

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 242206 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **434540**

(22) Data zgłoszenia: **2020.07.02**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2022.01.03 BUP 01/2022**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.01.30 WUP 05/2023**

(51) MKP:

C07C 35/28 (2006.01)

C07C 49/627 (2006.01)

C07D 303/04 (2006.01)

B01J 29/40 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**AGNIESZKA WRÓBLEWSKA, Szczecin, PL
JADWIGA TOŁPA, Gwizdów, PL
PIOTR MIADLICKI, Szczecin, PL
BEATA MICHALKIEWICZ, Szczecin, PL**

(74) Pełnomocnik:

Monika Wielecka, Szczecin, PL

(54) Tytuł:

Sposób utleniania α -pinenu w obecności katalizatora ZSM-5

PL 242206 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób utleniania α -pinenu w obecności katalizatora ZSM-5.

α -Pinen jest głównym składnikiem terpentyny, otrzymywanej z żywicy sosny. Tworzy się on również jako produkt uboczny w trakcie produkcji celulozy. Cena α -pinenu jest stosunkowo niska. Uważa się go za surowiec odnawialny o wielkim potencjale w produkcji leków, kosmetyków, perfum i aromatów spożywczych.

W publikacji B. Qi, X.-H. Lu, S.-Y. Fang, J. Lei, Y.-L. Dong, D. Zhou, Q.-H. Xia, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 334 (2011) 44–51 przedstawiono metodę utleniania α -pinenu przy zastosowaniu Co-ZSM-5 (ZSM-5 po wymianie jonowej sodu na kobalt). Proces prowadzono głównie w dimetyloformamidzie, ale także w dimetyloacetamidzie, dioksanie, cykloheksanolu i toluenie, które służyły jako rozpuszczalniki. Wodorotlenek tert-butyłu posłużył jako inicjator reakcji. Utleniaczem był tlen z powietrza, który doprowadzono przez barbotaż. Reakcja była prowadzona w temperaturze 50–100°C przez 5 godzin. Autorom udało się uzyskać konwersję α -pinenu 68,3%. Głównym produktem utleniania był tlenek α -pinenu (selektywność do 71,4%). Otrzymano również werbenol i werbenon. Wprowadzenie do Co-ZSM-5 ligandów typu zasady Schiffa pozwoliło na zwiększenie konwersji α -pinenu do 95,3% i selektywności do tlenku α -pinenu do 88,4%.

W publikacji B. Tang, X.-H. Lu, D. Zhou, J. Lei, Z.-H. Niu, J. Fan, Q.-H. Xia, *Catalysis Communications* 21 (2012) 68–71 opisano także badanie kobaltowych formy zeolitów Co-ZSM-5 β , 3A, 4A, Y jako katalizatorów utleniania α -pinenu. Przy zastosowaniu Co-ZSM-5 uzyskano najwyższą konwersję α -pinenu równą 92,8%. Selektywność w stosunku do tlenku α -pinenu wyniosła 86,1%. Pozostałymi produktami były werbenol i werbenon. Proces prowadzono w obecności wodoronadtlenku tert-butyłu i w dimetyloformamidzie jako rozpuszczalniku. Utleniaczem był tlen z powietrza doprowadzany do środowiska reakcji przez barbotaż. Reakcję prowadzono przez 5 godzin w temperaturze 90°C.

W zgłoszeniu patentowym PL 231812 opisano proces utleniania α -pinenu na katalizatorze ZSM-5. Katalizator ZSM-5 stosowano w ilości 10% wag. w mieszaninie reakcyjnej, przy czym proces prowadzono pod ciśnieniem atmosferycznym, w atmosferze powietrza, w temperaturze 40–120°C, w czasie od 1 do 48 godzin, stosując intensywność mieszania 500 obr/minutę. Do reaktora szklanego wprowadzano w pierwszej kolejności α -pinen, a później katalizator. Jako produkty główne tego procesu otrzymano: tlenek α -pinenu, diol tlenku α -pinenu, sobrerol, werbenol, werbenon, karweol, myrtenol, myrtenal, pinokarweol, aldehyd kamfoleinowy, 3-pinen-2-ol i izopinokamfenol.

