

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 900416 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **900416**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification (IPC⁶)
C07D493/04
C07D307/20

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **25.01.1990**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **25.01.1990**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **27.07.1990**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

26.01.1989 FR 8901096

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Institut Francais du Petrole, 4 Avenue de Bois Preau, 92502 Rueil Malmaison, RANSKA, (FR)

2 •Sucre, Recherches et Developpements, 27-29, rue Chateaubriand 75383 Paris Cedex 08, France, RANSKA, (FR)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Barbier, Jacques, France, RANSKA, (FR)

2 •Boitiaux, Jean-Paul, France, RANSKA, (FR)

3 •Chaumette, Patrick, France, RANSKA, (FR)

4 •Leporg, Serge, France, RANSKA, (FR)

5 •Menezo, Jean-Christophe, France, RANSKA, (FR)

6 •Montassier, Claude, France, RANSKA, (FR)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Menetelmä anhydrosorbitolien ja anhydromannitolien valmistamiseksi sorbitolista ja mannitolista

Förfarande för tillverkning av anhydrosorbitol och anhydromannitol utgående från sorbitol och mannitol

Menetelmä anhydrosorbitolien ja anhydromannitolien valmistamiseksi sorbitolista ja mannitolista

Keksinnön kohteena on menetelmä anhydrosorbitoli- ja/tai -mannitoliyhdisteiden valmistamiseksi sorbitolista ja/tai mannitolista kupariperustaisilla monimetallikatalyyteillä.

Glukoosi-, fruktoosi-, sorbitoli- ja mannitolityyppejä sokereita on käytetty jo monia vuosia elintarvikkeissa, sillä näillä sokereilla on mielenkiintoisia ominaisuuksia, jotka eräissä tapauksissa asettavat ne tavanomaisen sukroosin (sakkarosin) edelle. Voidaan esimerkiksi mainita sorbitolin kuivaavat ominaisuudet, jotka tekevät sen mielenkiintoiseksi eräitä farmaseuttisia formulaatioita ajatellen, tai sen hyöty erilaisissa ruokavalioissa, sillä ihmiskeho assimiloii sitä niukasti.

Muutkin laadultaan kemiallisemmat sovellukset ovat mahdollisia ja mainita voidaan etenkin isosorbidi- ja isomannidityypiset syklistituotteet.

Niiden valmistus tapahtuu yleensä käsittelemällä sorbitolia tai mannitolia jollakin epäorgaanisella hapolla, kuten rikkipapolla (DE-patentti 3521809; G. Fleche et al. Starch/-Starke 38 (1986), 1, 26; K. Bock et al. Acta Chemica Scandinavica B 35 (1981), 441), etikkahapolla (DE-3111092) tai vielä jonkin voimakkaasti happaman ioninvaihtohartsin läsnäollessa (DE-3041673, JP-55/79382). Tällä valmistustavalla saadaan tyydyttäviä lähtösaantoja monoanhydro- ja dianhydrosorbitolista tai -mannitolista, mutta huomattava polymeeroituneiden tuotteiden määrä tekee menetelmän vaikeaksi toteuttaa.

Metallikatalyyttien käyttöä vetypaineessa on ehdotettu sorbitolin ja mannitolin hydrolysoimiseksi ei-syklisiksi, glyseroli-, propaanidioli- tai butaanidiolityyppeiksi polyoleiksi. Tällaisia katalyyttejä ovat nikkeli piimaakanta-

jalla, kuparikromaatti, koboltti piidioksidi-alumiinikantajalla (US-3471580 ja US-4380678), rikitetty rutenium (US-4476331) tai raneykupari (FR-2603276).

Keksintö koskee metallikatalyyttin käyttöä, jolla voidaan valmistaa sorbitolista ja/tai mannitolista anhydrosorbitoli- ja/tai anhydromannitoliyhdisteitä sen sijaan että saataisiin tavanomaisia lineaarisia polyoleja, samalla välttämällä polymeroitumisongelmat, joita esiintyy epäorgaanisten happojen ja happamien ioninvaihtohartsien käyttöön perustuvissa synteeseissä. Lähtöaineena voi olla myös glukoosi ja/tai fruktoosi ja niiden seokset. Niille suoritetaan tällöin etukäteen hydraus.

