

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **236553**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **428125**

(22) Data zgłoszenia: **12.12.2018**

(51) Int. Cl.

C07C 5/22 (2006.01)

C07C 5/25 (2006.01)

C07C 5/29 (2006.01)

C07C 13/40 (2006.01)

B01J 29/06 (2006.01)

(54)

Sposób izomeryzacji alfa-pinenu w obecności katalizatora

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

15.06.2020 BUP 13/20

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

25.01.2021 WUP 02/21

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(y) wynalazku:

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

(74) Pełnomocnik:

rzec. pat. Renata Zawadzka

PL 236553 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób izomeryzacji alfa-pinenu w obecności katalizatora w wyniku którego otrzymuje się przede wszystkim 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. Jedna 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, alfa-felandren 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.423906 opisano zastosowanie katalizatorów Ti-MCM-41 otrzymanych metodą zol-żel opisaną przez R. Penga 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.

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.

Klinoptylolit jest zeolitowym minerałem krzemianowym. Zwykle występuje w formie skupień ziarnistych, ziemistych, łuskowych lub włóknistych i wykształca drobne kryształy o pokroju tabliczkowym oraz płytkowym. Jest to materiał kruchy i przezroczysty. Klinoptylolit tworzy się w wyniku działalności utworów hydrotermalnych i na skutek przeobrażenia szkliva, tufów i pyłów wulkanicznych. Niekiedy można go znaleźć w skałach osadowych – jest składnikiem bentonitów i niektórych ilowców. Klinoptylolit jest wykorzystywany do oczyszczania wody, jako dodatek do pasz, czy do użyźniania gleby, oczyszczania jej z metali ciężkich, pestycydów i toksyn, poprawia on też drenaż gleby oraz uzupełnia niezbędne minerały w glebie. Ponadto klinoptylolit redukuje obecność owadów i ich larw w glebie. Klinoptylolit jest też wykorzystywany w medycynie, np. do łagodzenia skutków ubocznych chemioterapii. Ponadto pomaga usuwać z organizmu metale ciężkie, toksyny i wolne rodniki. Może być też stosowany w leczeniu stanów bólowych, a także atopowego zapalenia skóry i łuszczycy.

Nieoczekiwanie okazało się, że klinoptylolit 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 75% 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, z intensywnością mieszania 500 obr/minutę, charakteryzuje się tym, że jako katalizator stosuje się klinoptylolit mający postać proszku o średnim rozmiarze cząstek wynoszącym 50 mikronów w ilości 2,5–15% wagowych w mieszaninie reakcyjnej. Proces izomeryzacji prowadzi się w temperaturze 80–180°C, 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 wysokich selektywności i wydajności kamfenu w stosunkowo niskich temperaturach (120–140°C) i w krótkim czasie reakcji – 0,5 h. W procesie izomeryzacji stosuje się reaktory szklane, które są tańsze niż wykonane np. ze stali nierdzewnej. Ponadto izomeryzacja ta jest prowadzona pod ciśnieniem atmosferycznym i nie wymaga użycia aparatury ciśnieniowej, np. autoklawów. Inną, istotną korzyścią zastosowanej metody izomeryzacji alfa-pinenu jest otrzymywanie w niej drugiego cennego produktu, jakim jest limonen. Ponadto katalizator zeolitowy pochodzenia naturalnego – klinoptylolit jest stosunkowo tanim i łatwo dostępnym materiałem porowatym.

Sposób według wynalazku przedstawiono w przykładach wykonania, przy czym zastosowano klinoptylolit pochodzący z Turcji, który miał następujący skład przedstawiony w tabeli 1.

Tabela 1

	Zawartość (% wag.)
SiO ₂	65-72
Al ₂ O ₃	10-12
CaO	2,4-3,7
K ₂ O	2,5-3,8
Fe ₂ O ₃	0,7-1,9
MgO	0,9-1,2
Na ₂ O	0,1-0,5
MnO	0-0,08
Cr ₂ O ₃	0-0,01
P ₂ O ₅	0,02-0,03

W reakcji z jego udziałem jako produkt główny powstawał kamfen (selektywność sięgająca 75% mol) oraz limonen (selektywność do 33% mol), pozostałe produkty tworzyły się ze znacznie niższymi selektywnościami.

Przykład 1

Do reaktora szklanego o pojemności 25 cm³, który był zaopatrzony w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne z funkcją grzania wprowadzano 2,969 g alfa-pinenu oraz 0,300 g katalizatora (klinopitylolit). Reaktor umieszczano w łaźnie olejowej i włączano mieszanie. Proces izomeryzacji alfa-pinenu badano w temperaturze 80°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 fenylometylosiloksanami, 30 m × 0,25 mm × 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 × 0,25 mm × 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 metodę wzorca zewnętrznego. W badanych warunkach uzyskano następujące wartości selektywności głównych produktów: selektywność kamfenu i limonenu wynosiła 0% mol, a konwersja alfa-pinenu osiągnęła wartość 1,5% mol.

