

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **235725**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **426921**

(22) Data zgłoszenia: **07.09.2018**

(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**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**09.03.2020 BUP 06/20**

(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  
PIOTR MAŁLICKI, Szczecin, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzec. pat. Renata Zawadzka**

**PL 235725 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób izomeryzacji alfa-pinenu.

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 zwrotna 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 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. 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-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 niemoodyfikowanego proszku, w ilości 2,5–15% wagowych w mieszaninie reakcyjnej, przy czym proces izomeryzacji prowadzi się w temperaturze 80–180°C, w czasie od 0,25h do 48 h. Do reaktora wprowadza się w pierwszej kolejności alfa-pinen, a później katalizator.

Nieoczekiwanie okazało się, że sepiolit jest aktywnym katalizatorem w procesie izomeryzacji alfa-pinenu dzięki któremu możliwe 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.

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

Sepiolit jest minerałem zaliczającym do grupy krzemianów. Jego wzór ogólny jest następujący:  $Mg_4[Si_6O_{15}(OH)_2] \cdot 6H_2O$ .

Jest to minerał odporny na temperaturę, o strukturze porowatej, podobny do gliny i twardniejący po wyschnięciu. Sepiolit jest produktem przeobrażenia serpentynitów w trakcie procesów wietrzeniowych i hydrotermalnych. Czasami spotyka się go wśród skał osadowych pochodzenia jeziornego i osadów głębokomorskich. Zawiera 63,3% związków krzemu, 27,4% związków magnezu i 9,3% wody. Sepiolit znalazł zastosowania w elektrotechnice i w farmacji. Służy on również do produkcji środków czyszczących, jest stosowany w przemyśle jako materiał izolacyjny – zamiennik azbestu, jako absorbent wycieków przemysłowych i chemikaliów, w oczyszczalniach jako absorbent toksyn, a także do kontroli (stabilizacji) wilgotności i jako dodatek konstrukcyjny (m.in. cementy, tynki).

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 zmielony do postaci proszku i odsiany na sicie 0,25 mm sepiolit 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-pinene, a później katalizator.

Zaletą sposobu według wynalazku jest otrzymywanie w nim w wysokich selektywności i wydajności kamfenu w stosunkowo krótkim czasie – 1 h oraz w niskich temperaturach (140°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 drugiego cennego produktu jakim jest limonen. Ponadto katalizator pochodzenia naturalnego – sepiolit jest stosunkowo tanim i łatwo dostępnym materiałem.

Sposób według wynalazku przedstawiono w przykładach wykonania, przy czym zastosowano sepiolit pochodzący z Hiszpanii, który miał następujący skład: glin 1,60%, krzem 47,29%, wapń 13,85%, potas 0,38%, magnez 35,66%, tytan 0,16% i żelazo 0,36%. W reakcji z jego udziałem jako produkt główny powstawał kamfen (selektywność sięgająca 50% mol, przy konwersji alfa-pinenu około 97% mol) oraz limonen (selektywność do 34% mol), pozostałe produkty tworzyły się ze znacznie niższymi selektywnościami.

#### Przykład 1

Do reaktora szklanego o pojemności 25 cm<sup>3</sup>, który był zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne z funkcją grzania wprowadzano 2,968 g alfa-pinenu oraz 0,300 g katalizatora (sepiolit). Reaktor umieszczano w łańpie, a następnie zanurzano w łaźni olejowej i włączano mieszanie. Proces izomeryzacji alfa-pinenu badano w temperaturze 100°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, wyposażony w detektor Voyager oraz kolumnę DB-5 (wypełniona fenylometrylosilokasnamami, 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 bada-

nych warunkach uzyskano następujące wartości selektywności głównych produktów: selektywność kamfenu 45% mol, selektywność limonenu 34% mol, konwersja alfa-pinenu wyniosła 4% mol.

#### Przykład 2

Do reaktora szklanego o pojemności 25 cm<sup>3</sup>, który był zaopatrzony w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne z funkcją grzania wprowadzano 3,033 g alfa-pinenu oraz 0,303 g katalizatora (sepiolit). Reaktor umieszczano w łapie, a następnie zanurzano w łaźni 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, wyposażony w detektor Voyager oraz kolumnę DB-5 (wypełniona fenylometrylosilokasnymi, 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 głównych produktów: selektywność kamfenu 25% mol, selektywność limonenu 0% mol, selektywność p-cymenu 11% mol, konwersja alfa-pinenu wyniosła 100% mol.

#### Przykład 3

Do reaktora szklanego o pojemności 25 cm<sup>3</sup>, który był zaopatrzony w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne z funkcją grzania wprowadzano 3,006 g alfa-pinenu oraz 0,075 g katalizatora (sepiolit). 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 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, wyposażony w detektor Voyager oraz kolumnę DB-5 (wypełniona fenylometrylosilokasnymi, 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 głównych produktów: selektywność kamfenu 41% mol, selektywność limonenu 34% mol, selektywność p-cymenu 9% mol, konwersja alfa-pinenu wyniosła 8% mol.

#### Przykład 4

Do reaktora szklanego o pojemności 25 cm<sup>3</sup>, który był zaopatrzony w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne z funkcją grzania wprowadzano 3,025 g alfa-pinenu oraz 0,450 g katalizatora (sepiolit). 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, wyposażony w detektor Voyager oraz kolumnę DB-5 (wypełniona fenylometrylosilokasnymi, 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 bada-

nych warunkach uzyskano następujące wartości selektywności głównych produktów: selektywność kamfenu 42% mol, selektywność limonenu 21% mol, selektywność p-cymenu 4% mol, konwersja alfa-pinenu wyniosła 100% mol.

#### Przykład 5

Do reaktora szklanego o pojemności 25 cm<sup>3</sup>, który był zaopatrzony w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne z funkcją grzania wprowadzano 9,825 g alfa-pinenu oraz 1,250 g katalizatora (sepiolit). 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 12,5% wag. oraz w czasie reakcji 15 minut. 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 fenylometrylosilokasnymi, 30 m x 0.25 mm x 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 x 0.25 mm x 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 metodą wzorca zewnętrznego. W badanych warunkach uzyskano następujące wartości selektywności głównych produktów: selektywność kamfenu 51% mol, selektywność limonenu 32% mol, selektywność p-cymenu 1% mol, konwersja alfa-pinenu wyniosła 33% mol.

#### Przykład 6

Do reaktora szklanego o pojemności 25 cm<sup>3</sup>, który był zaopatrzony w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne z funkcją grzania wprowadzano 9,825 g alfa-pinenu oraz 1,250 g katalizatora (sepiolit). 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 12,5% 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, wyposażony w detektor Voyager oraz kolumnę DB-5 (wypełniona fenylometrylosilokasnymi, 30 m x 0.25 mm x 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 x 0.25 mm x 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 metodą wzorca zewnętrznego. W badanych warunkach uzyskano następujące wartości selektywności głównych produktów: selektywność kamfenu 37% mol, selektywność limonenu 8% mol, selektywność p-cymenu 9% mol, konwersja alfa-pinenu wyniosła 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 zmielony do postaci proszku i odsiany na sicie 0,25 mm sepiolit w ilości 2,5–15% wagowych w mieszaninie reakcyjnej.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces izomeryzacji prowadzi się w temperaturze 100–180°C, w czasie od 15 minut do 24h.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do reaktora wprowadza się w pierwszej kolejności alfa-pinen, a później katalizator.