On nimittäin todettu, että yllättävästi kuparikatalyyttin muuntaminen ainakin yhdellä ryhmään VIII kuuluvalla metallilla, esimerkiksi palladiumilla, platinalla, ruteniumilla tai kullalla, muuttaa täysin niiden muutosten luonteen, joita katalyytti voi saada aikaan. Kun kuparilla voidaan saada aikaan lineaaristen polyolien, joita ovat butaanitrioli, butaanidioli, glyseroli, propaanidioli ja vastaavat monoalkoholit, seos, kiinteä aine, joka sisältää kuparia, liitettynä ainakin yhteen edellä olevan luettelon mukaiseen metalliin katalysoi sorbitolin, mannitolin tai niiden seoksen syklistointireaktion, muodostaen pääasiassa anhydrosorbitolin (erityisesti 1,4-anhydrosorbitolin) ja dianhydrosorbitolin (erityisesti 1,4-3,6-dianhydrosorbitolin) seoksen ja/tai anhydromannitolin (erityisesti 1,4-anhydromannitolin) ja dianhydromannitolin (erityisesti 1,4-3,6-dianhydromannitolin) seoksen.

Katalyytti voi olla jauheena, jollainen saadaan esimerkiksi impregnoimalla aktiivihiiltä tai jollainen saadaan antamalla natriumkarbonaatin reagoida jonkin raneynikkelilejeerin kanssa, ja sitä voidaan käyttää, kun se on muunnettu ainakin yhdellä ryhmän VIII metallilla ja/tai kullalla.

Katalyyttiä voidaan käyttää myös kiintopetissä ja se on tällöin minkä tahansa sopivan kantajan, kuten piimaan, alumiinidioksidin, piidioksidin tai rakeisen hiilen, kantamana; ne voidaan valmistaa saostamalla yhdessä tai sekoittamalla yhdessä, jolloin saadaan katalyyttimassoja, jotka voidaan sitten muovata millä tahansa tunnetulla menetelmällä, kuten ekstrudoimalla, muovaamalla pillereiksi, tableteiksi tai koaguloimalla tipoiksi, kuten patenttijulkaisuissa US-4257920 ja US-4126581 kuvataan.

Jonkin ryhmän VIII metallin ja/tai kullan liittäminen voidaan suorittaa tapauksesta riippuen jollakin sopivalla menetelmällä, joista seuraavassa annetaan muutamia esimerkkejä. Mainittakoon koimpregnointi, kun kysymys on kantajalla olevista katalyyteistä, yhdessäsaostusmenetelmät, kun kysymys on katalyyttimassoista, peräkkäinen impregnointi kaikissa tapauksissa: raneyjauhe, kantajalla olevat katalyytit tai katalyyttimassat.

Olosuhteet, joissa katalysointireaktio tapahtuu, voivat olla esimerkiksi 1-100 barin vetypaine ja mieluiten 10-50 barin vetypaine, 200-280°C:n ja mieluiten 220-260°C:n lämpötila.

Kun käytetään menetelmää, jossa katalyytti on jauheena, erotetaan reaktiotuotteet katalyytistä millä tahansa alan ammattilaisen tuntemalla menetelmällä, esimerkiksi suodattamalla; anhydrosorbitoli- ja anhydromannitoli-yhdisteet voidaan sitten väkevöidä tislamalla muodostunut vesi ja sitten ne voidaan puhdistaa esimerkiksi kiteyttämällä, kuten US-patentissa 4564692 kuvataan.

Kysymyksessä olevat katalyytit sisältävät edullisesti 10-99 paino-% kuparia ja 0,01-10 paino-% ainakin yhtä muuta edellä annetussa luettelossa mainittua metallia. Kokonaismäärä voi olla 100 % tai jos se jää sen alle, se voidaan täydentää 100 %:iin käyttämällä jotakin kantajaa.

