

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 760005 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 760005

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification (IPC¹)

C07C 29/132

C07C 31/18

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 05.01.1976

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 05.01.1976

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 06.07.1977

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • ICI United States Inc., Wilmington, Del., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Kruse, Walter Max, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 • Wright, Leon Wendell, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Polyhydristen alkoholien valmistaminen käyttäen rutenium-seoliittikatalysaattoria

Framställning av polyhydriska alkoholer genom att använda ruteniumzeolitkatalysator

Moniarvoisten alkoholien valmistus ruteniumzeoliittikatalyytin avulla -
Framställning av flervärda alkoholer med hjälp av en rutheniumzeolitkata-
lysator

Tämä keksintö koskee menetelmiä hiilihydraattien muuttamiseksi moni-
arvoisiksi alkoholeiksi. Erityisesti tämä keksintö koskee menetelmiä moni-
arvoisten alkoholien valmistamiseksi hiilihydraateista ruteniummetallilla
käsittelyn zeoliittikatalyytin avulla.

Tässä patenttihakemuksessa ja -vaatimuksissa sanonnalla "hiilihydraatti"
tarkoitetaan monosakkarideja ja polysakkarideja. Tämä sanonta käsittää sekä
puhtaat yhdisteet, esim. glukoosin ja sukroosin että seokset, esim. maissi-
tärkkelyshydrolysaatin, joka on maissitärkkelyksen glukoosia (dekstroosia)
ja sen oligomeerejä sisältävä hydrolyysituote.

Tässä patenttihakemuksessa ja -vaatimuksissa sanonnalla "polysakkaridi"
tarkoitetaan enemmän kuin yhden monosakkaridiyksikön sisältäviä sakkarideja.
Tämä sanonta käsittää disakkaridit ja muut sakkaridit, joissa on pieni määrä
monosakkaridiyksikköjä. Tavallisesti nämä tunnetaan oligosakkarideina.

Tässä käytetyllä sanonnalla "muuttaminen" tarkoitetaan monosakkarideihin
kohdistuvaa hydrausta ja polysakkarideihin kohdistuvaa hydrolyysin ja hydro-
lyysin yhdistelmää.

Yleisesti katalyyttiset menetelmät voidaan jakaa heterogeenisiä ja

homogeenisia katalyytteja käyttäviin menetelmiin. Heterogeeniset katalyytit eivät liukene reaktioväliaineeseen ja yleensä ne ovat kiintoaineita. Homogeeniset katalyytit liukenevat reaktioväliaineeseen ja yleensä ne ovat nestemäisiä. Tämä keksintö koskee heterogeenista katalyyttia käyttäviä menetelmiä.

Hiilihydraattien muuttaminen moniarvoisiksi alkoholeiksi kiintokantajalla olevan ruteniumin avulla on tunnettua. Yhdysvaltalaisessa patenttissa n:o 2,868,847 on julkistettu ruteniumin käyttö reagoimattomalla katalyyttikantajalla, esim. hiilellä, alumiinioksidilla, piidioksidilla tai piimaalla katalyyttina hydrattaessa katalyyttisesti sakkarideja, esim. dekstroosia, levuloosia, sukroosia, maltoosia ja laktoosia. Lähtöaineisiin kuuluvat monosakkaridit, esim. dekstroosi ja levuloosi sekä disakkaridit, esim. sukroosi, laktoosi ja maltoosi. Dekstroosi hydrattiin sorbitoliksi ja sukroosi ja laktoosi hydrolysoitiin ja hydrattiin heksitoleiksi. Patentin mukaan kaksi glukosiyksikköä sisältävä disakkaridi maltoosi voitiin kuitenkin helpommin muuttaa maltitoliksi, C_{12} -alkoholiksi.

Yhdysvaltalaisissa patenteissa n:o 3,538,019 ja 3,670,035 (joka on osa yhdysvaltalaisesta patentista n:o 3,538,019) kuvatuilla kantajilla olevilla nikkelikatalyyteilla on suuri aktiivisuus muutettaessa sekä monosakkarideja että polysakkarideja mukaanluettuina hiilihydraattiseokset, esim. maissitärkkelyshydrolysaatti ja niiden sorbitoliselektiivisyys on suuri käytettäessä lähtöaineena joko maissitärkkelyshydrolysaattia tai dekstroosia. Kantajina on julkistettu hiili, piimaa ja kiselguuri. Tämä merkitsee huomattavaa parannusta verrattuna yhdysvaltalaisen patentin n:o 2,868,847 menetelmään ja katalyyttiin, koska lähtöaineena voidaan käyttää suhteellisen halpaa maissitärkkelyshydrolysaattia tai muita kaupallisesti saatavissa olevia hiilihydraattiseoksia paljon kalliimpien puhtaiden sokerien asemasta. Yhdysvaltalaisten patenttien n:o 3,538,019 ja 3,670,035 katalyytin haittana on, että katalyyttia ei voida regeneroida. Uudelleenaktivoinnin ollessa tarpeen on aktiivinen katalyyttiaines poistettava kantajasta kemiallisin keinoin ja saostettava katalyyttimetalli uudelleen kantajalle. Mutta nikkelikatalyytteja hiilihydraattien muuttamiseksi moniarvoisiksi alkoholeiksi on mainittu yhdysvaltalaisissa patenteissa n:o 3,538,019 ja 3,670,035.

Monosakkaridien hydrausta käyttäen kantajalla olevaa rutenium-, palladium-, platina- tai nikkelikatalyyttia (kaikissa kokeissa käytettiin kantajana aktiivihiihtä) on käsitelty artikkelissa N.A. Vasyunina et al. , "Catalytic Properties of Ruthenium in Monosaccharides Hydrogenation Reactions Izvestiya Akademii Nauk SSR Khimicheskaya Seriya 4:848-854 (1969). Ruteniumin havaittiin omaavan suuremman aktiivisuuden kuin muut kolme katalyyttia.

Kaksivaihemenetelmä ligniinipitoisen ja muun kasviaineksen, esim. puusahanpurun hydraamiseksi on julkistettu Izv. Akad. Nauk. SSR, Otd. Khim. 8: 1522-1523 (1960). Menetelmän ensimmäisessä vaiheessa hydrataan hydrolyyttisesti polysakkarideja happamassa väliaineessa. Tämän jälkeen toisessa vaiheessa hydrataan ligniini emäksisessä väliaineessa käyttäen molemmissa vaiheissa ruteniumkatalyyttia. Eräässä erikoistoteuttamismuodossa mäntysahanpurua käsitellään käyttäen vesipitoista fosforihappoväliainetta ja rutenium-hiilikatalyyttia. Ensimmäisen vaiheen reaktituote suodatetaan nesteväliaineen erottamiseksi ensimmäisen vaiheen suodoksessa saaduista kiteistä.

Kiinteiden ruteniumpitoisten zeoliittikatalyyttien käyttö muissa kuin hiilihydraattien hydrausreaktioissa on myös tunnettua. Yhdysvaltaisissa patenteissa n:o 3,200,082 ja 3,200,083 on julkistettu katalyytteja, jollaisina ovat jalometallit, mm. rutenium zeoliiteilla X, Y ja L. Yhdysvaltalaisessa patentissa n:o 3,767,720 on julkistettu aromaattisten hiilivetyjen (esim. bentseenin) hydraus syklo-olefiineiksi käyttäen erilaisia katalyytteja, mm. ruteniumia molekyylisiivilöillä 3A, 4A, 10X ja 13X. Muut viitteet, joissa on julkistettu ruteniumpitoisia zeoliittikatalyytteja, ovat yhdysvaltalaiset patentit n:o 3,197,398, 3,239,451, 3,269,934, 3,324,047, 3,364,135, 3,375,205, 3,459,676, 3,476,821, 3,524,809, 3,600,301 ja 3,647,681.