W zgłoszeniu patentowym P. 424690 opisano sposób utleniania α -pinenu w obecności katalizatora, pod ciśnieniem atmosferycznym, w atmosferze powietrza, z intensywnością mieszania 500 obr/minutę, w którym stosowano katalizator TS-1 (katalizator o takiej samej strukturze co ZSM-5, ale zawierający w swoim składzie tytan) o zawartości tytanu od 3,08 do 9,92% wag., w ilości od 0,25 do 10% wag. w mieszaninie reakcyjnej, przy czym proces prowadzono w temperaturze 60–140°C i w czasie od 0,25 do 72 godzin. Do reaktora szklanego wprowadzano w pierwszej kolejności α -pinen, a później katalizator. Głównym produktem reakcji był tlenek α -pinenu, oprócz niego w większych ilościach tworzyły się: werbenol, werbenon, karweol, myrtenol, myrtenal i kamfoleinowy aldehyd.

W zgłoszeniu patentowym PL235283 opisano proces utleniania α -pinenu w obecności katalizatora TS-1 za pomocą tlenu cząsteczkowego. W procesie tym głównym produktem reakcji przy dłuższych czasach reakcji był werbenol. Katalizatory TS-1 otrzymano metodą hydrotermalną opisaną przez A. Thangaraja i współpracowników (Direct catalytic hydroxylation of benzene with hydrogen peroxide over titanium-silicalite zeolites, *Appl. Catal.* 57 (1990) L1–L3). Otrzymano 4 katalizatory TS-1 o następującej zawartości tytanu: TS-1 40:1 o zawartości tytanu 3,08% wag, TS-1 30:1 o zawartości tytanu 3,39% wag., TS-1 20:1 o zawartości tytanu 5,42% wag. i TS-1 10:1 o zawartości tytanu 9,92% wag. Przy czym najbardziej aktywny w procesie utleniania α -pinenu okazał się katalizator TS-1 20:1 o zawartości tytanu 5,42% wag. Utlenianie w obecności katalizatora TS-1 prowadzono pod ciśnieniem atmosferycznym i z intensywnością mieszania 500 obr/minutę. Katalizator TS-1 stosowano w ilości 1% wag. w mieszaninie reakcyjnej, przy czym proces prowadzono w atmosferze tlenu, który był podawany z butli z szybkością 20 ml/min. Proces utleniania przebiegał w temperaturze 80°C i w czasie od 3 do 24 godzin. Do reaktora szklanego wprowadzano najpierw α -pinen, a później katalizator.

W zgłoszeniu patentowym P. 430504 opisano sposób utleniania α -pinenu w obecności katalizatora TS-1 o zawartości tytanu 5,42% wag., pod ciśnieniem atmosferycznym, z intensywnością

mieszania 500 obr/minutę i za pomocą tlenu podawanego z butli przez bełkotkę szklaną bezpośrednio pod powierzchnię roztworu reakcyjnego. Katalizator TS-1 stosowano w ilości od 1,1% wag. do 5% wag. w mieszaninie reakcyjnej, przy czym tlen podawano z szybkością 40 ml/min. Proces prowadzono w temperaturze 75–100°C i w czasie reakcji od 6 do 48 godzin. Do reaktora szklanego wprowadzano w pierwszej kolejności α -pinen, a później katalizator, natomiast na końcu rozpoczynano podawanie tlenu z butli przez bełkotkę szklaną. W opisywanym sposobie utleniania α -pinenu przy dłuższych czasach reakcji (24 h i 48 h) możliwe było otrzymanie wysokich selektywności przemiany do werbenonu (38% mol i 43% mol), przy jednocześnie wysokiej konwersji α -pinenu (90% mol i 99% mol).

W zgłoszeniu patentowym P. 430505 opisano sposób utleniania α -pinenu w obecności katalizatora TS-1 o zawartości tytanu 5,42% wag., pod ciśnieniem atmosferycznym, z intensywnością mieszania 500 obr/minutę i za pomocą tlenu podawanego z butli przez bełkotkę szklaną bezpośrednio pod powierzchnię roztworu reakcyjnego. Katalizator TS-1 stosowano w ilości od 0,1% wag. do 0,99% wag. w mieszaninie reakcyjnej, przy czym tlen podawano z szybkością 40 ml/min. Proces prowadzono w temperaturze 75°C i w czasie od 1 do 6 godzin. Do reaktora szklanego wprowadzano się w pierwszej kolejności α -pinen, a później katalizator, natomiast na końcu rozpoczynano podawanie tlenu z butli przez bełkotkę szklaną.