Mieluiten ilmoitetaan metallimäärä lisättynä pintakuparipitoisuuteen. Tämä pintakuparipitoisuuden mittaustapahtuu titraamalla pintakupariatomit N_2O :lla (typpiprotoksidilla) alla olevan reaktion mukaan:



Tästä mittauksesta saadaan lisää yksityiskohtaista tietoa seuraavasta julkaisusta: B. Dvorak ja J. Pasek, J. Catal., 18, 108 (1970).

Toisen metallin pitoisuus lisättynä kupariin on tässä tapauksessa mieluiten 0,1-0,8 gramma-atomia lisämetallia/-gramma-atomi katalyytin prekursorin pintakuparia. Prekursorilla tarkoitetaan kuparikatalyyttiä ennen muuntometallin lisäämistä.

Kupariyhdisteet, joita voidaan käyttää katalyyttien valmistukseen, ovat keksintöä rajoittamatta: alumiini-kuparilejeerinki, sellaiset suolat kuten asetaatti, nitraatti, amiininitraatti, karbonaatit, asetyyliasetonaatti ja oktoatti.

Ryhmän VIII metallien ja kullan yhdisteet voivat olla esimerkiksi klorideja, amiiniklorideja, nitraatteja, karbonyylejä.

Esimerkki 1

Keksinnön mukaiset eri katalyytit valmistetaan seuraavasti:
1) Saostetaan 20 paino-% kuparia jauheena olevaan hiileen, jonka pinta-ala on $1100 \text{ m}^2/\text{g}$, lähtien kuparinitraatin vesiliuoksesta, joka saostetaan lisäämällä natriumkarbonaattia. Vesipesun ja 250°C :ssa suoritettun pelkistyksen jälkeen typpivirrassa, joka sisältää 3 tilavuus-% vetyä, pintakuparin annoksen N_2O :a kohti ollessa $0,30 \cdot 10^{-3}$ gramma-atomia kuparia/gramma katalyyttiä, saostetaan $0,10 \cdot 10^{-3}$ gramma-atomia ruteniumia/gramma katalyyttiä ioninvaihdolla 4 tunnin ajan ruteniumkloridiliuoksella.

Valmistettu katalyytti muodostaa kuivattuna seuraavien esimerkkien katalyytin A.

2) Lähtien samasta hiilellä olevasta kupariprekursorista saostetaan $0,20 \cdot 10^{-3}$ gramma-atomia platinaa ioninvaihdolla 4 tunnin ajan klooriplatinahapon kanssa. Saatu kiinteä aine muodostaa kuivaamisen jälkeen katalyytin B.

3) Saostetaan 10 % kuparia piidioksidille, jonka pinta-ala on $300 \text{ m}^2/\text{g}$ ja joka on 2 mm:n kuulina, seuraavalla tavalla: kantaja käsitellään ammoniakilla, jonka pH on 10, 1 tunnin ajan, sitten ammoniakkiliuos korvataan kupari^diamiiniase-taatin ammoniakkiliuoksella. Vaihdon annetaan tapahtua 4 tunnin ajan, kuivataan, pelkistetään 280°C :ssa typpivirrassa, joka sisältää 3 % vetyä. Pintakuparin mittaus typpioksidimenetelmällä antaa tulokseksi $1,59 \cdot 10^{-3}$ gramma-atomia kuparia/grammaa katalyyttiä. Pelkistetylle prekursorille saostetaan saostetaan $0,30 \cdot 10^{-3}$ gramma-atomia ruteniumia/-gramma prekursoria lähtien ruteniumkloridin vesiliuoksesta, jonka annetaan olla kosketuksessa kiinteän aineen kanssa 4 tuntia. Katalyytti kuivataan tyhjiössä, jonka jälkeen se muodostaa seuraavien esimerkkien katalyytin C.