Przykład 2

Do reaktora szklanego o pojemności 25 cm³, który był zaopatrzony w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne z funkcją grzania wprowadzano 2,963 g alfa-pinenu oraz 0,303 g katalizatora (klinopitylolit). Reaktor umieszczano w łaźnie 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 fenylometylosiloksanami, 30 m × 0,25 mm × 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 × 0,25 mm × 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 metodę wzorca zewnętrznego. W badanych warunkach uzyskano następujące wartości selektywności głównych produktów: selektywność kamfenu 38% mol, selektywność alfa-terpinenu 10% mol, selektywność gamma-terpinenu 4% mol, selektywność terpinolenu 1% mol, p-cymen 10,6% mol, a konwersja alfa-pinenu osiągnęła wartość 100% mol.

Przykład 3

Do reaktora szklanego o pojemności 25 cm³, który był zaopatrzony w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne z funkcją grzania wprowadzano 2,947 g alfa-pinenu oraz 0,075 g katalizatora (klinopitylolit). Reaktor umieszczano w łaźnie olejowej i włączano mieszanie. Proces izomeryzacji alfa-pinenu badano w temperaturze 140°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 fenylometylosiloksanami, 30 m × 0,25 mm × 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 × 0,25 mm × 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 metodę wzorca zewnętrznego. W badanych warunkach uzyskano następujące

wartości selektywności głównych produktów: selektywność kamfenu 33% mol, selektywność limonenu 18% mol, a konwersja alfa-pinenu osiągnęła wartość 21% mol.

Przykład 4

Do reaktora szklanego o pojemności 25 cm³, który był zaopatrzony w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne z funkcją grzania wprowadzano 2,978 g alfa-pinenu oraz 0,450 g katalizatora (klinopitylolit). Reaktor umieszczano w łapie, a następnie zanurzano w łaźni olejowej i włączano mieszanie. Proces izomeryzacji alfa-pinenu badano w temperaturze 140°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 fenylometylosiloksanami, 30 m × 0,25 mm × 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 × 0,25 mm × 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 metodę wzorca zewnętrznego. W badanych warunkach uzyskano następujące wartości selektywności głównych produktów: selektywność kamfenu 52% mol, selektywność limonenu 28% mol, a konwersja alfa-pinenu osiągnęła wartość 100% 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 (klimopitylolit). Reaktor umieszczano w łapie, a następnie zanurzano w łaźni olejowej i włączano mieszanie. Proces izomeryzacji alfa-pinenu badano w temperaturze 140°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 fenylometylosiloksanami, 30 m × 0,25 mm × 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 × 0,25 mm × 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 metodę wzorca zewnętrznego. W badanych warunkach uzyskano następujące wartości selektywności głównych produktów: selektywność kamfenu 0% mol, selektywność limonenu 0% mol, a konwersja alfa-pinenu osiągnęła wartość 1% 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 (klimopitylolit). Reaktor umieszczano w łapie, a następnie zanurzano w łaźni olejowej i włączano mieszanie. Proces izomeryzacji alfa-pinenu badano w temperaturze 140°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 fenylometylosiloksanami, 30 m × 0,25 mm × 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 × 0,25 mm × 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 metodę wzorca zewnętrznego. W badanych warunkach uzyskano następujące wartości selektywności głównych produktów: selektywność kamfenu 75% mol, selektywność limonenu 3% mol, a konwersja alfa-pinenu osiągnęła wartość 5% mol.

Przykład 7

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 (klinoptylolit). Reaktor umieszczano w łąpie, a następnie zanurzano w łaźni olejowej i włączano mieszanie. Proces izomeryzacji alfa-pinenu badano w temperaturze 140°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 fenylometylosiloksanami, 30 m × 0,25 mm × 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 × 0,25 mm × 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 metodę wzorca zewnętrznego. W badanych warunkach uzyskano następujące wartości selektywności głównych produktów: selektywność kamfenu 48% mol, selektywność limonenu 10% mol, a konwersja alfa-pinenu osiągnęła wartość 100% mol.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób izomeryzacji alfa-pinenu w obecności katalizatora, pod ciśnieniem atmosferycznym, z intensywnością mieszania 500 obr/minutę, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się klinoptylolit, mający postać proszku o średnim rozmiarze cząstek wynoszącym 50 mikronów, w ilości 2,5–15% wagowych w mieszaninie reakcyjnej.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces izomeryzacji prowadzi się w temperaturze 80–180°C, 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.