Nieoczekiwanie okazało się, że zastosowanie w reakcji utleniania α -pinenu tlenem katalizatorów ZSM-5 o różnej zawartości glinu, pozwala uzyskać wysokie konwersje α -pinenu przy wysokich selektywnościach przemiany do tlenku α -pinenu, werbenonu i werbenolu. Nasze badania pokazały, że już przy zawartości katalizatora ZSM-5 TYP-302 wynoszącej jedynie 0,1% wag. można otrzymać wysoką konwersję α -pinenu wynoszącą 44,2% mol, przy selektywności przemiany do tlenku α -pinenu 28,6% mol, werbenolu 15,7% mol i werbenonu 14,0% mol. Dla katalizatora ZSM-5 TYP-3012, przy jego zawartości wynoszącej jedynie 0,05% wag., konwersja α -pinenu wynosiła 49,4% mol, przy selektywności przemiany do tlenku α -pinenu 28,5% mol, werbenolu 16,2% mol i werbenonu 17,9% mol. Natomiast dla katalizatora ZSM-5 TYP-9022, przy jego zawartości wynoszącej jedynie 0,1% wag., konwersja α -pinenu wynosiła 42,3% mol, przy selektywności przemiany do tlenku α -pinenu 11,5% mol, werbenolu 19,8% mol i werbenonu 18,3% mol.

Sposób utleniania α -pinenu w obecności katalizatora ZSM-5, według wynalazku, pod ciśnieniem atmosferycznym, z intensywnością mieszania 500 obr/minutę, w atmosferze tlenu, charakteryzuje się tym, że bezrozpuszczalnikowy proces prowadzi się w obecności tlenu podawanego z butli z szybkością 40 ml/min, przy czym katalizatory ZSM-5 stosuje się w ilości od 0,025% wagowych do 5% wagowych w mieszaninie reakcyjnej. Stosuje się katalizatory: ZSM-5 TYP-302 o stosunku molowym $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25\text{--}30$, ZSM-5 TYP-3012 o stosunku molowym $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 300\text{--}350$ i TYP-ZSM-5 9022 o stosunku molowym $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 1000$. Proces prowadzi się w temperaturze 75–110°C, w czasie od 1 do 48 godzin. Do reaktora szklanego wprowadza się w pierwszej kolejności α -pinen, później katalizator, na samym końcu doprowadza się tlen przez bełkotkę.

Zaletą zaproponowanego sposobu jest to, że utlenianie można prowadzić w prostej, szklanej aparaturze, sama reakcja nie wymaga inicjatora ani rozpuszczalnika. Już przy bardzo niskich zawartościach katalizatora ZSM-5 (niezależnie od jego typu) uzyskuje się wysokie selektywności przemiany do tlenku α -pinenu, werbenolu i werbenonu, przy stosunkowo wysokiej konwersji α -pinenu. Tlenek α -pinenu jest cenny surowcem dla przemysłu polimerowego, natomiast werbenon i werbenol są bardzo cennymi związkami dla przemysłu kosmetycznego, perfumeryjnego i dla medycyny.

Sposób według wynalazku przedstawiono w przykładach wykonania.

Przykład 1

Badania prowadzono w reaktorze szklanym o pojemności 50 cm³, który był zaopatrzony w chłodnicę zwrotną, mieszadło magnetyczne z funkcją grzejną oraz sterownik temperatury ($\pm 1^\circ\text{C}$), a także bełkotkę szklaną do podawania tlenu. Do reaktora wprowadzano 9,814 g α -pinenu (98% Aldrich) oraz 0,257 g katalizatora **ZSM-5 Typ-302**, którego zawartość w mieszaninie reakcyjnej wynosiła 2,5% wag. Reakcję prowadzono w temperaturze 75°C, w czasie 6 h, przy przepływie tlenu 40 ml/min. i przy szybkości mieszania 500 obr./min. Mieszaninę poreakcyjną oddzielano od katalizatora na wirówce laboratoryjnej. Następnie, w celu przygotowania próbki do analizy ilościowej, mieszaninę poreakcyjną w ilości około 0,250 g rozcieńczano w 0,750 g acetonu. Analizę wykonano metodą GC aparatem FOCUS firmy Thermo z kolumną RTX-1701, wyposażonym w detektor płomieniowo-jonizacyjny. Warunki prowadzenia analiz były następujące: izotermicznie w temp. 50°C przez 2 minuty, wzrost temperatury z szybkością 6°C/min do 120°C, izotermicznie w temp. 120°C