Esimerkki 2

1) Kupariprekursorin valmistus

Kolviin, joka on varustettu lämmityskuvulla, sisäisellä jäähdytysjärjestelmällä ja sekoittimella, pannaan litra 40-prosenttista natriumhydroksidiliuosta. Sulkukammiojärjestelmän, joka tekee mahdolliseksi syöttää kiinteä aine siten, että kolvin sisätila on eristettynä ympäröivästä ilmasta, kautta lasketaan vähitellen 2 gramman fraktioina joka toinen minuutti 20 grammaa hienojakoisena jauheena olevaa raneylejeerinkiä (50 % Cu - 50 % Al). Lämpötila pidetään sitten 60°C :ssa 3 tunnin ajan. Sitten kiinteä aine pestään vedellä. Saatu kiinteä aine sisältää 99 % kuparia ja $0,49 \cdot 10^{-3}$ gramma-atomia pintakuparia/gramma. Kiinteä aine muodostaa katalyytin D (prekursorin).

2) Toistetaan edellä selostettu valmistustapa, kunnes saadaan katalyytti D. Sitten syötetään liuos, joka sisältää 13 mg ruteniumia/gramma prekursoria (eli $0,128 \cdot 10^{-3}$ gramma-atomia ruteniumia) kloridiliuoksena, jonka annetaan olla 5 tuntia kosketuksessa edellä valmistetun kiinteän aineen kanssa. Pestään vedellä ja kuivataan tyhjiössä. Saatu katalyytti on katalyytti E.

3) Toistetaan edellä selostettu valmistustapa, mutta ruteniumkloridiliuoksen sijaan lisätäänkin klooriplatinahappoliuos, joka sisältää 25 mg platinaa/gramma prekursoria (eli $0,128 \cdot 10^{-3}$ gramma-atomia platinaa). Saatu katalyytti on katalyytti F.

4) Toistetaan edellä selostettu valmistustapa, mutta ruteniumkloridiliuoksen sijaan lisätäänkin palladiumkloridiliuosta, jossa on 15 mg palladiumia/gramma prekursoria (eli $0,14 \cdot 10^{-3}$ gramma-atomia palladiumia). Saatu katalyytti on katalyytti G.

5) Toistetaan kappaleessa 1 selostettu valmistustapa, kunnes saadaan raneykupari, mutta ruteniumkloridiliuoksen sijaan lisätäänkin kloorikultahappoliuos, jossa on 48 mg kultaa/-gramma prekursoria (eli $0,24 \cdot 10^{-3}$ gramma-atomia kultaa). Saatu katalyytti on katalyytti H.

Esimerkki 3

1) Prekursorin valmistus

Sekoitetaan 59,7 g emäksistä kuparikarbonaattia ja 55 g Sécar-sementtiä (yhtiön Ciments Lafarge tavaramerkki). Tällä sementillä on keskimäärin seuraava koostumus (paino-%)
 $\text{Al}_2\text{O}_3 = 71$, $\text{CaO} = 27$, $\text{Na}_2\text{O} = 0,35$, $\text{SiO}_2 = 0,35$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,25$ ja se sisältää alle 0,2 paino-% jokaista muuta aineosaa. Näin saatu jauhe jauhetaan, kunnes raekooksi saadaan alle 2 mikrometriä, ja muovataan kuuliksi, kuten selostetaan esimerkiksi patenttijulkaisussa US-4257920.

Saadun kiinteän aineen kokonaishuokostilavuus on 30 ml/100 g ja ominaispinta 149 m²/g. Kuparipinta mitattuna titraamalla N₂O:lla on 0,35 10⁻³ gramma-atomia kuparia/gramma katalyyttiä. Saatu katalyytti muodostaa katalyytin I (prekursori).

2) Pelkistetään saatu kiinteä aine käsittelemällä sitä 280°C:ssa 2 tuntia 3-prosenttiseksi typellä laimennetussa vetyvirrassa, sitten se pannaan ilmalta suojattuna kolviin, joka sisältää ruteniumkloridiliuoksen, niin että saadaan 6 mg ruteniumia/gramma kiinteää ainetta (eli 0,06 10⁻³ gramma-atomia ruteniumia). Saatu kiinteä aine muodostaa kuivauksen jälkeen katalyytin J.

3) Toistetaan sama kupariprekursorin valmistustapa kuin edellä, aina kuuliksi muovaamiseen saakka, mutta rutenium saostetaan eksivalenttina määränä ruteniumpentakarbonyyliä heptaaniin liuotettuna. Kiinteä aine suodatetaan, kuivataan tyhjiössä ja se muodostaa katalyytin K.

