

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL** (11) **241532**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **433647**

(22) Data zgłoszenia: **23.04.2020**

(51) Int.Cl.

C07C 29/56 (2006.01)

C07C 27/00 (2006.01)

B01J 21/16 (2006.01)

(54)

Sposób izomeryzacji geraniolu w obecności katalizatora

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

25.10.2021 BUP 30/21

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

17.10.2022 WUP 42/22

(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
ANDRZEJ PEREC, Koszalin, PL
JADWIGA TOŁPA, Gwizdów, PL
MARCIN KUJBIDA, Gorzów Wielkopolski, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Monika Wielecka

PL 241532 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób izomeryzacji geraniolu w obecności katalizatora, w wyniku którego otrzymuje się takie cenne związki jak: linalol i izocembrol, tunbergol.

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 także w przemyśle perfumeryjnym (również w postaci octanu linalolilu). Linalol używany też jest jako insektycyd (działa on odstraszająco na pchły, karaluchy, czy komary). Linalol może również znaleźć zastosowania w medycynie, gdyż wstępne badania pokazały, że związek ten podawany przez wdychanie zmniejszał stres u szczurów.

Jednocześnie bardzo wartościowymi związkami powstającym podczas izomeryzacji geraniolu są: izocembrol i tunbergol. Związki te wykazują działanie antynowotworowe, a także antyoksydacyjne i antymikrobiologiczne. Ponadto mogą one być stosowane do syntezy innych związków biologicznie aktywnych.

Montmorylonit to minerał z gromady krzemianów, zaliczany do minerałów ilastych (grupa smektytów). Jest uwodnionym glinokrzemianem o następującej wzorcowej formule: $(\text{Na}, \text{Ca})_{0,3}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$. Tworzy bardzo drobne, łuskowate kryształy o średnicy nie przekraczającej 1 mikrometra. Zbudowany jest z trzech pakietów T-O-T charakterystycznych dla krzemianów o strukturze 2:1. Warstwa tetraedryczna (T) jest zbudowana z atomów krzemu, natomiast oktaedryczna (O) zawiera atomy glinu. Tetraedry mogą posiadać zamiast atomów krzemu również i atomy glinu, a oktaedry, krzem, glin, magnez czy żelazo. Pomiędzy pakietami znajduje się warstwa jonów wymiennych gdzie mogą znajdować się kationy: Na^+ , Ca^{2+} , Li^+ , Mg^{2+} oraz Al^{3+} . Stanowi ważny surowiec 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.

W. Yu ze współpracownikami (Chinese Chemical Letters vol. 13, no. 6, 495–496, 2002) opisał izomeryzację geraniolu katalizowaną przez $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Jako produkty w tej reakcji powstawały linalol i alfa-terpineol. Reakcję izomeryzacji prowadzono w acetonitrylu (przez rozpuszczanie geraniolu i katalizatora w tym rozpuszczalniku). Stosowano temperaturę pokojową i czas reakcji 4 h.

W patencie US 7 126 033 z 2006 opisano izomeryzację mieszaniny geraniol/nerol. Reakcję izomeryzacji prowadzono w reaktorze o pojemności 1,6 litra, który był zaopatrzony w mieszadło. Do 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% nadtlenu 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°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 geraniolem (uzyskano tutaj takie same wyniki, jak dla mieszaniny geraniol/nerol opisywanej wyżej) i z mieszaniną geraniol/nerol uzyskaną z procesu hydrogenacji cytralu, która miała następujący skład: 72% geraniolu, 21% nerolu, 2% cytronellolu i 2% izonerolu. W przypadku mieszaniny po procesie hydrogenacji cytralu uzyskano po zakończeniu procesu 6570 g linalolu o czystości 98%.

P. Srivastava ze współpracownikami (Radiochemistry, vol. 52, No. 5, str. 561–564, 2010) opisał izomeryzację geraniolu wywołaną promieniami gamma. W tym rozwiązaniu roztwór 500 mg geraniolu rozpuszczonego w 5 ml metanolu naświetlano promieniami gamma, których źródłem był ^{60}Co . Podczas naświetlania geraniol izomeryzował do nerolu i linalolu.