przez 4 minuty, następnie wzrost temperatury z szybkością 15°C/min do 240°C, temperatura dozownika 200°C, a przepływ gazu nośnego 1,2 ml/min. Analiza ilościowa prowadzona była z wykorzystaniem metody normalizacji wewnętrznej.

Dla każdej z przeprowadzonych syntez sporządzono bilans masowy, uwzględniający takie funkcje procesu jak: konwersja α -pinenu oraz selektywności odpowiednich produktów. W badanych warunkach uzyskano następujące wartości selektywności głównych produktów: tlenku α -pinenu 25,3% mol, werbenolu 16,4% mol, werbenonu 21,4% mol, a konwersja α -pinenu wyniosła 7,5% mol.

Przykład 2

Badania prowadzono w reaktorze szklanym o pojemności 50 cm³, który był zaopatrzony w chłodnicę zwrotną, mieszadło magnetyczne z funkcją grzejną oraz sterownik temperatury ($\pm 1^\circ\text{C}$), a także bełkotkę szklaną do podawania tlenu. Do reaktora wprowadzano 9,851 g α -pinenu (98% Aldrich) oraz 0,258 g katalizatora **ZSM-5 Typ-9022**, którego zawartość w mieszaninie reakcyjnej wynosiła 2,5% wag. Reakcję prowadzono w temperaturze 110°C, w czasie 6 h, przy przepływie tlenu 40 ml/min. i przy szybkości mieszania 500 obr./min. Mieszaninę poreakcyjną oddzielano od katalizatora na wirówce laboratoryjnej. Następnie, w celu przygotowania próbki do analizy ilościowej, mieszaninę poreakcyjną w ilości około 0,250 g rozcieńczano w 0,750 g acetonu. Analizę wykonano metodą GC aparatem FOCUS firmy Thermo z kolumną RTX-1701, wyposażonym w detektor płomieniowo-jonizacyjny. Warunki prowadzenia analiz były następujące: izotermicznie w temp. 50°C przez 2 minuty, wzrost temperatury z szybkością 6°C/min do 120°C, izotermicznie w temp. 120°C przez 4 minuty, następnie wzrost temperatury z szybkością 15°C/min do 240°C, temperatura dozownika 200°C, a przepływ gazu nośnego 1,2 ml/min. Analiza ilościowa prowadzona była z wykorzystaniem metody normalizacji wewnętrznej.

Dla każdej z przeprowadzonych syntez sporządzono bilans masowy, uwzględniający takie funkcje procesu jak: konwersja α -pinenu oraz selektywności odpowiednich produktów. W badanych warunkach uzyskano następujące wartości selektywności głównych produktów: tlenku α -pinenu 2,0% mol, werbenolu 20,4% mol, werbenonu 21,4% mol, a konwersja α -pinenu wyniosła 43,2% mol.

Przykład 3

Badania prowadzono w reaktorze szklanym o pojemności 50 cm³, który był zaopatrzony w chłodnicę zwrotną, mieszadło magnetyczne z funkcją grzejną oraz sterownik temperatury ($\pm 1^\circ\text{C}$), a także bełkotkę szklaną do podawania tlenu. Do reaktora wprowadzano 9,807 g α -pinenu (98% Aldrich) oraz 0,0026 g katalizatora **ZSM-5 Typ-3012**, którego zawartość w mieszaninie reakcyjnej wynosiła 0,025% wag. Reakcję prowadzono w temperaturze 95°C, w czasie 6 h, przy przepływie tlenu 40 ml/min. i przy szybkości mieszania 500 obr./min. Mieszaninę poreakcyjną oddzielano od katalizatora na wirówce laboratoryjnej. Następnie, w celu przygotowania próbki do analizy ilościowej, mieszaninę poreakcyjną w ilości około 0,250 g rozcieńczano w 0,750 g acetonu. Analizę wykonano metodą GC aparatem FOCUS firmy Thermo z kolumną RTX-1701, wyposażonym w detektor płomieniowo-jonizacyjny. Warunki prowadzenia analiz były następujące: izotermicznie w temp. 50°C przez 2 minuty, wzrost temperatury z szybkością 6°C/min do 120°C, izotermicznie w temp. 120°C przez 4 minuty, następnie wzrost temperatury z szybkością 15°C/min do 240°C, temperatura dozownika 200°C, a przepływ gazu nośnego 1,2 ml/min. Analiza ilościowa prowadzona była z wykorzystaniem metody normalizacji wewnętrznej.

