

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **235726**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **427522**

(22) Data zgłoszenia: **24.10.2018**

(51) Int.Cl.

C07C 5/22 (2006.01)

C07C 5/29 (2006.01)

C07C 5/31 (2006.01)

B01J 29/06 (2006.01)

(54)

Sposób izomeryzacji alfa-pinenu w obecności haloizytu

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

04.05.2020 BUP 10/20

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

05.10.2020 WUP 15/20

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(y) wynalazku:

**AGNIESZKA WRÓBLEWSKA, Szczecin, PL
KAROL MIĄDLICKI, Szczecin, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Renata Zawadzka

PL 235726 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób izomeryzacji alfa-pinenu w obecności haloizytu jako katalizatora, w wyniku którego otrzymuje się cenne związki o licznych zastosowaniach, takie jak: kamfen, limonen, terpinolen, p-cymen, alfa-terpinen i gamma-terpinen, alfa-felandren oraz kamfolenal.

Kamfen jest związkiem stosowanym między innymi jako półprodukt przy produkcji toksafenu (insektycyd), a także 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- i grzybobójczym). Limonen jest ponadto cennym surowcem w syntezach organicznych. Stosuje się go między innymi do otrzymywania tlenowych pochodnych, takich jak: a-terpineol, karweol, karwon, alkohol perillowy, mentol i epoksyliimonen. Limonen służy również do otrzymywania karwonu. Jest to cenny związek, który jest stosowany jako aromat miętowy do aromatyzowania słodyczy, środków czystości, płynów do płukania jamy ustnej, napojów oraz gumy do żucia.

Terpinolen znalazł zastosowanie jako substancja zapachowa oraz smakowa. Posiada on zastosowania terapeutyczne, w leczeniu chorób serca, przeciwgrzybiczne oraz przeciwnowotworowe. Stosowany jest również jako naturalny środek odstraszający komary oraz owady z rodziny Curculionoidea.

P-cymen stosuje się do aromatyzowania napojów, ciast i słodyczy, jak również w przemyśle perfumeryjnym. Posiada on również właściwości przeciwkaszlowe oraz anty oksydacyjne. P-cymen stosowany jest jako ligand w kompleksach rutenu.

Alfa- oraz gamma-terpinen znalazły zastosowanie w przemyśle perfumeryjnym, kosmetycznym oraz przy produkcji detergentów jako substancje zapachowe. Alfa-terpinen wykazuje właściwości przeciwgrzybiczne oraz przeciwbakteryjne.

Kamfolenal głównie wykorzystywany jest jako substancja zapachowa przypominająca olejek sandałowy. Stosowany jest również jako półprodukt w produkcji leków.

Haloizyt jest dwuwarstwowym minerałem z grupy glinokrzemianów, o wzorze ogólnym: $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O$, który jest podobny do montmorylonitu i kaolinitu. Zbudowany jest z tetraedrycznej warstwy tlenku krzemu i oktaedrycznej warstwy uwodnionego tlenku glinu. Zazwyczaj tworzy bardzo małe, widoczne pod bardzo dużym powiększeniem kryształy o przekroju rurkowym. Bardzo często zawiera domieszki chromu, żelaza, magnezu, niklu i miedzi. Wyróżniono dwa rodzaje tego minerału: zdehydratyzowany haloizyt (7Å) oraz uwodniony (10Å). Przejście jednej formy w drugą może mieć miejsce już w temperaturze pokojowej. Cechuje go wysoka porowatość, powierzchnia właściwa, jonowymiennność, zdolność sorpcyjna oraz odporność chemiczna. Haloizyt to minerał hydrotermalny i hipergeniczny. Powstaje w środowisku kwaśnym lub obojętnym, zwłaszcza w obecności kwasu siarkowego, tworzącego się na skutek wietrzenia pirytu lub markasytu (produkt przeobrażeń (wietrzenia) tlenków żelaza). Występują w nim głównie nanorurki (HNT) oraz nanopłytki (HNP) haloizytowe.