Esimerkki 4 (vertailuesimerkki)

1) Saostetaan 4 paino-% palladiumia jauheena olevaan hiileen, jonka pinta-ala on 1100 m²/g, lähtien veteen liuotetusta palladiumkloridista, joka saostetaan lisäämällä natriumkloridia. Valmistettu katalyytti muodostaa kuivaamisen jälkeen katalyytin L.

2) Saostetaan kuten edellä 3 paino-% ruteniumia hiileen lähtien ruteniumkloridin vesiliuoksesta. Valmistettu katalyytti muodostaa kuivaamisen jälkeen katalyytin M.

Seuraavat esimerkit kuvaavat muutoksia, jotka voidaan saada aikaan näillä katalyyteillä. Kaikissa tapauksissa karakterisointi on suoritettu kromatografialla ja massaspektrometrillä aineiden erottamiseksi ja identifioimiseksi sen jälkeen kun ne on ensin perasetyloitu etikkahappoanhydridillä, sekä ¹³C-NMR:llä (ydinmagneettinen resonanssi).

Esimerkki 5 (vertailuesimerkki)

Lasiseen reaktioastiaan, joka on varustettu sekoitusjärjestelmällä, pannaan 500 cm³ sorbitolirikkihappoliuosta, joka sisältää 150 g sorbitolia, rikkihappoliuoksen normaalisuuden ollessa 2,5. Tätä seosta palautusjäähdytetään. 7 Tunnin tai 200 tunnin reaktioajan jälkeen seos jäähdytetään ja saatu seos analysoidaan. Kolvin pohjasta otetaan talteen erittäin viskoosi tuote, jota nimitetään "polymeereiksi" taulukossa 1, jossa saadut tulokset on ilmoitettu grammoina sekä prosenttiyksikköinä seoksen kokonaispainosta.

Taulukko 1

Reaktion kesto aika	7 tuntia	200 tuntia
Sorbitoli	73,5 g (51,2 %)	jälkiä (≤ 0,2 %)
Eri monoanhydrosorbitolien seos	54,6 g (38,0 %)	42 g (32,5 %)
1,4-3,6-Dianhydrosorbitoli	1,7 g (1,2 %)	65 g (50,3 %)
Polymeerit	13,8 g (9,6 %)	22 g (17,0 %)

Esimerkki 6 (keksinnön mukainen)

Jauhemaiset katalyytit, jotka nimettiin edellä tunnuksilla A, B, E, F, G, H, koestetaan seuraavasti:

Pelkistetään 5 grammaa katalyyttiä 280°C:ssa typpivirrassa, jonka syöttönopeus on 10 l/h, ja joka sisältää 3 tilavuus-% vetyä. Altistamatta katalyyttiä ilman vaikutukselle se syötetään inertissä kaasukehässä 200 cm³:iin sorbitolin vesiliuosta, jossa sorbitolia on 300 g/l ja joka on Grig-

nard-tyyppisessä 500 ml:n sekoitusreaktorissa. Reaktion annetaan tapahtua seuraavissa olosuhteissa:

- sekoitus: 1200 kierrosta/minuutti
- vedyn paine: 40 bar
- lämpötila: 260°C.

Otetaan liuosnäyte analyysiä varten viiden tunnin reaktio-ajan jälkeen. Tulokset on esitetty taulukossa 2 ja ne on ilmoitettu grammoina reaktorissa olevaa tuotetta sekä prosenttiyksikköinä seoksen kokonaispainosta.