V. Tsitsishvili ze współpracownikami (Bulletin of the Georgian National Academy of Sciences vol. 12, no. 3, 62–69, 2018) i T. Ramishvili ze współpracownikami (International Journal of Recent Scientific

Research vol. 9, no. 3, 25454–25460, 2018) opisywał izomeryzację geraniolu na mikro- i mezoporowatych zeolitach BEA. Izomeryzację geraniolu prowadzono w fazie ciekłej, w reaktorze szklanym o pojemności 50 ml, który był wyposażony w chłodnicę zwrotną, termometr i wlot do wprowadzania gazu inertnego oraz mieszadło magnetyczne. Izomeryzacja była prowadzona bez udziału rozpuszczalnika, przy stosunkach wagowych katalizator/geraniol od 0,0075 do 0,053 g/g (od 0,75% wag. od 5,3% wag.), w atmosferze gazu obojętnego (azot, argon) i w temperaturach od 27 do 150°C. Reakcję prowadzono w czasie od 1 do 2 h. Po reakcji katalizator oddzielano przez odwirowanie. Wśród produktów otrzymywano między innymi: linalol, farnesol, beta-mircen, limonen, ocymen, alfa-terpineol, nerol, geranylgeraniol, dimircen i tunbergol. 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 sepiolit w ilości 2,5–15% wagowych w mieszaninie reakcyjnej. W badaniach zastosowano sepiolit o następującym składzie: glin 1,60%, krzem 47,29%, wapń 13,85%, potas 0,38%, magnez 35,66%, tytan 0,16% i żelazo 0,36%. Proces izomeryzacji geraniolu prowadzono w temperaturze 80–150°C i w czasie od 15 minut do 24 godzin, w atmosferze powietrza, pod ciśnieniem atmosferycznym, stosując intensywność mieszania 500 obr/min. Do reaktora wprowadzano w pierwszej kolejności geraniol, a później katalizator.

W zgłoszeniu patentowym P.429588 opisano izomeryzację geraniolu na klinoptylolicie (zeolit pochodzenia naturalnego). Sposób izomeryzacji geraniolu przebiegał 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: SiO₂ – 65–72%, Al₂O₃ – 10–12%, CaO – 2,4–3,7%, K₂O – 2,5–3,8%, Fe₂O₃ – 0,7–1,9%, MgO – 0,9–1,2%, Na₂O – 0,1–0,5%, MnO – 0–0,08%, Cr₂O₃ – 0–0,01%, P₂O₅ – 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 otrzymany metodą bezpośrednią (metoda opisana przez A. Kumar, D. Srinivas, Selective oxidation of cyclic olefins over framework Ti-substituted, three-dimensional, mesoporous Ti-SBA-12 and Ti-SBA-16 molecular sievers, 2012, Catalysis Today, 198, 59–68) lub przez impregnację (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 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, którą prowadzono w fazie ciekłej. Katalizator do procesu izomeryzacji przygotowywano w ten sposób, że mielono go do postaci proszku i odsiewano na sicie 0,25 mm haloizyt, a samej izomeryzacji stosowano go 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.

Do tej pory w literaturze nie opisano zastosowania montmorylonitu w izomeryzacji geraniolu. Nie spodziewanie 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 zmielony do postaci proszku i odsiany na sicie 0,25 mm montmorylonit w ilości 1–10% wagowych w mieszaninie reakcyjnej. Stosuje się montmorylonit o następującym składzie: glin 2,69%, krzem 20,16%, fosfor 0,16%, chlor 0,20%, potas 2,13%, wapń 0,38%, tytan 0,47%, żelaza 2,81%. Proces izomeryzacji geraniolu prowadzi się w temperaturze 50–80°C i w czasie od 15 minut do 24 godzin, w atmosferze powietrza, pod ciśnieniem atmosferycznym, stosując intensywność mieszania 500 obr/min. Do reaktora wprowadza się w pierwszej kolejności geraniol, a później katalizator.

W reakcji geraniol izomeryzował głównie do linalolu, izocembrolu i tunbergolu.

Zaletą zastosowanego sposobu izomeryzacji jest to, że stosuje się w nim reaktory szklane, które są tańsze niż wykonane np. ze stali nierdzewnej. Ponadto izomeryzacja ta jest prowadzona pod ciśnieniem atmosferycznym w obecności powietrza, bez wprowadzania do reaktora gazów inertnych (azot, argon) i nie wymaga użycia aparatury ciśnieniowej, np. autoklawów. W czasie reakcji nie stosuje się też dodatku żadnego rozpuszczalnika. W reakcji jako produkty główne powstawały: linalol (selektywność do 41% mol), izocembrol (selektywność sięgająca 28% mol) i tunbergol (selektywność do 29% mol). Dodatkową zaletą opisywanego procesu jest to, że zastosowany w procesie izomeryzacji katalizator – montmorylonit, pozwala uzyskać już w bardzo krótkim czasie prowadzenia reakcji bardzo wysokie konwersje geraniolu, np. dla czasu reakcji konwersja geraniolu wynosi już 80% mol, a dla 1 h 88% mol.