W opisie patentowym USA 2 385 711 opisano użycie 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 zgłoszeniu patentowym P 416 873 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 48h, stosując intensywność mieszania 400 obr/min. Do reaktora wprowadzano najpierw alfa-pinen, a później katalizator.

W zgłoszeniu patentowym P 421032 roku 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-pinien, 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-pinien, a później katalizator.

W zgłoszeniu patentowym P.426058 opisano izomeryzację alfa-pinenu w obecności haloizytu w postaci proszku w ilości od 2,5% wag. do 15% wagowych w mieszaninie reakcyjnej, przy czym proces prowadzono w temperaturze 80–180°C i w czasie reakcji od 0,25 do 24 godzin. Do reaktora szklanego wprowadzano w pierwszej kolejności alfa-pinien, a później katalizator.

Nieoczekiwanie okazało się, że przemywanie roztworami kwasu siarkowego o różnym stężeniu zmielonego do postaci proszku haloizytu pozwala zwiększyć o co najmniej 10% mol selektywność przemiany do kamfenu (jednego z 2 głównych produktów izomeryzacji alfa-pinenu), przy jednoczesnym wzroście wydajności tego związku do 49% mol i przy wysokiej konwersji alfa-pinenu, wynoszącej 85% mol. Tak wysoką wydajność kamfenu udało się już osiągnąć po bardzo krótkim czasie reakcji wynoszącym 1 h i w stosunkowo niskiej temperaturze wynoszącej 110°C.

Sposób izomeryzacji alfa-pinenu, według wynalazku, w obecności haloizytu w postaci proszku jako katalizatora, w atmosferze powietrza, pod ciśnieniem atmosferycznym charakteryzuje się tym, że zmielony do postaci proszku haloizyt przemywa się roztworami kwasu siarkowego o stężeniach 0,05-4M w ten sposób, że zawieszinę katalizatora w roztworze do przemywania umieszcza się w łaźni wodnej w temperaturze 85°C i miesza się całość przez 3 godziny. Następnie haloizyt przesącza się i przemywa na filtrze wodą dejonizowaną do momentu, gdy w przesączu nie będą wykrywane już jony siarczanowe, po czym otrzymany katalizator suszy się w temperaturze 100°C przez 24 godziny, a później usuwa się z niego tlenek żelaza za pomocą magnezu neodymowego. Katalizator w procesie izomeryzacji stosuje się w ilości 10% wagowych w mieszaninie reakcyjnej. Proces prowadzi się w temperaturze 110°C, w czasie 1 h. Stosuje się intensywność mieszania 500 obr/minutę. Do reaktora wprowadza się w pierwszej kolejności alfa-pinien, a później katalizator.

Zaletą zaproponowanego sposobu izomeryzacji jest zwiększenie selektywności i wydajności kamfenu (głównego produktu reakcji) oraz otrzymywanie innych cennych produktów, takich jak: limonen, terpinolen, p-cymen, alfa-terpinen i gamma-terpinen, alfa-felandren oraz kamfolenal. Sposobem według wynalazku jest otrzymywanie w nim w wysokich selektywności i wydajności kamfenu w stosunkowo krótkim czasie – 1h oraz w niskich temperaturach (110°C). 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 cennych produktów ubocznych, takich jak: limonen, terpinolen, p-cymen, alfa-terpinen i gamma-terpinen, alfa-felandren oraz kamfolenal.

Sposób według wynalazku przedstawiono w przykładach wykonania. W przykładzie 1 opisano sposób przemywania haloizytu roztworami kwasu siarkowego, a także sposób przygotowania tego katalizatora po przemyciu roztworami kwasu do użycia w procesie izomeryzacji alfa-pinenu, a przykład drugi jest przykładem porównawczym.