Taulukko 2

Katalyytti	A	B	E	F	G	H
Sorbitoli	jälkiä ($\leq 0,2\%$)	jälkiä ($\leq 0,2\%$)	jälkiä ($\leq 0,2\%$)	jälkiä ($\leq 0,2\%$)	jälkiä ($\leq 0,2\%$)	jälkiä ($\leq 0,2\%$)
Monoanhydro- sorbitoli- yhdisteet	12,3 (23,1%)	30,1 (57,1%)	10,7 (20,8%)	21,5 (40,1%)	22,1 (40,5%)	9,2 (17,5%)
Dianhydro- sorbitoli- yhdisteet	21,9 (41,1%)	15,7 (29,8%)	30,1 (58,4%)	16,4 (30,6%)	15,9 (29,2%)	26,8 (51,0%)
Lineaariset polyolit	15,2 (28,5%)	4,7 (8,9%)	8,5 (16,5%)	12,5 (23,3%)	13,2 (24,2%)	13,1 (25,0%)
Polymeerit	3,8 (7,1%)	2,1 (4,0%)	2,1 (4,1%)	3,1 (5,8%)	3,2 (5,9%)	3,3 (6,3%)

Havaitaan, että metallikatalyyteillä suoritettussa reaktiossa saadaan huomattavia määriä anhydrosorbitolituotetta ja että polymeerin muodostuminen niiden kanssa on vähäisempää.

Esimerkki 7

Suoritetaan sama käsittely kuin esimerkissä 6, mutta sorbitoliliuos korvataan mannitoliliuoksella. Viiden tunnin reaktioajan jälkeen saadut tulokset katalyyteillä A ja H on ilmoitettu grammoina muodostunutta tuotetta taulukossa 3 ja prosenttiyksikköinä seoksen kokonaispainosta.

Taulukko 3

Katalyytti	A	H
Mannitoli	jälkiä ($\leq 0,2\%$)	jälkiä ($\leq 0,2\%$)
Monoanhydromannitoliyhdisteet	12,0 (22,6%)	9,0 (17,2%)
Dianhydromannitoliyhdisteet	22 (41,5%)	26,7 (51,0%)
Lineaariset polymeerit	14,8 (27,9%)	13,6 (26,9%)
Polymeerit	4,1 (7,8%)	3,0 (5,7%)

Esimerkki 8 (vertailuesimerkki)

Katalyytit, jotka on nimetty tunnuksilla D, L, M, koestetaan samoissa olosuhteissa kuin esimerkissä 6; viiden tun-

nin reaktioajan jälkeen saadut tulokset on esitetty taulukossa 4. Määrät on ilmoitettu grammoina.

Taulukko 4

Katalyytti	D	L	M
Sorbitoli	jälkiä	jälkiä	jälkiä
Monoanhydrosorbitoli-yhdisteet	1,2	ei todettu	ei todettu
Dianhydrosorbitoli-yhdisteet	0,5	ei todettu	ei todettu
Lineaariset polyolit	29	jälkiä	jälkiä
Polymeerit	3	1,2	1,4

Katalyytin D muuntokyky on huono ja se antaa pääasiassa lineaarisia polyoleja.

Katalyytit L ja M huonontavat voimakkaasti molekyyliä tuottaen suuria määriä hiilidioksidi- ja metaanikaasua.

Esimerkki 9

Katalyyttejä, jotka ovat kuulina ja ekstruusiotuotteina ja jotka edellä nimettiin tunnuksilla C, I J, K, koestetaan seuraavasti:

Putkireaktoriin pannaan 20 cm³ katalyyttiä ja sitä käsitellään 2 tuntia 280°C:ssa typpivirralla, joka sisältää 3 % vetyä.

Jäähdyttämisen jälkeen siihen syötetään jatkuvatoimisesti sorbitolivesiliuos, jonka pitoisuus on 250 g/l. Reaktion toimintaolosuhteet ovat seuraavat:

- paine: 40 bar
- lämpötila: 260°C
- vedyn syöttönopeus: 15 l/h
- sorbitoliliuoksen syöttönopeus: 20 cm³/h.

Saadut tuotteet analysoidaan kuten edellä. Taulukoissa 5 ja 6 esitetään saadut tulokset vastaavasti katalyytin 5 tunnin ja 500 tunnin toiminnan jälkeen. Mainitut luvut ovat g/l ja prosenttiyksikköä kokonaiskonsentraatiosta.

