

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 243585 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **438254**

(22) Data zgłoszenia: **2021.06.24**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2022.12.27 BUP 52/2022**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.09.11 WUP 37/2023**

(51) MKP:

C07C 5/22 (2006.01)

C07C 13/40 (2006.01)

B01J 29/06 (2006.01)

B01J 21/06 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**ZACHODNIOPOMORSKI UNIWERSYTET
TECHNOLOGICZNY W SZCZECINIE,
Szczecin, PL
AKADEMIA IM. JAKUBA Z PARADYŻA
W GORZOWIE WIELKOPOLSKIM,
Gorzów Wielkopolski, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**AGNIESZKA WRÓBLEWSKA, Szczecin, PL
PIOTR MIĄDLICKI, Szczecin, PL
ANNA FAJDEK-BIEDA, Gorzów Wielkopolski, PL
ALEKSANDRA RADOMSKA-ZALAS,
Gorzów Wielkopolski, PL
JADWIGA TOŁPA, Gwizdów, PL**

(74) Pełnomocnik:

Monika Wielecka, Szczecin, PL

(54) Tytuł:

Sposób izomeryzacji geraniolu w obecności katalizatora

PL 243585 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób izomeryzacji geraniolu w obecności katalizatora. W wyniku izomeryzacji jako główny produkt procesu izomeryzacji otrzymuje się beta-pinen.

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 muszkatołowej, buzdyganku, kopru włoskiego, rozmarynu i szalwii. Beta-pinen jest też składnikiem terpentyny otrzymywanej z żywicy sosny. Ma on drzewnozielony zapach, przypominający zapach sosny. Jego izomerem jest alfa-pinen. Zarówno alfa-pinen jak i beta-pinen wykazują właściwości rozgrzewające, antyseptyczne, żółciopędne oraz moczopędne. Ponadto mogą być stosowane w przemyśle perfumeryjnym i kosmetycznym, jako dodatek smakowy i aromatyzujący (zapachowy) dodawany do żywności oraz w produktach chemii gospodarczej, np. jako komponent w kostkach do WC.

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 mieszało magnetyczne. Izomeryzacja była prowadzona bez udziału rozpuszczalnika, przy stosunkach wagowych katalizator/geraniol od 0,0075 do 0,053 g/g (od 0,75% wag. od 5,3% wag.), w atmosferze gazu obojętnego (azot, argon) i w temperaturach od 27 do 150°C. Reakcję prowadzono w czasie od 1 do 2 h. Po reakcji katalizator oddzielano przez odwirowanie. Wśród produktów otrzymywano między innymi: linalol, farnesol, beta-mircen, limonen, ocymen, alfa-terpineol, nerol, geranylgeraniol, dimircen i thunbergol. Konwersja geraniolu sięgała 40%.

W zgłoszeniu patentowym P.429587 opisano izomeryzację geraniolu na sepiolicie. Sposób izomeryzacji geraniolu przebiegał w fazie ciekłej i w obecności katalizatora, przy czym stosowano katalizator zmielony do postaci proszku i odsiany na sicie 0,25 mm 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 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, 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 mironekuttonu 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 mironekuton o następującym składzie: glin 2,825%, krzem 13,579%, fosfor 0,165%, siarka 0,930%, chlor 0,150%, potas 2,351%, wapń 4,895%, tytan 0,489, wanad 0,014%, chrom 0,004%, mangan 0,097%, żelazo 5,473% i nikiel 0,008%. Proces izomeryzacji geraniolu prowadzono w temperaturze 80–130°C, w czasie od 15 minut do 24 godzin, w atmosferze powietrza i pod ciśnieniem atmosferycznym oraz stosując intensywność mieszania 500 obr/min. Do reaktora wprowadzano w pierwszej kolejności geraniol, a później katalizator. W reakcji jako produkty główne powstawały: izocembrol (selektywność sięgająca 64% mol), tunbergol (selektywność do 36% mol) i linalol (selektywność do 17% mol), pozostałe produkty tworzyły się ze znacznie niższymi selektywnościami.

W zgłoszeniu patentowym P 431754 opisano izomeryzację geraniolu na haloizycie. Sposób izomeryzacji geraniolu przebiegał w fazie ciekłej i w obecności katalizatora, przy czym stosowano katalizator zmielony do postaci proszku i odsiany na sicie 0,25 mm haloizyt w ilości 2,5–15% wagowych w mieszaninie reakcyjnej. Zastosowany haloizyt miał następujący skład: glin 10,27%, krzem 11,10%, fosfor 0,31%, wapń 0,70%, potas 0,22%, żelazo 20,60%, tytan 1,76% i mangan 0,35%. Proces izomeryzacji geraniolu prowadzono w temperaturze 80–150°C i w czasie od 15 minut do 24 godzin, w atmosferze powietrza, pod ciśnieniem atmosferycznym, stosując intensywność mieszania 500 obr/min. Do reaktora wprowadzano w pierwszej kolejności geraniol, a później katalizator. W reakcji jako produkty główne powstawały: izocembrol (selektywność sięgająca 17% mol), tunbergol (selektywność do 34% mol), linalol (selektywność do 3% mol) i nerol (selektywność do 3% mol). Pozostałe produkty tworzyły się ze znacznie niższymi selektywnościami.