Przykład 1

10 gramów haloizytu umieszczono w kolbie okrągłodennej, a następnie zalewano go roztworem kwasu siarkowego (VI) o odpowiednim stężeniu. Do przemywania zastosowano roztwory kwasu siarkowego (VI) o następujących stężeniach: 0,05; 0,1; 0,25; 0,5; 1; 2 i 4 M. Zawieszinę katalizatora w roztworze do przemywania umieszczono w łaźni wodnej w temperaturze 85°C i mieszano całość przez 3 godziny. Po tym czasie haloizyt przesączano i przemywano na filtrze wodą dejonizowaną do momentu, gdy w przesączu nie wykrywano już obecności jonów siarczanowych (obecność jonów siarczanowych sprawdzano za pomocą roztworu BaCh). Następnie otrzymany katalizator suszono w temperaturze 100°C przez 24 godziny. W ostatnim etapie, przed zastosowaniem katalizatora w procesie izomeryzacji, było usunięcie z niego tlenu żelaza za pomocą magnezu neodymowego. Dla porównania w izomeryzacji alfa-pinenu zastosowano również haloizyt nie przemywany roztworem kwasu siarkowego VI.

Przykład 2

Do reaktora szklanego o pojemności 25 cm³, który był zaopatrzony w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne z funkcją grzania wprowadzano 3,019 g alfa-pinenu oraz 0,300 g katalizatora nie przemywanego roztworem kwasu siarkowego (VI). Reaktor umieszczano w łaźni, a następnie zanurzano w łaźni olejowej i włączano mieszanie. Proces izomeryzacji alfa-pinenu badano w temperaturze 110°C, przy zawartości katalizatora 10% wag. oraz w czasie reakcji 1 h. Po zakończonej syntezie roztwór poreakcyjny oddzielano od katalizatora przez odwirowanie. Analizę jakościową wykonano metodą chromatograficzną GC-MS z wykorzystaniem aparatu ThermoQuest, wyposażony w detektor Voyager oraz kolumnę DB-5 (wypełniona fenylometylosilokasnamami, 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 produktów: selektywność kamfenu 47% mol, selektywność limonenu 29% mol, selektywność alfa-terpinenu 0% mol, selektywność gamma-terpinenu 0% mol, selektywność terpinolenu 8% mol, selektywność p-cymenu 7% mol, selektywność alfa-felandrenu 0% mol i selektywność kamfolenalu 0%. Konwersja alfa-pinenu wyniosła 3% mol.

Przykład 3

Do reaktora szklanego o pojemności 25 cm³, który był zaopatrzony w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne z funkcją grzania wprowadzano 3,069 g alfa-pinenu oraz 0,300 g katalizatora przemywanego roztworem kwasu siarkowego (VI) o stężeniu 0,05 M. Reaktor umieszczano w łaźni, a następnie zanurzano w łaźni olejowej i włączano mieszanie. Proces izomeryzacji alfa-pinenu badano w temperaturze 110°C, przy zawartości katalizatora 10% wag. oraz w czasie reakcji 1 h. Po zakończonej syntezie roztwór poreakcyjny oddzielano od katalizatora przez odwirowanie. Analizę jakościową i ilościową wykonywano tak samo jak w przykładzie 2. W badanych warunkach uzyskano następujące wartości selektywności produktów: selektywność kamfenu 51% mol, selektywność limonenu 28% mol, selektywność alfa-terpinenu 3% mol, selektywność gamma-terpinenu 2% mol, selektywność terpinolenu 8% mol, selektywność p-cymenu 1% mol, selektywność alfa-felandrenu 1% mol i selektywność kamfolenalu 1%. Konwersja alfa-pinenu wyniosła 57% mol.