Dla każdej z przeprowadzonych syntez sporządzono bilans masowy, uwzględniający takie funkcje procesu jak: konwersja α -pinenu oraz selektywności odpowiednich produktów. W badanych warunkach uzyskano następujące wartości selektywności głównych produktów: tlenku α -pinenu 31,9% mol, werbenolu 16,5% mol, werbenonu 15,5% mol, a konwersja α -pinenu wyniosła 39,3% mol.

Przykład 4

Badania prowadzono w reaktorze szklanym o pojemności 50 cm³, który był zaopatrzony w chłodnicę zwrotną, mieszadło magnetyczne z funkcją grzejną oraz sterownik temperatury ($\pm 1^\circ\text{C}$), a także bełkotkę szklaną do podawania tlenu. Do reaktora wprowadzano 9,804g α -pinenu (98% Aldrich) oraz 0,527 g katalizatora ZSM-5 Typ-302, którego zawartość w mieszaninie reakcyjnej wynosiła 5% wag. Reakcję prowadzono w temperaturze 90°C, w czasie 6 h, przy przepływie tlenu 40 ml/min. i przy szybkości mieszania 500 obr./min. Mieszaninę poreakcyjną oddzielano od katalizatora na wirówce laboratoryjnej. Następnie, w celu przygotowania próbki do analizy ilościowej, mieszaninę poreakcyjną w ilości około 0,250 g rozcieńczano w 0,750 g acetonu. Analizę wykonano

metodą GC aparatem FOCUS firmy Thermo z kolumną RTX-1701, wyposażonym w detektor płomieniowo-jonizacyjny. Warunki prowadzenia analiz były następujące: izotermicznie w temp. 50°C przez 2 minuty, wzrost temperatury z szybkością 6°C/min do 120°C, izotermicznie w temp. 120°C przez 4 minuty, następnie wzrost temperatury z szybkością 15°C/min do 240°C, temperatura dozownika 200°C, a przepływ gazu nośnego 1,2 ml/min. Analiza ilościowa prowadzona była z wykorzystaniem metody normalizacji wewnętrznej.

Dla każdej z przeprowadzonych syntez sporządzono bilans masowy, uwzględniający takie funkcje procesu jak: konwersja α -pinenu oraz selektywności odpowiednich produktów. W badanych warunkach uzyskano następujące wartości selektywności głównych produktów: tlenku α -pinenu 27,2% mol, werbenolu 15,7% mol, werbenonu 14,3% mol, a konwersja α -pinenu wyniosła 38,5% mol.

Przykład 5

Badania prowadzono w reaktorze szklanym o pojemności 50 cm³, który był zaopatrzony w chłodnicę zwrotną, mieszadło magnetyczne z funkcją grzejącą oraz sterownik temperatury ($\pm 1^\circ\text{C}$), a także bełkotkę szklaną do podawania tlenu. Do reaktora wprowadzano 24,716 g α -pinenu (98% Aldrich) oraz 0,013 g katalizatora ZSM-5 Typ-3012, którego zawartość w mieszaninie reakcyjnej wynosiła 0,05% wag. Reakcję prowadzono w temperaturze 95°C, w czasie 1 h, przy przepływie tlenu 40 ml/min. i przy szybkości mieszania 500 obr./min. Mieszaninę poreakcyjną oddzielano od katalizatora na wirówce laboratoryjnej. Następnie, w celu przygotowania próbki do analizy ilościowej, mieszaninę poreakcyjną w ilości około 0,250 g rozcieńczano w 0,750 g acetonu. Analizę wykonano metodą GC aparatem FOCUS firmy Thermo z kolumną RTX-1701, wyposażonym w detektor płomieniowo-jonizacyjny. Warunki prowadzenia analiz były następujące: izotermicznie w temp. 50°C przez 2 minuty, wzrost temperatury z szybkością 6°C/min do 120°C, izotermicznie w temp. 120°C przez 4 minuty, następnie wzrost temperatury z szybkością 15°C/min do 240°C, temperatura dozownika 200°C, a przepływ gazu nośnego 1,2 ml/min. Analiza ilościowa prowadzona była z wykorzystaniem metody normalizacji wewnętrznej.