Taulukko 5

5 tunnin jälkeen muodostuneet tuotteet

Katalyytit	C	J	K	I*
Sorbitoli	5,1 g/l (2,6%)	15,3 g/l (7,0%)	17,5 g/l (8,2%)	17,2 g/l (10,3%)
Monoanhydro- sorbitolit	45,2 g/l (23,0%)	50,5 g/l (23,2%)	43,2 g/l (20,2%)	ei todettu
Dianhydro- sorbitolit	110,5 g/l (56,1%)	90,5 g/l (41,3%)	92,7 g/l (43,2%)	ei todettu
Lineaariset polyolit	36,0 g/l (18,3%)	62,7 g/l (28,6%)	60,8 g/l (28,4%)	150 g/l (89,7%)

* Vertailu: pelkkä kuparikatalyytti (prekursori) huonontaa huomattavasti sorbitolimolekyyliä ja edistää lineaaristen polyolien muodostumista.

Taulukko 6

500 tunnin jälkeen muodostuneet tuotteet

Katalyytit	C	J	K	I*
Sorbitoli	14,8 g/l (8,6%)	16,2 g/l (7,6%)	18,0 g/l (8,6%)	19,5 g/l (11,9%)
Monoanhydro- sorbitolit	42,5 g/l (24,6%)	47,8 g/l (22,5%)	42,7 g/l (20,4%)	ei todettu
Dianhydro- sorbitolit	80,2 g/l (46,4%)	85,8 g/l (40,3%)	90,5 g/l (43,3%)	ei todettu
Lineaariset polyolit	35,2 g/l (20,4%)	63,0 g/l (29,6%)	58,0 g/l (27,7%)	144,0 g/l (88,1%)

* Vertailu: Katalyytti I huonontaa huomattavasti sorbitolimolekyyliä ja edistää lineaaristen polyolien muodostumista.

Esimerkki 10

Katalyytti J koestettiin samoissa olosuhteissa kuin esimerkissä 9, mutta liuos sisälsi 250 g mannitolia litraa kohti.

Tulokset, jotka saatiin 5 tunnin ja 500 tunnin vaikutusajan jälkeen, esitetään taulukossa 7.

Taulukko 7

Katalyytti J

Vaikutusaika	5 tuntia	500 tuntia
Mannitoli	16,4 g/l (7,6 %)	18,1 g/l (8,6 %)
Monoanhydromannitoli	48,2 g/l (22,3 %)	45,4 g/l (21,5 %)
Dianhydromannitoli	91,6 g/l (42,3 %)	86,2 g/l (40,9 %)
Lineaariset polyolit	60,1 g/l (27,8 %)	61,0 g/l (29,0 %)

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä ainakin yhden yhdisteen, joka on valittu anhydrosorbitolien ja anhydromannitolien joukosta, valmistamiseksi, jossa menetelmässä vedyn annetaan reagoida ainakin yhden yhdisteen kanssa, jona on joko sorbitoli tai mannitoli, kuparia sisältävän katalyytin läsnäollessa, t u n n e t t u siitä, että katalyytti sisältää lisäksi ainakin yhden toisen metallin, joka on valittu ryhmään VIII kuuluvien jalometallien tai kullan joukosta.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ryhmään VIII kuuluva jalometalli on valittu ryhmästä, jonka muodostavat palladium, platina ja rutenium.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että siinä käytetään katalyyttiä, joka sisältää 10-99 paino-% kuparia ja 0,01-10 paino-% toista metallia.
4. Jonkin patenttivaatimuksista 1-3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että siinä käytetään 0,1-0,8 gramma-atomia toista metallia gramma-atomia pintakuparia kohti, mikä määritetään titraamalla typpiprotoksidilla.
5. Jonkin patenttivaatimuksista 1-4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että toimitaan 200-280°C:ssa 1-100 barin vetypaineessa.
6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että toimitaan 220-260°C:ssa 10-50 barin vetypaineessa.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer,
utläggnings- och patentskrifter:FI 79306 *dk* CorD 493/04

CH

DE 3111092 *ja* 3229412 *dk* CorD 403/04

DK

FR

GB 600 870

NO

SE

US 4313884 CorD 309/06

EP

WO 89/00162 k. CORD 493/04

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Merck Index 11 ed. yhdiste 5713 s. 882
Journal of the American Chemical Society 78(1956):15 s. 3177-82

29.08.95

Op.

Allekirjoitus