Zeoliitit A ja X ovat lähinnä kiteisiä synteettisiä aluminosilikaatti-zeoliitteja, joissa piidioksidin ja alumiinioksidin moolisuhde on pienempi kuin kolme. Zeoliitti A on kuvattu ja sen patenttivaatimukset on esitetty yhdysvaltalaisessa patentissa n:o 2,882,243 ja zeoliitti X on kuvattu ja sen patenttivaatimukset on esitetty yhdysvaltalaisessa patentissa n:o 2,882,244 molemmat Union Carbide Corporationin nimissä. Zeoliitit Y ja L ovat lähinnä kiteisiä synteettisiä aluminosilikaattizeoliitteja, joissa piidioksidin ja alumiinioksidin moolisuhde on suurempi kuin kolme, so. 3 - n. 6 zeoliitissa Y ja n. 5, 2 - n. 6,9 zeoliitissa L.

Zeoliitti Y (natriummuoto) on kuvattu yhdysvaltalaisessa patentissa n:o 3,130,007 ja dekaationisoitu zeoliitti Y on julkistettu yhdysvaltalaisessa patentissa n:o 3,130,006 molemmat Union Carbiden nimissä. Eräistä uudemmissa viitteistä, esim. yhdysvaltalaisesta patentista n:o 3,324,047 ja G.T. Kerr, "Molecular Sieves", Advances in Chemistry Series No. 121 (American Chemical Society) s. 219-228 (1973) ilmenee, että "dekationionisoitu zeoliitti Y" ja "vetyzeoliitti Y" (sp. zeoliitin Y vetymuoto) ovat samoja. Tavallisesti zeoliitit syntetisoidaan natriummuodossa. Kuten alalla on tunnettua voidaan zeoliittiin lisätä muita metalli- tai ammoniumioneja ioninvaihdon avulla. Vetymuodossa olevia zeoliitteja saadaan hajottamalla ammoniummuoto korkeassa lämpötilassa alan tuntemin keinoin. Zeoliittien

rakennetta on yksityiskohtaisesti kuvannut D.L. Breck, "Zeolite Molecular Sieves", julkaisija John Wiley and Sons, New York, 1974. Zeoliittikatalyyttien laaja katsaus on artikkelissa J. Turkevich, Catalysis Reviews, 1, 1 - 35 (1967).

Joskin alalla tunnetaan useita katalyyttisiä menetelmiä hiilihydraattien muuttamiseksi moniarvoisiksi alkoholeiksi, ei yhdelläkään ole kaikkia tällaisissa menetelmissä toivottuja ominaisuuksia: esim. kyky käyttää halpoja sekahiilihydraatteja, suuri selektiivisyys sorbitolin suhteen käytettäessä lähtöaineksena glukosia tai tärkkelyshydrolysaattia, katalyytin suuri kulu-
tuskestävyys ja katalyytin helppo regeneroitavuus.

Tämän keksinnön eräänä kohteena on tarjota parannettu menetelmä moniarvoisten alkoholien valmistamiseksi hiilihydraateista.

Tämä ja muut kohteet ilmenevät seuraavasta patenttiselityksestä.

Käsiteltävänä olevan keksinnön mukaan moniarvoinen alkoholi valmistetaan hiilihydraatista antamalla mainitun hiilihydraatin joutua vesiväliaineessa kosketukseen veden kanssa kohotetussa lämpötilassa ja paineessa katalyytin läsnäollessa, jollaisena on ruteniumpitoinen aluminosilikaattizeoliitti, jonka piidioksi-alumiinioksidisuhde on vähintään n. 3.

Käsiteltävänä olevan keksinnön menetelmää voi yleisesti kuvata menetelmäksi muuttaa hiilihydraatteja moniarvoisiksi alkoholeiksi. Monosakkaridien muuttaminen on hydrausmenetelmä. Polysakkaridien muuttamiseen liittyy sekä hydrolyysi että hydraus. Haluttujen moniarvoisten alkoholien erinomaisia saantoja saadaan reagoimattoman sokerin ja sivutuotteiden määrän pysyessä mahdollisimman pienenä käyttämällä alla kuvatun tyyppistä ruteniumzeoliittikatalyyttia. Tässä julkistetut hiilihydraattilähtöaineet ja menetelmäolosuhteet (katalyytti-hiilihydraattisuhdetta lukuunottamatta) ovat tavanomaisia. Määrätyn tyyppisen, alla kuvatun ruteniumzeoliittikatalyytin käyttö on avain käsiteltävänä olevassa menetelmässä saavutettuihin erinomaisiin tuloksiin.

Tämän keksinnön menetelmässä käytetyt katalyytit ovat kiteisiä tai lähes kiteisiä molekyyliäsiivilätyyppisiä aluminosilikaattizeoliitteja, joiden piidioksidin ja alumiinioksidin moolisuhde on vähintään 3 ja jotka sisältävät pienen katalyyttisesti tehokkaan määrän ruteniumia. Suositeltavat zeoliitit ovat synteettisiä. Katalyytin ruteniumpitoisuus on n. 0,1 - n. 5 %, mieluiten n. 0,5 - n. 3% katalyytin kokonaispainosta. Rutenium on vapaana metallina hienojakoisena zeoliitin pinnoilla, joka toimii sekä kantajana että polysakkaridihydrolyysin happamana katalyyttina.

Zeoliitit ovat kiteisiä aluminosilikaatteja, joissa alumiini-, pii-, ja happiatomit ovat jäykässä, kolmiulotteissa verkostossa molekyylilikkoa olevine sisäisine onteloineen ja samankokoisine huokosineen, jotka mahdollistavat pääsyn näihin onteloihin. Kiteisessä verkostossa on tetraedrinen SiO_4 ja AlO_4 . Jälkimmäisen sähkönegatiivisuus on tasapainoitettu kationilla (esim. metallioneilla, ammoniumioneilla tai vetyioneilla). Zeoliittien kiderakennetta on yksityiskohtaisesti käsitelty kirjallisuudessa ja sitä ei tarkemmin käsitellä tässä.

Suositteluvia ruteniumpitoisia zeoliittikatalyytteja ovat ruteniummetallilla panostetut Y-tyyppiset zeoliittikatalyytit. Y-tyyppisille zeoliiteille on ominaista, että piidioksidin ja alumiinioksidin moolisuhde on vähintään n. 3 tehollinen huokoiskoko vähintään n. 8 Å vetymuodossa ja kanavien kolmiulotteinen verkosto. Esimerkkejä tämäntyyppisistä katalyyteista ovat rutenium kantajilla Ultrastable Faujasite Y (vetymuoto), rutenium kantajalla zeoliitti Y (vetymuoto) ja rutenium kantajalla kalsinoitu zeoliitti SK-89.