Przykład 4

Do reaktora szklanego o pojemności 25 cm³, który był zaopatrzony w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne z funkcją grzania wprowadzano 3,038 g alfa-pinenu oraz 0,300 g katalizatora przemywanego roztworem kwasu siarkowego (VI) o stężeniu 0,1 M. Reaktor umieszczano w łaźni, a następnie zanurzano w łaźni olejowej i włączano mieszanie. Proces izomeryzacji alfa-pinenu badano w temperaturze 110°C, przy zawartości katalizatora 10% wag. oraz w czasie reakcji 1 h. Po zakończonej syntezie roztwór poreakcyjny oddzielano od katalizatora przez odwirowanie. Analizę jakościową i ilościową wykonywano tak samo jak w przykładzie 2. W badanych warunkach uzyskano następujące wartości selektywności produktów: selektywność kamfenu 57% mol, selektywność limonenu 20% mol, selektywność alfa-terpinenu 3% mol, selektywność gamma-terpinenu 2% mol, selektywność terpinolenu 9% mol, selektywność p-cymenu 1% mol, selektywność alfa-felandrenu 0% mol i selektywność kamfolenalu 1%. Konwersja alfa-pinenu wyniosła 85% mol.

Przykład 5

Do reaktora szklanego o pojemności 25 cm³, który był zaopatrzony w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne z funkcją grzania wprowadzano 3,050 g alfa-pinenu oraz 0,300 g katalizatora przemywanego roztworem kwasu siarkowego (VI) o stężeniu 0,25 M. Reaktor umieszczano w łapie, a następnie zanurzano w łaźni olejowej i włączano mieszanie. Proces izomeryzacji alfa-pinenu badano w temperaturze 110°C, przy zawartości katalizatora 10% wag. oraz w czasie reakcji 1 h. Po zakończonej syntezie roztwór poreakcyjny oddzielano od katalizatora przez odwirowanie. Analizę jakościową i ilościową wykonywano tak samo jak w przykładzie 2. W badanych warunkach uzyskano następujące wartości selektywności produktów: selektywność kamfenu 50% mol, selektywność limonenu 27% mol, selektywność alfa-terpinenu 3% mol, selektywność gamma-terpinenu 2% mol, selektywność terpinolenu 9% mol, selektywność p-cymenu 1% mol, selektywność alfa-felandrenu 1% mol i selektywność kamfolenalu 2%. Konwersja alfa-pinenu wyniosła 76% mol.

Przykład 6

Do reaktora szklanego o pojemności 25 cm³, który był zaopatrzony w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne z funkcją grzania wprowadzano 3,023 g alfa-pinenu oraz 0,300 g katalizatora przemywanego roztworem kwasu siarkowego (VI) o stężeniu 0,5 M. Reaktor umieszczano w łapie, a następnie zanurzano w łaźni olejowej i włączano mieszanie. Proces izomeryzacji alfa-pinenu badano w temperaturze 110°C, przy zawartości katalizatora 10% wag. oraz w czasie reakcji 1 h. Po zakończonej syntezie roztwór poreakcyjny oddzielano od katalizatora przez odwirowanie. Analizę jakościową i ilościową wykonywano tak samo jak w przykładzie 2. W badanych warunkach uzyskano następujące wartości selektywności produktów: selektywność kamfenu 47% mol, selektywność limonenu 28% mol, selektywność alfa-terpinenu 4% mol, selektywność gamma-terpinenu 2% mol, selektywność terpinolenu 9% mol, selektywność p-cymenu 1% mol, selektywność alfa-felandrenu 1% mol i selektywność kamfolenalu 2%. Konwersja alfa-pinenu wyniosła 70% mol.

Przykład 7

Do reaktora szklanego o pojemności 25 cm³, który był zaopatrzony w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne z funkcją grzania wprowadzano 3,073 g alfa-pinenu oraz 0,300 g katalizatora przemywanego roztworem kwasu siarkowego (VI) o stężeniu 1,0M. Reaktor umieszczano w łapie, a następnie zanurzano w łaźni olejowej i włączano mieszanie. Proces izomeryzacji alfa-pinenu badano w temperaturze 110°C, przy zawartości katalizatora 10% wag. oraz w czasie reakcji 1 h. Po zakończonej syntezie roztwór poreakcyjny oddzielano od katalizatora przez odwirowanie. Analizę jakościową i ilościową wykonywano tak samo jak w przykładzie 2. W badanych warunkach uzyskano następujące wartości selektywności produktów: selektywność kamfenu 45% mol, selektywność limonenu 29% mol, selektywność alfa-terpinenu 4% mol, selektywność gamma-terpinenu 2% mol, selektywność terpinolenu 9% mol, selektywność p-cymenu 1% mol, selektywność alfa-felandrenu 1% mol i selektywność kamfolenalu 2%. Konwersja alfa-pinenu wyniosła 63% mol.

