano w łapie, a następnie zanurzano w łaźni olejowej i włączano mieszanie. Proces izomeryzacji alfa-pinenu badano w temperaturze 160°C, przy zawartości katalizatora 7,5% wag oraz w czasie reakcji 0,5 h. Po zakończonej syntezie roztwór poreakcyjny oddzielano od katalizatora przez odwirowanie. Analizę jakościową wykonano metodą chromatograficzną GC-MS z wykorzystaniem aparatu ThermoQuest, wyposażonego w detektor Voyager oraz kolumnę DB-5 (wypełniona fenylometylosilokasami, 30 m x 0.25 mm x 0.5 um). Parametry analizy były następujące: przepływ helu 0,7 ml/min., temperatura dozownika 200°C, temperatura pieca izotermicznie przez 2,5 min w temp. 50°C, następnie wzrost z szybkością 10°C/min do 300°C. Analiza ilościowa wykonana była chromatografem Thermo Electron FOCUS wyposażonym w detektor FID oraz kolumnę TR FAME (filled with cyanopropylphenyl, 30 m x 0.25 mm x 0.25 um). Parametry pracy chromatografu były następujące: przepływ helu 0,7 ml/min, temperatura dozownika 200°C, temperatura detektora 200°C, temperatura pieca izotermicznie przez 7 min w temp. 60°C, następnie wzrost z szybkością 15°C/min do 240°C. W celu określenia składu mieszanin zastosowano metodą wzorca zewnętrznego. W badanych warunkach uzyskano następujące wartości selektywności głównych produktów: selektywność kamfenu 51% mol, selektywność limonenu 31% mol, selektywność gamma-terpinenu 6% mol, selektywność terpinolenu 4% mol, a konwersja alfa-pinenu osiągnęła wartość 10% mol.

Przykład 6

Do reaktora szklanego o pojemności 25 cm³, który był zaopatrzony w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne z funkcją grzania wprowadzano 14,700 g alfa-pinenu oraz 1,125 g katalizatora (montmorylonit). Reaktor umieszczano w łapie, a następnie zanurzano w łaźni olejowej i włączano mieszanie. Proces izomeryzacji alfa-pinenu badano w temperaturze 160°C, przy zawartości katalizatora 7,5% wag oraz w czasie reakcji 24 h. Po zakończonej syntezie roztwór poreakcyjny oddzielano od katalizatora przez odwirowanie. Analizę jakościową wykonano metodą chromatograficzną GC-MS z wykorzystaniem aparatu ThermoQuest, wyposażonego w detektor Voyager oraz kolumnę DB-5 (wypełniona fenylometylosilokasami, 30 m x 0.25 mm x 0.5 um). Parametry analizy były następujące: przepływ helu 0,7 ml/min., temperatura dozownika 200°C, temperatura pieca izotermicznie przez 2,5 min w temp. 50°C, następnie wzrost z szybkością 10°C/min do 300°C. Analiza ilościowa wykonana była chromatografem Thermo Electron FOCUS wyposażonym w detektor FID oraz kolumnę TR FAME (filled with cyanopropylphenyl, 30 m x 0.25 mm x 0.25 um). Parametry pracy chromatografu były następujące: przepływ helu 0,7 ml/min, temperatura dozownika 200°C, temperatura detektora 200°C, temperatura pieca izotermicznie przez 7 min w temp. 60°C, następnie wzrost z szybkością 15°C/min do 240°C.

W celu określenia składu mieszanin zastosowano metodą wzorca zewnętrznego. W badanych warunkach uzyskano następujące wartości selektywności głównych produktów: selektywność kamfenu 38% mol, selektywność limonenu 16% mol, selektywność alfa-terpinenu 1% mol, selektywność gamma-terpinenu 1% mol, selektywność terpinolenu 4% mol, selektywność p-cymenu 9% mol, a konwersja alfa-pineny osiągnęła wartość 100% mol.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób izomeryzacji alfa-pineny w obecności katalizatora, pod ciśnieniem atmosferycznym, w temperaturze 80–180°C, z intensywnością mieszania 500 obr/minutę, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się montmorylonit utarty do rozmiaru ziaren poniżej < 0,25 mm oraz wysuszony w 100°C, w ilości 2,5–15% wagowych w mieszaninie reakcyjnej, przy czym stosuje się montmorylonit o składzie: SiO₂ – 60% wagowych, Al₂O₃ – 13% wagowych, CaO – 4,1% wagowych, Fe₂O₃ – 4,2% wagowych, MgO – 1,5% wagowych, Na₂O – 0,15% wagowych, MnO₂ – 0,09% wagowych, S – 1,1% wagowych, P – 1,7% wagowych, TiO₂ – 0,6% wagowych.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces izomeryzacji prowadzi się w czasie od 15 minut do 24 godzin.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do reaktora wprowadza się w pierwszej kolejności alfa-pinen, a później katalizator.