Ultrastable Faujasite Y (vetymuoto) myy Davison Chemical Division, W.R. Grace and Company ja sitä on kuvattu yhdysvaltalaisessa patentissa n:o 3,293,192, C. V. McDaniel ja P.K. Maher, Society of Chemical Industry (London), Monograph No. 18 (1968), P.K. Maher, F.D. Hunter ja J. Scherzer, "Molecular Sieves", Advances in Chemistry Series No. 101 (American Chemical Society), s. 266-276 (1971) ja J. Scherzer ja J.L. Bass, Journal of Catalysis, 28, s. 101-115 (1973). Patentin n:o 3,293,192 siinä kuvassa "ultrastabiililla" zeoliitilla on piidioksidin ja alumiinioksidin moolisuhde on n. 3,5-7 ja alkalimetallipitoisuus pienempi kuin 1%. Tämä zeoliitti valmistetaan vetymuodossa, mutta voidaan muuttaa muihin kationimuotoihin. Patentissa mainitut kationit ovat platina ja "muut ryhmän VIII metalli-ionit (ryhmän VIII metalleita mainitaan erityisesti vain platina). Zeoliittia Y (vety- eli dekantionoitu-muoto) myy Linde Division, Union Carbide Corporation, New York, N.Y. ja sitä on kuvattu yllä kuvatussa yhdysvaltalaisessa patentissa n:o 3,130,006. Sekä Ultrastable Faujasite Y (vetymuoto) että zeoliitti Y (vetymuoto) voidaan syntetisoida zeoliittin Y natriummuodosta. Ultrastable Faujasite Y lämmönkestävyydeltään parannettu aines, jossa osa zeoliitin kiderakenteen alkupe- räisestä alumiinista on poistettu. Toinen erittäin toivottava Y-tyyppinen zeoliittikatalyytti on rutenium kalsinoitulla zeoliitilla SK-89. Zeoliittia SK-89 myy Linde Division, Union Carbide Corporation.

Tämän keksinnön ruteniumpitoisia zeoliittikatalyytteja voidaan valmistaa vastaavista vetymuodossa olevista zeoliiteista ioninvaihtamalla vesiliuoksessa, jossa on yksinkertainen ruteniumsuola, esim. ruteniumtrikloridi. Sitten rutenium pelkistetään metalliksi. On parempi käyttää yksinkertaista ruteniumsuolaa, eikä kompleksisuolaa (esim. ruteniumammiinisulaa). Ioninvaihto voi tapahtua tunnetuin keinoin esim. suspendoimalla zeoliittihiukkaset (vetyä muoto) sekoittaen vesisuspensioon ioninvaihdon vaatiman ajan, eristämällä ruteniumzeoliittihiukkaset liuoksesta tavanomaisin keinoin esim. suodattamalla ja kuivaamalla rutenium-zeoliittihiukkaset. Tällöin saadaan katalyytin pelkistämätön muoto, jossa rutenium on kolmiarvoisena kationina. Tavallisesti katalyyttinä käytetään pelkistetyssä muodossa. Pelkistetty muoto voidaan valmistaa pelkistämällä ruteniumkationi metalliksi kuivalla vedyllä lämpötilassa n. 100° - n. 300°C , mieluiten n. 100° - 200°C . Katalyytin lämpötila riippuu pelkistyslämpötilasta ja optimaaktiivisuus saavutetaan lämpötilan ollessa n. 120° - n. 160°C . Lämpötilassa n. 160°C katalyytin aktiivisuus vähenee vähitellen pelkistyslämpötilan kohotessa. Vaihtoehtoisesti kolmiarvoinen rutenium voidaan pelkistää reaktioväliaineessa samalla kun hiilihydraatti muutetaan katalyyttisesti menetelmän ensimmäisessä vaiheessa. Pelkistettäessä reaktion yhteydessä vältetään nikkelikatalyyttien edellyttämästä erillisestä pelkistysvaiheesta ja siten saadaan katalyytin yksinkertaisempi ja taloudellisempi valmistusmenetelmä.

Katalyytissa olevat suuret natriummäärät haittavat sen aktiivisuutta lähtöainehiilihydraatin ollessa polysakkaridipitoinen aines, esim. maissitärkkelyshydrolysaatti. Tällöin alkalimetallipitoisuus ei mieluiten ole suurempi kuin n. 1 % katalyytin kokonaispainosta. Myös katalyytissa oleva ammoniakki (ammoniumionien muodossa) näyttää olevan haitallinen. Katalyytit, joiden alkalimetallipitoisuus ylittää n. 1%, puskuroivat reaktioväliainetta ja vaikeuttavat tai tekevät mahdottomaksi pitää reaktioväliaineen pH niin alhaisena, että polysakkaridi hydrolysoituu täysin. Zeoliitin alkalimetalli- ja ammoniumpitoisuus ennen kyllästämistä ruteniumilla määrää katalyytin lopullisen alkalimetalli- ja ammoniumpitoisuuden. Siksi on polysakkaridipitoisten hiilihydraattien katalyyttien valmistuksessa käytettävä vähän alkalimetalleja ja ammoniakkia sisältäviä zeoliitteja. Katalyytin alkalimetallipitoisuus ei ole tärkeää lähtöainehiilihydraatin ollessa monosakkaridin (esim. glukoosin) tai monosakkaridien seoksen.

Muiden metalli-ionien kuin alkalimetalli-ionien läsnäolo katalyytissa ei ole haitallista edellyttäen, että katalyytissa on riittävästi reaktioväliaineen tarvittavan happamuuden aiheuttavia vetyioneja polysakkaridien hydrolysoimiseksi lähtöhiilihydraatin ollessa polysakkaridipitoinen aines. Esim. rutenium zeoliittikatalyyteilla, jotka sisältävät joko maa-alakalimetalli-ioneja (esim. magnesiumia) tai harvinaisia maametalli-ioneja (esim. ceriumia) ovat tunnettuja ko. alalla ja niitä voidaan käyttää käsiteltävänä olevassa keksinnössä.

Ruteniumpitoiset Y-tyyppiset zeoliittikatalyytit ovat erityisen edullisia verrattaessa alan aikaisempiin katalyytteihin lähtöaineksen ollessa maissitärkkelyshydrolysaatti tai muu tärkkelys tai selluloosahydrolysaatti. Näillä katalyyteilla saadaan hyvin puhdasta sorbitolia isomeerien (esim. mannitolin ja iditolin), muiden epäpuhtauksien ja tuotteessa muuttumattoman sokerin määrän ollessa mahdollisimman pieni. Näillä katalyyteilla kuten zeoliittikatalyyteilla yleensä on hyvä kulutuskestävyys, joka on enemmän kuin riittävän hyvä nestefaasisysteemissä ja ylittää katalyyttien kulutuskestävyyden, joissa kantajana on hiili, esim. rutenium hiilellä. Ruteniumpitoiset Y-tyyppiset katalyytit voidaan helposti regeneroida yksinkertaisesti pesemällä hapolla. Ruteniumilla Ultrastable Faujasitella Y on suurempi happostabiilisuus kuin ruteniumilla zeoliitilla Y, joten regeneroitaessa katalyyttihukka on pienempi. Ruteniumilla zeoliitilla SK-89 on lyhyemmät reaktioajat kuin muilla ruteniumpitoisilla Y-tyyppisillä zeoliittikatalyyteilla, mikä mahdollistaa suuremman tuotannon laitteistoyksikköä kohti.

mt. valf
Ruteniumia synteettisillä mordeniittikatalyyteilla (vetymuoto), joissa ~~hauko~~ishalkaisija on n. 5-7 Å ja kaksikulotteinen kanavarakenne, voidaan myös käyttää käsiteltävänä olevan keksinnön katalyytteina, joskin ne ovat vähemmän toivottavia kuin rutenium Y-zeoliitilla. Nämä katalyytit valmistetaan samalla tavoin kuin yllä mainittuja rutenium Y-tyyppisillä zeoliittikatalyyteilla. Joskin rutenium-mordeniittikatalyyteilla on suuri aktiivisuus niitä ei voida helposti regeneroida happopesulla kuten rutenium-zeoliittikatalyytit.