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 zmielonego do postaci proszku i odsianego na sicie 0,25 mm katalizatora w postaci montmorylonitu. Reaktor umieszczano w łapie, 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 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 linalolu 8% mol, selektywność izocembrolu 7% mol i selektywność tunbergolu 7% mol. Konwersja geraniolu wyniosła 80% 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 zmielonego do postaci proszku i odsianego na sicie 0,25 mm katalizatora w postaci montmorylonitu. 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 (30m 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 pore-

akcyjnych zastosowano metodę normalizacji wewnętrznej. W badanych warunkach uzyskano następujące wartości selektywności głównych produktów: selektywność linalolu 34% mol, selektywność izocembrolu 18% mol i selektywność tunbergolu 21% mol. Konwersja geraniolu wyniosła 80% mol.

Przykład 3

Do reaktora szklanego o pojemności 25 cm³, który był zaopatrzony w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne z funkcją grzania wprowadzano 3,000 g geraniolu oraz 0,03 g zmielonego do postaci proszku i odsianego na sicie 0,25 mm katalizatora w postaci montmorylonitu. Reaktor umieszczano w łapie, a następnie zanurzano w łaźni olejowej i włączano mieszanie. Proces izomeryzacji geraniolu badano w temperaturze 90°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 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 następujące wartości selektywności głównych produktów: selektywność linalolu 36% mol, selektywność izocembrolu 27% mol i selektywność tunbergolu 27% mol. Konwersja geraniolu wyniosła 100% mol.

Przykład 4

Do reaktora szklanego o pojemności 25 cm³, który był zaopatrzony w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne z funkcją grzania wprowadzano 3,000 g geraniolu oraz 0,32 g zmielonego do postaci proszku i odsianego na sicie 0,25 mm katalizatora w postaci montmorylonitu. Reaktor umieszczano w łapie, a następnie zanurzano w łaźni olejowej i włączano mieszanie. Proces izomeryzacji geraniolu badano w temperaturze 90°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 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 następujące wartości selektywności głównych produktów: selektywność linalolu 6% mol, selektywność izocembrolu 2% mol i selektywność tunbergolu 4% mol. Konwersja geraniolu wyniosła natomiast 100% mol.

Przykład 5

Do reaktora szklanego o pojemności 25 cm³, który był zaopatrzony w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne z funkcją grzania wprowadzano 3,00 geraniolu oraz 0,03 g zmielonego do postaci proszku i odsianego na sicie 0,25 mm katalizatora w postaci montmorylonitu. Reaktor umieszczano w łapie, a następnie zanurzano w łaźni olejowej i włączano mieszanie. Proces izomeryzacji geraniolu badano w temperaturze 90°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 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 następujące wartości selektywności głównych produktów: selektywność linalolu 28% mol, selektywność izocembrolu 5% mol i selektywność tunbergolu 5% mol. Konwersja geraniolu wyniosła 80% mol.

Przykład 6

Do reaktora szklanego o pojemności 25 cm³, który był zaopatrzony w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne z funkcją grzania wprowadzano 3,00 g geraniolu oraz 0,03 g zmielonego do postaci proszku i odsianego na sicie 0,25 mm katalizatora w postaci montmorylonitu. Reaktor umieszczano w łapie, a następnie zanurzano w łaźni olejowej i włączano mieszanie. Proces izomeryzacji geraniolu badano w temperaturze 90°C, przy zawartości katalizatora 1% wag. oraz w czasie reakcji 24h. Po za-

kończonej 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 następujące wartości selektywności głównych produktów: selektywność linalolu 17% mol, selektywność izocembrolu 2% mol i selektywność tunbergolu 2% mol. Konwersja geraniolu wyniosła 98% mol.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób izomeryzacji geraniolu w fazie ciekłej, w obecności katalizatora, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się zmielony do postaci proszku i odsiany na sicie 0,25 mm montmorylonit w ilości 1–10% wagowych w mieszaninie reakcyjnej.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się montmorylonit o następującym składzie: glin 2,69%, krzem 20,16%, fosfor 0,16%, chlor 0,20%, potas 2,13%, wapń 0,38%, tytan 0,47%, żelaza 2,81%.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces izomeryzacji geraniolu prowadzi się w temperaturze 50–80°C i w czasie od 15 minut do 24 godzin, w atmosferze powietrza, 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.