W zgłoszeniu patentowym P 433647 opisano izomeryzację geraniolu na naturalnym 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, w bardzo krótkim czasie reakcji możliwe było osiągnięcie bardzo wysokie konwersje geraniolu, np. dla czasu 1 h 88% mol.

W 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 50–80°C, w czasie od 15 minut do 3 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 zgłoszeniu patentowym P 436839 opisano izomeryzację geraniolu na ałunie 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 ałun 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).

Nieoczekiwanie okazało się, że ziemia okrzemkowa nazywana również diatomową lub diatomitem jest aktywnym katalizatorem w procesie przemiany geraniolu do beta-pinenu.

Sposób izomeryzacji geraniolu w fazie ciekłej, według wynalazku, w obecności katalizatora, w temperaturze 80–150°C, przy ilości katalizatora od 1 do 10% wagowych, w czasie od 15 minut do 24 godzin, w atmosferze powietrza i pod ciśnieniem atmosferycznym, charakteryzuje się tym, że jako katalizator stosuje się ziemię okrzemkową w postaci diatomitu o następującym składzie: O 53,07%, Si 45,77%, Al 1,16%. Korzystnie proces prowadzi się stosując intensywność mieszania 500 obr/min. Do reaktora wprowadza się w pierwszej kolejności geraniol, a później katalizator.

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 inercyjnych (azot, argon) i nie wymaga użycia aparatury ciśnieniowej, np. autoklawów. W czasie reakcji nie stosuje się też dodatku żadnego rozpuszczalnika. W reakcji jako produkt główny powstaje z bardzo wysoką selektywnością, sięgającą 99% mol, beta-pinen. Dzięki zastosowaniu diatomitu w badanym procesie otrzymano bardzo selektywnie bardzo cenny produkt dla przemysłu kosmetycznego, medycyny oraz do syntez w przemyśle organicznym. Otrzymywanie tak wysokich selektywności jednego produktu (w przypadku pozostałych katalizatorów stosowanych przez nasz zespół w tym procesie nie było dotąd obserwowane) przy konwersji geraniolu sięgającej 100% mol, zapewnia łatwiejszy rozdział mieszaniny poreakcyjnej i wiąże się też z mniejszymi kosztami prowadzenia procesu.

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 (diatomitu). 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 (30m x 0.32 mm x 0.25 μ m). 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 głównego produktu beta-pinenu 99%. Konwersja geraniolu wyniosła 82% 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 (diatomitu). Reaktor umieszczano w łańpie, a następnie zanurzano w łaźni olejowej i włączano mieszanie. Proces izomeryzacji geraniolu badano w temperaturze 150°C, przy zawartości katalizatora 5% wag. oraz w czasie reakcji 3 h. Po zakończonej syntezie roztwór poreakcyjny oddzielano od katalizatora przez odwirowanie. Analizę ilościową wykonano metodą chromatografii gazowej, do analiz zastosowano chromatograf gazowy Thermo Electron FOCUS wyposażony w detektor FID oraz kolumnę RTX-5 (30 m x 0.32 mm x 0.25 μ m). 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 produktu głównego beta-pinenu 86% mol. 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 0,03 g katalizatora (diatomitu). 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 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 μ m). 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 produktu głównego beta-pinenu 94% mol. Konwersja geraniolu wyniosła 96% mol.

Przykład 4

Do reaktora szklanego o pojemności 25 cm³, który był zaopatrzony w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne z funkcją grzania wprowadzano 3,000 g geraniolu oraz 0,32 g katalizatora (ałunu glinowo-potasowego). Reaktor umieszczano w łaźni, 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 μ m). 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 produktu głównego beta-pinenu 88% mol. Konwersja geraniolu wyniosła 77% 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 0,03 g katalizatora (ałunu glinowo-potasowego). Reaktor umieszczano w łaźni, 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 μ m). 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 produktu głównego beta-pinenu 84% mol. Konwersja geraniolu wyniosła 93% 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 (ałunu glinowo-potasowego). Reaktor umieszczano w łaźni, 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 μ m). 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 produktu głównego beta-pinenu 63% mol. Konwersja geraniolu wyniosła 96% mol.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób izomeryzacji geraniolu w fazie ciekłej, w obecności katalizatora, w temperaturze 80–150°C, przy ilości katalizatora od 1 do 10% wagowych, w czasie od 15 minut do 24 godzin, w atmosferze powietrza i pod ciśnieniem atmosferycznym, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się ziemię okrzemkową w postaci diatomitu o następującym składzie: O 53,07%, Si 45,77%, Al 1,16%.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces izomeryzacji geraniolu prowadzi się stosując intensywność mieszania 500 obr/min.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do reaktora wprowadza się w pierwszej kolejności geraniol, a później katalizator.