On havaittu, että ruteniumizeoliitti X-katalyyteilla on hyvin pieni katalyyttiaktiivisuus hydrolysoitaessa hiilihydraatteja. Kuten alalla on tunnettua, tämä kuvaa zeoliitin X huonoa hydrolyyttistä stabiilisuutta verrattuna zeoliittiin Y tai mordeniittiin.

Amorfiset kantajat, esim. amorfinen piidioksidi, alumiinioksidi tai piidioksidi-alumiinioksidi eivät sovi käsiteltävänä olevassa menetelmässä. Havaittiin, että rutenium amorfisella piidioksidi-alumiinioksidikatalyytilla tuotti liikaa sivutuotteita muutettaessa katalyyttisesti maissitärkkelys-hydrolysaattia sorbitoliksi. Sitä vastoin nikkeli zeoliitilla Y on havaittu epätyydäyttäväksi hiilihydraattien muuttamiskatalyyttina, mutta eräät nikkeli-katalyytit amorfisilla piidioksidikantajilla on aikaisemmin havaittu varsin sopiviksi tähän tarkoitukseen (ks. yllä mainittuja yhdysvaltalaisia patenteja n:o 3,538,019 ja 3,670,035).

Haluttaessa voidaan katalyyttinä käyttää sekakatalyyttia, jossa on yllä kuvattu ruteniummetallilla panostettu zeoliitti, esim. rutenium Y-tyyp-
pisellä zeoliitilla ja sideaine tai alusta-aines, esim. savi tai amorfinen piidioksidi-alumiinioksidi.

Käsiteltävänä olevan keksinnön mukaan voidaan sekä monosakkarideja että polysakkarideja muuttaa moniarvoisiksi alkoholeiksi. Siten hiilihydraattilähtöaineksena voi olla monosakkaridi tai sen seos tai polysakkaridipitoinen aines. Jälkimmäisellä tarkoitetaan disakkarideja ja niiden seoksia sekä hiilihydraatteja, jotka muodostuvat sekä monosakkaridista (tai monosakkarideista) että polysakkaridista tai polysakkarideista, Käsiteltävänä olevan menetelmän lähtöaineet ovat ko. alalla tunnettuja lähtöaineksina valmistettaessa moniarvoisia alkoholeja hydraamalla katalyyttisesti monosakkarideja tai hydrolysoimalla ja hydraamalla polysakkarideja.

Tämän keksinnön mukaisesti moniarvoisiksi alkoholeiksi hydrattavat monosakkaridit sisältävät vähintään 4 (tavallisesti 4-7) hiiliatomia. Tämän ryhmän tärkeimmät jäsenet ovat pentoosit ja heksoosit. Voidaan käsitellä sekä aldooseja (so. yhdisteitä, joissa on päätealdehydi- tai -CHO-ryhmä) että ketooseja (so. yhdisteitä, joissa on keto- tai -CO-ryhmä). Tämän keksinnön menetelmän mukaan moniarvoisiksi alkoholeiksi muutettavien monosakkaridien tyypillisiä esimerkkejä ovat glukoosi, fruktoosi, galaktoosi, mannoosi, arabinoosi, riboosi ja ksyloosi. Monosakkaridien seoksia, erityisesti invertisokeria (glukoosin ja fruktoosin seosta) voidaan myös käsitellä tämän keksinnön mukaan, mutta yleensä seosten on oltava yksinkertaisia seoksia, joista saadaan toisistaan helposti erotettavia moniarvoisten alkoholien yksinkertaisia seoksia.

Käsiteltävänä olevan menetelmän mukaan moniarvoisiksi alkoholeiksi muutettaviin disakkarideihin kuuluvat sukroosi, maltoosi, laktoosi, sellobioosi ja melibioosi. Sopiva trisakkaridilähtöaine on raffinoosi.

Muita polysakkaridipitoisia lähtöaineita ovat tärkkelys ja tärkkelyksen hajoamistuotteet, esim. dekstriini, glukoosisiirapit, selluloosahydrolysaatit ja tärkkelyshydrolysaatit, esim. maissitärkkelyshydrolysaatti. Suositeltavissa polysakkaridipitoisissa lähtöaineissa kaikki polysakkaridiyksiköt ovat glukoosipolymeereja, Tärkkelyshydrolysaatit, esim. maissitärkkelyshydrolysaatti, ovat esimerkkejä tällaisista polymeereistä. Voidaan myös käyttää muita polysakkaridipitoisia hiilihydraatteja, joissa kaikki polysakkaridiyksiköt ovat saman monosakkaridin polymeerejä, esim. inuliineja (jotka ovat polyfruktosideja) ja kasvinorsunluuta (erästä polymannosidia).

Käsiteltävänä olevassa menetelmässä maissitärkkelyshydrolysaatti on halpuutensa vuoksi erittäin suositeltava lähtöaine. Muut tärkkelyshydrolysaatit muistuttavat rakenteeltaan maissitärkkelyshydrolysaattia ja niitä voidaan myös käyttää hyvin tuloksin. Maissitärkkelyshydrolysaatti on sivutuote hydrolysoitaessa maissitärkkelystä glukoosiksi. Hydrolysaatti sisältää hieman epäpuhtauksia, mm. elektrolyytteja, jotka haittavat käsiteltävänä olevaa menetelmää. Nämä epäpuhtaudet voidaan poistaa yhdistetyllä kationinvaihtohartsilla ja anioninvaihtohartsilla. Kationinvaihtohartsi voi olla joko voimakkaasti hapan tai heikosti hapan hartsi vetymuodossa. Anioninvaihtohartsi on heikosti emäksinen hartsi hydrolyysimuodossa. Voimakkaasti emäksistä hartsia ei ole käytettävä, koska osa glukoosista isomeroituu. Käsiteltävänä olevassa menetelmässä lähtöaineena oleva puhdistettu maissitärkkelyshydrolysaatti on pääasiassa glukoosia (D- glukoosia tai dekstroosia) ja sen polymeerejä (lähinnä pienimolekyyllisiä polymeerejä eli oligosakkarideja, esim. di-, tri- ja tetrasakkarideja), jotka muodostuvat pelkästään glukoosiyksiköistä ja jotka siis hydrolysoitaessa muodostavat ainoana monosakkaridina glukoosia. Käsiteltävänä olevan keksinnön edullisena piirteenä on että lähtöaineena voidaan käyttää halpoja ja helposti saatavissa olevia hiilihydraatteja esim. maissitärkkelyshydrolysaattia moniarvoisen alkoholin tai alkoholien (sorbitolin, kun lähtöaineena on tärkkelyshydrolysaatti) hyvin saannoin sivutuote- ja sekerimäärien ollessa mahdollisimman pieni reaktiotuotteessa.

Suosittelavat polysakkaridilähtöaineet hydrolysoituvat helposti monosakkarideiksi, so. ne voidaan hydrolysoida monosakkarideksi tämän keksinnön menetelmässä käytetyissä miedosti happamissa olosuhteissa. Suurimolekyyllisissä polysakkarideja, esim. selluloosaa ja liukenematonta tärkkelystä (esim. maissitärkkelystä) voidaan käyttää, mutta yleensä ne edellyttävät voimakkaampia olosuhteita kuin käsiteltävänä olevassa keksinnössä. Edullisemmin nämä aineet hydrolysoidaan osittain ko. alalla tunnetuin menetelmin, jolloin muodostuu hydrolysaatti, esim. tärkkelys- tai selluloosahydrolysaatti. Sahanpuru on sopimaton lähtöaine, koska se on polysakkaridien ja happoon liukenevattoman ligniinin seos.