Przykład 8

Do reaktora szklanego o pojemności 25 cm³, który był zaopatrzony w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne z funkcją grzania wprowadzano 3,014 g alfa-pinenu oraz 0,300 g katalizatora przemywanego roztworem kwasu siarkowego (VI) o stężeniu 2,0 M. Reaktor umieszczano w łapie, a następnie zanurzano w łaźni olejowej i włączano mieszanie. Proces izomeryzacji alfa-pinenu badano w temperaturze 110°C, przy zawartości katalizatora 10% wag. oraz w czasie reakcji 1 h. Po zakończonej syntezie roztwór poreakcyjny oddzielano od katalizatora przez odwirowanie. Analizę jakościową i ilościową wykonywano tak samo jak w przykładzie 2. W badanych warunkach uzyskano następujące wartości selektywności produktów: selektywność kamfenu 45% mol, selektywność limonenu 29% mol, selektywność alfa-terpinenu 3% mol, selektywność gamma-terpinenu 2% mol, selektywność terpinolenu 9% mol, selektywność p-cymenu 2% mol, selektywność alfa-felandrenu 1% mol i selektywność kamfolenalu 2%. Konwersja alfa-pinenu wyniosła 58% mol.

Przykład 9

Do reaktora szklanego o pojemności 25 cm³, który był zaopatrzony w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne z funkcją grzania wprowadzano 3,006 g alfa-pinenu oraz 0,300 g katalizatora przemywanego roztworem kwasu siarkowego (VI) o stężeniu 4,0 M. Reaktor umieszczano w łapie, a następnie zanurzano w łaźni olejowej i włączano mieszanie. Proces izomeryzacji alfa-pinenu badano w temperaturze 110°C, przy zawartości katalizatora 10% wag. oraz w czasie reakcji 1 h. Po zakończonej syntezie roztwór poreakcyjny oddzielano od katalizatora przez odwirowanie. Analizę jakościową i ilościową wykonywano tak samo jak w przykładzie 2. W badanych warunkach uzyskano następu-

jące wartości selektywności produktów: selektywność kamfenu 46% mol, selektywność limonenu 28% mol, selektywność alfa-terpinenu 3% mol, selektywność gamma-terpinenu 2% mol, selektywność terpinolenu 9% mol, selektywność p-cymenu 2% mol, selektywność alfa-felandrenu 1% mol i selektywność kamfolenalu 2%. Konwersja alfa-pinenu wyniosła 56% mol.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób izomeryzacji alfa-pinenu w obecności haloizytu w postaci proszku jako katalizatora, **znamienny tym**, że zmielony do postaci proszku haloizyt przemywa się roztworami kwasu siarkowego o stężeniach 0,05-4 M w ten sposób, że zawiesinę katalizatora w roztworze do przemywania umieszcza się w łaźni wodnej w temperaturze 85°C i miesza się całość przez 3 godziny, następnie haloizyt przesącza się i przemywa na filtrze wodą dejonizowaną do momentu, gdy w przesączu nie będą wykrywane już jony siarczanowe, po czym otrzymany katalizator suszy się w temperaturze 100°C przez 24 godziny, usuwa się z niego tlenek żelaza za pomocą magnesu neodymowego, przy czym katalizator stosuje się w ilości 10% wagowych w mieszaninie reakcyjnej, a proces izomeryzacji prowadzi się w temperaturze 110°C, w czasie 1 h.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces izomeryzacji prowadzi się stosując intensywność mieszania 500 obr/min.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do reaktora wprowadza się w pierwszej kolejności alfa-pinen, a później katalizator.