Dla każdej z przeprowadzonych syntez sporządzono bilans masowy, uwzględniający takie funkcje procesu jak: konwersja α -pinenu oraz selektywności odpowiednich produktów. W badanych warunkach uzyskano następujące wartości selektywności głównych produktów: tlenku α -pinenu 1,1% mol, werbenolu 0,0% mol, werbenonu 0,0% mol, a konwersja α -pinenu wyniosła 0,9% mol.

Przykład 6

Badania prowadzono w reaktorze szklanym o pojemności 50 cm³, który był zaopatrzony w chłodnicę zwrotną, mieszadło magnetyczne z funkcją grzejącą oraz sterownik temperatury ($\pm 1^\circ\text{C}$), a także bełkotkę szklaną do podawania tlenu. Do reaktora wprowadzano 24,716 g α -pinenu (98% Aldrich) oraz 0,013 g katalizatora ZSM-5 Typ 3012, którego zawartość w mieszaninie reakcyjnej wynosiła 0,05% wag. Reakcję prowadzono w temperaturze 95°C, w czasie 48 h, przy przepływie tlenu 40 ml/min. i przy szybkości mieszania 500 obr./min. Mieszaninę poreakcyjną oddzielano od katalizatora na wirówce laboratoryjnej. Następnie, w celu przygotowania próbki do analizy ilościowej, mieszaninę poreakcyjną w ilości około 0,250 g rozcieńczano w 0,750 g acetonu. Analizę wykonano metodą GC aparatem FOCUS firmy Thermo z kolumną RTX-1701, wyposażonym w detektor płomieniowo-jonizacyjny. Warunki prowadzenia analiz były następujące: izotermicznie w temp. 50°C przez 2 minuty, wzrost temperatury z szybkością 6°C/min do 120°C, izotermicznie w temp. 120°C przez 4 minuty, następnie wzrost temperatury z szybkością 15°C/min do 240°C, temperatura dozownika 200°C, a przepływ gazu nośnego 1,2 ml/min. Analiza ilościowa prowadzona była z wykorzystaniem metody normalizacji wewnętrznej.

Dla każdej z przeprowadzonych syntez sporządzono bilans masowy, uwzględniający takie funkcje procesu jak: konwersja α -pinenu oraz selektywności odpowiednich produktów. W badanych warunkach uzyskano następujące wartości selektywności głównych produktów: tlenku α -pinenu 0,2% mol, werbenolu 1,9% mol, werbenonu 40,8% mol, a konwersja α -pinenu wyniosła 94,9% mol.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób utleniania α -pinenu w obecności katalizatora ZSM-5, pod ciśnieniem atmosferycznym, z intensywnością mieszania 500 obr./minutę, w atmosferze tlenu, **znamienny tym**, że bezrozpuszczalnikowy proces prowadzi się w obecności tlenu podawanego z butli z szybkością 40 ml/min, przy czym katalizatory ZSM-5 stosuje się w ilości od 0,025% wagowych do 5% wagowych w mieszaninie reakcyjnej.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się katalizatory: ZSM-5 TZP-302 o stosunku molowym $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25\text{--}30$, ZSM-5 TZP-3012 o stosunku molowym $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 300\text{--}350$ i TZP-ZSM-5 9022 o stosunku molowym $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 1000$.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces prowadzi się w temperaturze $75\text{--}110^\circ\text{C}$, w czasie od 1 do 48 godzin.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do reaktora szklanego wprowadza się w pierwszej kolejności α -pinen, później katalizator, na samym końcu doprowadza się tlen przez belkotkę.