Aldehydyiryhmän sisältävät monosakkaridit (so. aldoosit) hydrataan lähes yksinomaan tämän keksinnön menetelmän avulla moniarvoiseksi alkoholiksi, jossa on sama määrä hiiliatomeja ja hydroksyyli ryhmä liittyneenä aldehydihiiliatomeihin happiatomien asemesta. Esim. glukoosi hydrataan lähes yksinomaan sorbitoliksi. (Isomeerien, esim. mannitolin ja iditolin läsnäolo on todennäköisesti syynä sorbitolin isomeroitumiseen). Molekyyllissään ketoryhmän sisältävät monosakkaridit (so. ketoosit) hydrataan seokseksi, jossa on suunnilleen samat määrät kahta erilaista moniarvoista alkoholia. Molemmat muodostuneet moniarvoiset alkoholit sisältävät yhtä monta hiiliatomia kuin monosakkaridi ja niillä on sama hiiliatomeihin liittyneen yksikön avaruus rakenne, mutta toisessa moniarvoisessa alkoholissa on ketohiiliatomin toisella puolella hydroksyyli ryhmä happiatomin asemesta ja toisessa moniarvoisessa alkoholissa on ketohiiliatomien vastakkaisella puolella hydroksyyli ryhmä happiatomien asemesta. Esim. fruktoosissa on ketoryhmä toisena hiiliatomina ja se hydrantuu suunnilleen yhtä suuriksi määriksi sorbitolia ja mannotolia. Inverttisokeri, jossa on samat määrät glukoosia ja fruktoosia, hydrantuu reaktiotuotteeksi, jossa on suunnilleen kolme moolia sorbitolia yhtä mannitolimoolia kohti.

Polysakkaridit hydrolysoidaan perusmonosakkaridikseen (tai monosakkarideikseen), joiden aldehydi- tai ketoryhmät hydrataan hydroksyyli ryhmiksi ja saadaan monosakkaridin haluttu moniarvoinen alkoholi (tai alkoholit). Polysakkaridit, joiden molekyyli rakenteessa on vapaita aldehydi- tai ketoryhmiä ennen tämän keksinnön menetelmän käsittelyä hydrataan näiden ryhmien kohdalla samalla kun molekyyli hydrolysoidaan. Kaikissa tapauksissa sekä hydrolyysi että hydraus tapahtuu samanaikaisesti käsiteltäessä polysakkarideja keksinnön menetelmän avulla ja muodostuu perusrakennemonosakkaridien haluttu moniarvoinen alkoholi (tai alkoholeja). Eri monosakkaridiksi muodostuvat polysakkaridit hydrolysoidaan ja hydrataan vastaavien monosakkaridien

moniarvoisiksi alkoholeiksi. Hydrolysoitaessa ja hydrattaessa sukroosia (jonka perusrakennemonosakkaridit ovat glukoosi ja fruktoosi) muodostunut reaktiotuote on sorbitoli-mannitoliseos moolisuhteessa n. 3:1 Maissitärkkelyshydrolysaattista (jossa polysakkaridit muodostuvat glukoosiyksiköistä) saadaan sorbitolia, jossa sivutuotteena on vain pieniä määriä sen isomeerejä (esim. mannitolia ja iditolia).

Käsiteltävänä olevassa menetelmässä käytetään vesipitoista reaktioväliainetta. Tämän keksinnön menetelmän mukaan käsiteltävä hiilihydraatti tai hiilihydraatit liuotetaan veteen konsentraation ollessa sopiva muuttamisreaktiota varten. Tavallisesti reaktiossa käytetään hiilihydraattikonsentraatiota n. 20 - n. 80 paino-%. Hiilihydraattikonsentraatiot alueella n. 40 - n. 70 paino-% reagoivat erityisen helposti ja siksi ne ovat tässä keksinnössä suositeltavimmat. Hiilihydraattien ei tarvitse muodostaa vedessä todellisia liuoksia,

Tämän keksinnön menetelmässä käytettävän katalyytin määrä voi vaihdella suuresti ja se riippuu menetelmässä käytetystä katalyytistä, hiilihydraatista, lämpötilasta ja paineesta. Yleensä polysakkaridit tarvitsevat enemmän katalyyttia kuin monosakkaridit. Yleensä tässä yhteydessä käytetyt katalyyttikonsentraatiot ovat huomattavasti pienempiä kuin nikkelikatalyyttien kohdalla. Sopivia katalyyttikonsentraatioita ovat n. 0,01 - n. 0,1 paino-% mieluiten n. 0,02 - n. 0,05 paino-% kokonaisruteniumia hiilihydraatista laskettuna.

Reaktio voidaan suorittaa yhdessä tai kahdessa vaiheessa. Voidaan käyttää useampaa kuin kahta vaihetta, mutta tämä on harvoin tarpeen tai edullista. Erinomaisia tuloksia saadaan yhdessä vaiheessa käsiteltäessä monosakkaridia tai monosakkaridien seosta. Mutta kaksi vaihetta on suositeltavaa käytettäessä lähtöaineksena polysakkaridipitoista hiilihydraattia, esim. maissitärkkelyshydrolysaattia, koska kahdessa vaiheessa tapahtuu parempi muuttuminen moniarvoiseksi alkoholiksi tai alkoholeiksi vähäisemmin määrin epäpuhtauksia. Kaksivaihemenetelmän toinen vaihe toteutetaan yleensä korkeamassa lämpötilassa kuin ensimmäinen vaihe. Tavallisesti kummassakin vaiheessa on sama reaktiopaine. Kaksivaihekäsittelyn etuna on, että siten polysakkaridit hydrolysoituvat tehokkaammin. Käytettäessä sekä monosakkaridia että polysakkarideja sisältävää lähtöainesta (esim. maissitärkkelyshydrolysaattia) näyttää siltä, että monosakkaridi hydrautuu ensimmäisessä vaiheessa ja poly-

sakkaridit hydrolysoituvat ja näin muodostuneet monosakkaridit hydrautuvat lähinnä toisessa vaiheessa.

Tämän keksinnön menetelmässä käytetyt paineet ja lämpötilat voivat vaihdella laajoissa rajoissa. Reaktio voidaan suorittaa lämpötilassa n. 100°C - n. 200°C ja vetypaineessa vähintään n. 7 kp/cm^2 . Suositeltavat paine- ja lämpötilarajat ovat n. 70 - n. 210 kp/cm^2 ja n. 140° - n. 180°C . Yleensä alemmat lämpötilat ovat suositeltavia hydrattaessa monosakkarideja kuin muutettaessa polysakkaridipitoisia lähtöaineita. Monosakkaridit hydrataan edullisesti lämpötilassa n. 100° - n. 160°C . Polysakkaridipitoiset lähtöaineet vaativat lämpötilan vähintään n. 170°C reaktioajan ainakin jossain vaiheessa. Käsiteltäessä polysakkaridipitoista hiilihydraattia, esim. maissi-tärkkelyshydrolysaattia tämän keksinnön kaksivaihemenetelmässä ensimmäisen vaiheen suositeltava lämpötila on n. 100° - n. 175°C , mieluiten n. 120° - n. 160°C ja toisen vaiheen lämpötila n. 170° - n. 200°C , mieluiten n. 175° - 180°C . On selvää, että välttämättömyyssistä tai haluttaessa voidaan käyttää yllä kuvattuja suurempia tai pienempiä paineita ja lämpötiloja.

Reaktioaika riippuu ko. käsiteltävästä hiilihydraatista tai hiilihydraateista, ko. käytetystä hydrauskatalyytista, paineesta, lämpötilasta ja hiilihydraatin konsentraatiosta. Yleensä aika on n. 30 - 180 minuuttia. Mutta eräät reaktiot voivat kestää pidemmän tai lyhyemmän ajan, joka tapauksessa reaktiota on jatkettava, kunnes hydrolyysi ja hydraus ovat päättyneet.

Tavallisesti tarvitaan pidempiä reaktioaikoja käsiteltäessä polysakkaridipitoisia lähtöaineita kuin hydrattaessa monosakkarideja. Monosakkaridien tai monosakkaridien hydraus päättyy tavallisesti alle tunnin kun taas polysakkaridipitoisen hiilihydraatin kaksivaihemenetelmän kokonaistreaktioaika on tyypillisesti n. 1 - 3 tuntia, jolloin ensimmäisen vaiheen kesto on n. $0,5$ - $1,5$ tuntia ja toisen vaiheen n. $0,5$ - n. 2 tuntia.

Tarvittavia huomattavasti pidempiä reaktioaikoja on vältettävä käytettäessä reaktiolämpötilaa yli n. 160°C . Tällöin käytetyt katalyytit isomeroivat sorbitolia lämpötiloissa yli 160°C ja muodostuu mannitolia ja eräissä tapauksissa iditolia, jos katalyytti on kosketuksessa reaktioväliaineeseen turhan pitkään.

Reaktioväliaineen pH-arvon on oltava vähintään n. 3 ja mieluiten vähintään n. $3,5$. Kun pH-arvo on alle n. $3,0$ ja vähemmässä määrin alle n. $3,5$ zeoliittikatalyytti alkaa menettää osan kiteisyyttään ja huononee hapen vaikutuksesta. Huononemisnopeus kasvaa pH-arvon alentuessa. On myös ilmeistä, että määrättyjen sivutuotteiden erityisesti heksitaanien, esim. $1,4$ -sorbitaanin

muodostus kasvaa pH-arvon laskiessa alle n. 3. On selvää, että välttämättömyyssyistä tai haluttaessa voidaan käyttää yllä kuvattuja suurempia tai pienempiä paineita ja lämpötiloja.

Lähtöaineen ollessa polysakkaridipitoinen aines, esim. maissi-tärkkelyshydrolysaatti tai muu maissihydrolysaatti on reaktioväliaineen pH-arvon oltava n. 3,0 - n. 4,5, mieluiten n. 3,5 - n. 4,0. On ilmeisesti tärkeämpää ylläpitää tämä pH-alue reaktion jälkimmäisessä vaiheessa (so. toisen vaiheen aikana) kuin ensimmäisessä vaiheessa. Reaktion pH-arvossa n. 4,5 ja pienemmässä määrin pH-arvossa n. 4,0 polysakkaridien hydrolyysi on epätäydellinen ja reaktiotuotteessa esiintyy sokereita. On tärkeää käyttää enintään n. 1 paino-% alkalimetallia sisältävää katalyyttia halutun pH-arvon saavuttamiseksi, Reaktioväliaineeseen voidaan lisätä happoa joko reaktion alkaessa tai sen aikana esim. ensimmäisen ja toisen vaiheen välissä (tavallisesti jälkimmäinen on suositeltavaa) pH-arvon säätämiseksi. Hyviä tuloksia saadaan tavallisilla mineraalihapoilla, esim. rikkihapolla ja fosforihapolla, Voidaan myös käyttää kloorivetyhappoa, mutta se vahingoittaa ruostumattomasta teräksestä olevia laitteita.

Monosakkarideja, esim. glukoosia voidaan hydrata paljon laajemmalla pH-alueella kuin polysakkaridipitoisia hiilihydraatteja. Sekä happamat että neutraalit väliaineet (esim. väliaineet, joiden pH on n. 7,5 saakka) sopivat monosakkaridien hydrakseen. Katalyyttejä, joissa zeoliittikantaja on natriummuodossa voidaan käyttää lähtöaineen ollessa monosakkaridi.

Reagoivat aineet voidaan lisätä reaktiotilaan sopivin tavoin ja sopivassa järjestyksessä. On sopivaa lisätä katalyytti hiilihydraatin vesiliuokseen tai -suspensioon ja sitten lisätä paineenalainen vety kuumentaan seosta haluttuun lämpötilaan.

Reaktio suoritetaan sopivan tyyppisessä laitteessa, joka mahdollistaa reagoivien aineiden hyvän kosketuksen ja toimintaolosuhteiden säädön ja joka kestää muodostuvia korkeita paineita. Menetelmä voidaan toteuttaa kertatoimisena, puoli-jatkuvana tai jatkuvana. Kertatoimisena tavanomaisessa autoklaavissa saadaan erinomaisia tuloksia.

Reaktion päätyttyä katalyytti poistetaan suodattamalla tai dekantamalla ja moniarvoinen alkoholi voidaan eristää suodoksesta sopivin keinoin esim. suodattamalla, pesemällä, kiteyttämällä, liuotinuuttamalla tai haihduttamalla. Suodoksessa olevat elektrolyytit voidaan poistaa ennen moniarvoisten alkoholien eristämistä syöttämällä suodos sekaioninvaihtokerroksen läpi, joka sisältää sekä kationinvaihto- että anioninvaihtohartsia.

Katalyytti voidaan helposti regeneroida pesemällä huoneenlämpötilassa laimealla, vesipitoisella mineraalihakolla, esim. rikkihapolla, kloorivetyhapolla tai fosforihakolla. Voidaan käyttää n. 0,01 - n. 0,5-n happoja. Joskin 0,5-n väkevämmät hapot regeneroivat tehokkaasti katalyyttia, ne myös vähentävät zeoliitin kiteisyyttä (osa alumiinioksidista liukenee) ja siksi niitä on vältettävä. Mieluiten happopesua seuraa vesipesu. Kun katalyytti erotetaan reaktiotuotteesta suodattamalla, märkää katalyyttia voidaan happo pestä suodattamalla. Katalyyttia on happopestävä joka käyttökerran jälkeen käsiteltäessä tärkkelys- tai selluloosahydrolysaattia. Happopesun poisjääminen johtaa tavallisesti seuraavalla käyttökerralla aktiivisuuden tuntuvaan alenemiseen. Lähtöaineksen ollessa monosakkaridi voidaan regenerointi suorittaa harvemmin. Täydellinen toimintajakso muodostuu hiilihydraatin reaktiosta yllä kuvatulla tavalla ja sitä seuraavasta katalyytin regeneroinnista. Tätä regenerointimenetelmää voidaan soveltaa muihinkin kantajalla oleviin ruteniumkatalyytteihin. esim. ruteniumiin hiilellä, jota on käytetty muutettaessa hiilihydraatteja moniarvoisiksi alkoholeiksi. Regeneroitaessa rutenium-hiilikatalyyttia voidaan käyttää suurempia happokonsentraatioita kuin regeneroitaessa ruteniumzeoliittikatalyyttia.

Käsiteltävänä olevassa keksinnössä käytettyjen katalyyttien huomattavana etuna on, että ne voidaan regeneroida yksinkertaisen happopesun avulla ja niitä ei tarvitse poistaa kantajalta (esim. liuottamalla) tai saostaa uudelleen kantajalle.

Tässä käytettyjen katalyyttien toisena huomattavana etuna on, että niillä saadaan haluttujen moniarvoisten alkoholien hyviä saantoja ja mahdollisimman vähän ei-toivottuja moniarvoisia alkoholeja, muita epäpuhtauksia ja muuttumattomia sokereita reaktiotuotteessa jopa käytettäessä halpoja, helposti saatavissa olevia polysakkaridipitoisia hiilihydraatteja, esim. maissitärkkelyshydrolysaattia.

Rutenium-zeoliittikatalyyttien toinen tärkeä etu verrattuna ruteniumkatalyytteihin muilla kantajilla, esim. hiilellä, on että ruteniumzeoliittikatalyytit ovat fysikaalisesti vahvempia. Tämä on erityisen tärkeää jatkuvassa ja puolijatkuvassa toiminnassa, jossa voi esiintyä kulumista.

Esimerkit

Tätä keksintöä kuvataan lisää alla olevien esimerkkien avulla. Kaikki prosenttiarvot tarkoittavat painoprosentteja, jollei toisin ilmoiteta. Tuoteanalyysit perustuvat kuivapainoon, jollei toisin ilmoiteta. Esimerkeissä käytetyllä sanonnalla "maissitärkkelyshydrolysaatti" tarkoitetaan maissitärkkelyshydrolyysituotetta, jossa kuivapainosta laskettuna on 63 % glukoosia,

n. 17 % disakkarideja, n. 4 % trisakkarideja, n. 3 % tetrasakkarideja ja n. 12 % korkeampia polysakkarideja ja jota on käsitelty anioninvaihto- ja kationinvaihtohartsilla epäpuhtauksien poistamiseksi.

Esimerkki 1

Katalyytin valmistus

Valmistettiin ruteniumtrikloridiliuos liuottamalla 0,5 g RuCl_3 :a (40 % Ru, Engelhard) 200 ml:aan tislattua vettä. Tähän liuokseen litran dekanterissa lisättiin suspensio, jossa oli 20 g Ultrastable Faujasite Y (H^+ -muoto, 0,5 % Na) (W. R. Grace & Company, Davison Chemical Division) 300 ml:ssa tislattua vettä. Suspensiota kuumennettiin magneettisekoittimella varustetulla keittolevyllä tunti $70^\circ\text{--}80^\circ\text{C}$:ssa. Suspensio suodatettiin ja pestiin 350 ml:n annoksilla tislattua vettä. Värittömässä suodoksessa oli vähemmän kuin yksi ppm ruteniumia. Ruteniumvaihdettu Ultrastable Faujasite Y kuivattiin kaksi tuntia 140°C :ssa vakuumilämpökaapissa. Kuivattu tuote suspendoitiin veteen ja pelkistettiin kaksi tuntia lämpötilassa 120°C ja paineessa $0,35 \text{ kp/cm}^2$ ja kuivattiin 140°C :ssa. Muodostunut katalyytti sisälsi 1 paino-% ruteniumia ja 0,5 paino-% natriumia.

Maissitärkkelyshydrolysaatin muuttaminen

Viidessä peräkkäisessä toimintajaksossa maissitärkkelyshydrolysaatti muutettiin sorbitoliksi kaksivaiheisen menetelmässä käyttäen yllä kuvattua katalyyttiä jonka jälkeen katalyytti regeneroitiin.

Valmistettiin suspensio, jossa oli 100 g maissitärkkelyshydrolysaattia, 3,00 g katalyyttiä ja n. 90-95 g vettä liuottamalla ensin maissitärkkelyshydrolysaatti 65-70 g:aan vettä ja lisäämällä sitten katalyyttiä ja jäljellä oleva 25 g vettä. Kaikki tapahtuu suojakaasukehässä. Suspension pH (josta käytetään nimeä "alku-pH") määritettiin ja suspensio panostettiin yhden litran sekoittimella varustettuun autoklaaviin suojakaasukehässä. Ensimmäisessä jaksossa käytettiin uutta katalyyttiä ja seuraavissa jaksoissa käytettiin edellisestä jaksosta talteenotettua kuivattua katalyyttiä sekä niin paljon täytekatalyyttiä, että katalyytin kokonaispaino oli 3,00 g.

Autoklaavia huuhdeltiin typellä ja vedellä, vetypaine nostettiin huoneenlämpötilassa arvoon n. $105,0\text{--}108,5 \text{ kp/cm}^2$, kuumennettiin ensimmäisen vaiheen reaktiolämpötilaan (160°C) ja paineeseen (n. $140,0\text{--}143,5 \text{ kp/cm}^2$) ja pidettiin tässä lämpötilassa 35 minuuttia.

Ensimmäisessä vaiheessa paine laskee hiukan (n. 9,10-12,25 kp/cm²). Sitten autoklaaviin lisättiin korvaamalla 3 ml 0,36-n rikkihappoa laimennettuna 15 ml:ksi vetypaineessa n. 133,0-140,0 kp/cm². Autoklaavin sisältö kuumennettiin toisen vaiheen reaktiolämpötilaan (175°C) ja -paineeseen (n. 141,8-150,2 kp/cm²) ja pidettiin tässä lämpötilassa 90-95 minuuttia. Toisessa vaiheessa paine laskee hiukan (n. 2,10-5,25 kp/cm²). Reaktiolämpötilaa ylläpidettiin, kunnes paine oli vakio n. 30 minuuttia.

Autoklaavin sisältö jäähdytettiin huoneenlämpötilaan, poistettiin autoklaavista ja suodatettiin Bühner-suppilossa katalyytin erottamiseksi reaktiotuotteesta. Suodoksen pH (so. reaktiotuotteen) määritettiin. Tästä arvosta käytetään nimeä "loppu-pH". Suodos konsentroitiin kiintoainepitoisuuteen n. 70 % ja analysoitiin. Kaikki analyysit perustuvat kuivapainoon.

Bühner-suppilolla oleva katalyytti regeneroitiin pesemällä 50 ml:lla 0,07-n rikkihappoa ja 50 ml:lla vettä ja punnittiin joka pesun jälkeen.

Jokaisen jakson toimintaolosuhteet ja tuoteanalyysi (painoprosentteina kuiva-aineesta) ilmenevät alla olevasta taulukosta I. Ensimmäisen jakson reaktiotuotteelle ei suoritettu täydellistä analyysiä suuren sokeripitoisuuden vuoksi, mikä merkitsee epätäydellistä hydrolyysiä ja epätyydyttävää tuotetta. Yleensä saadaan pienempiä sorbitolisaantoja ja enemmän sivutuotteita uusilla katalyyteilla kuin aikaisemmin käytetyillä katalyyteilla.

Taulukko I

Jakso	1	2	3	4	5
Katalyytin uudelleenkäyttö	0	1	2	3	4
Alku-pH	5,2	3,9	3,7	3,6	3,7
Loppu-pH	4,5	4,0	3,8	4,0	3,6
<u>Ensimmäinen reaktiovaihe</u>					
Paine kp/cm^2	139,3	142,1	142,1	141,8	143,5
Lämpötila	160	160	160	160	160
Aika min.	35	35	35	35	35
<u>Toinen reaktiovaihe</u>					
Paine kp/cm^2	144,2	150,5	150,2	142,5	141,8
Lämpötila $^{\circ}\text{C}$	175	175	175	175	175
Aika min.	95	90	90	90	90
<u>Tuoteanalyysi</u>					
Sorbitolia	-	94,0	92,4	--	93,8
Mannitolia	-	2,04	2,47	--	2,95
Heksitaaneja	--	1,29	3,15	-	2,11
Ei-sokeriepäpuhtauksien					
kokonaismäärä	-	4,07	6,08	--	5,76
Pelkistävää sokeria	0,03	0,04	0,04	-	0,04
Sokerin kokonaismäärä	3,94	0,36	0,18	-	0,15
Sorbitolia erotuksena	-	95,6	93,7	-	94,1

Huom 1 Jokaisen reaktiovaiheen paine on alkupaine. Vedyn kulumisen aiheuttaa jokaisessa vaiheessa hieman paineen alenemista.

2. 'Heksitaaneja" ovat 1,4-sorbitaani ja muut heksitaanit.

Esimerkki 2

Tässä esimerkissä käytetty katalyytti oli 1 % Ru kantajalla Ultrastabl. Faujasite Y (H^+ -muoto, W, R. Grace), Na-pitoisuus 0,6 % ja valmistettu ioninvaihtamalla määrätty määrä kantajaa Ultrastable Faujasite Y (H^+ -muoto, 0,6 % Na) ruteniumkloridiliuoksen kanssa ja rutenium metalliksi vetyvirrassa lämpötilassa 150°C ja normaalipaineessa 30 minuuttia. Tätä katalyyttia käytettiin kaikkiaan 25 toimintajaksossa (so. 24 uudelleenkäyttöä) käyttäen lähtöaineksenä maissitärkkelyshydrolysaattia.

Tämän esimerkin eri jaksoissa käytettiin kolme eri toimintatapaa. Ensimmäinen tapa merkinnällä tapa A oli sama kuin esimerkin 1 reaktiomenetelmä, so. kaksivaiheitoiminta, jossa lisättiin happoa toisen vaiheen alussa silmä erolla, että reaktiolämpötilat, ajat ja happomäärät poikkesivat hieman ja yhdessä jaksossa käytettiin kloorivetyhappoa rikkihapon asemasta. Toinen tapa merkinnällä tapa B oli myös kaksivaiheitoiminta, mutta katalyytin ja maissitärkkelyshydrolysaatin alkuperäiseen suspensioon lisättiin happoa (rikki- tai kloorivetyhappoa). Kolmas tapa merkinnällä tapa C oli yksivaihemenetelmä, jossa käytettiin samaa lämpötilaa (150° - 175°C) koko jakson aikana ja lisättiin happoa katalyytin ja maissitärkkelyshydrolysaatin alkuperäiseen suspensioon. Katalyytin erottaminen reaktiotuotteesta ja reaktiotuotteen analysointi jokaisessa kolmannessa tavassa on kuvattu esimerkissä 1. Katalyytti regeneroitiin pesemällä 50 ml:lla 0,36-n rikkihappoa ja sitten vedellä jokaisen vaiheen jälkeen. Uuden zeoliittikantajan kiteisyys oli 80 % ja 25 jakson jälkeen katalyytin kiteisyys oli 75 %.

Edustavien jaksojen toimintaolosuhteet ja tulokset ilmenevät alla olevasta taulukosta II.

Taulukko II

Jakso	9	17	24	25
Katalyytin uudelleenkäyttö	8	16	23	24
Tapa	B	C	A	A
Alku-pH	-	3,0	4,1	-
Loppu-pH	3,5	3,3	3,6	3,7
<u>Ensimmäinen vaihe</u>				
Lämpötila $^{\circ}\text{C}$	160	170	175	160
Aika min.	30	120	1,30	45
Happolisäys mekv.	0,2	0,36	-	-
<u>Toinen vaihe</u>				
Lämpötila $^{\circ}\text{C}$	180	yksi	175	175
Aika min.	40	vaihe	120	
Happolisäys mekv.	-	-	0,36	0,36
<u>Tuoteanalyysi</u>				
Sorbitolia	90,0	90,0	92,0	91,6
Mannitolia	2,38	3,14	2,47	2,18
Heksitaaneja	2,57	1,50	2,05	1,68
Ei-sokeriepäpuhtauksien kokonaismäärä	5,23	6,31	5,92	4,87
Pelkistävää sokeria	0,05	0,35	0,05	0,09

Sokerin kokonaismäärä	0,14	2,19	0,86	1,63
Sorbitolia erotuksena	94,6	91,5	93,2	93,5

Yleensä saavutettiin hyviä sorbitolisaantoja kaksivaihetavassa. Yksivaihetoiminnan tulokset olivat yleensä tyydyttäviä reaktiolämpötilassa 170°C , mikä ilmenee jaksosta 17 mutta eivät tyydyttäviä lämpötilassa 150° ja 160°C . Mutta pieni sorbitolisaanto (78 %) saavutettiin toisessa 170°C :ssa toimivassa jaksossa riippuen ilmeisesti liian lyhyestä reaktioajasta ja liian pienestä lähtö-pH:sta (2,6). Katalyytin kiteisyys ei vähentynyt juuri lainkaan mikä osoittaa, että sekä reaktion että regeneroinnin happokonsentraatiot olivat tyydyttävissä rajoissa.

Esimerkki 3

Lisättiin 3,00 g esimerkin 1 mukaan valmistettua uudelleenkäytettyä katalyyttiä, jossa oli 0,8 % ruteniumia kantajalla Ultrastable Faujasite Y, 163,0 g:aan maissitärkkelyshydrolysaatin 62 %:sta vesiluosta suojakaasukehässä. Muodostunut suspensio, pH n. 4,6, lisättiin yhden litran sekoitettuun, ruostumatonta terästä olevaan autoklaaviin, autoklaavia huuhdeltiin typellä ja vedyllä ja vetypaine kohotettiin arvoon 1050 kp/cm^2 . Autoklaavia kuumentettiin sekoittaen 145°C :een ja pidettiin tässä lämpötilassa puolitoista tuntia. Paineen aleneminen oli $20,3 \text{ kp/cm}^2$. Sitten lämpötila kohotettiin 190°C :een ja paine arvoon $113,8 \text{ kp/cm}^2$ ja reaktiota jatkettiin 30 minuuttia. Reaktiotuote, pH 4,0 jäähdytettiin ja suodatettiin. Suodos syötettiin sekationinvaihtohartsikerroksen läpi (kationinvaihto- ja anioninvaihtohartsit) ja konsentroitiin kiintoainepitoisuuteen 70 %. Tuote sisälsi 93,7 % sorbitolia (erotuksena), 0,10 % pelkistävää sokeria ja 0,80 % kokonaissokeria kuiva-aineesta laskettuna.

Tämä esimerkki osoittaa, että voidaan toimia ilman happolisäystä mikäli toisen vaiheen lämpötila on riittävän korkea. Tavallisesti tällainen toimintatapa ei ole suositeltavaa sivureaktioiden vuoksi.

Esimerkki 4

Tässä esimerkissä käytetty katalyytti oli Ultrastable Faujasite Y (H^+ -muoto), joka sisälsi 1 % kolmiarvoista ruteniumia ja 0,6 % natriumia ja se valmistettiin esimerkissä 1 kuvatulla tavalla sillä erolla, että ruteniumin pelkistys vedyllä ennen ensimmäistä jaksoa jätettiin pois. Tässä esimerkissä kuvataan toista toimintavaihetta.

Valmistettiin syötesuspensio, pH 3,6, suspendoimalla 3,00 g katalyyttia 167 g:aan maissitärkkelyshydrolysaatin vesiliuosta, kiintoainepitoisuus 100 g. Seurattiin esimerkin 1 reaktiomenetelmää sillä erolla, että ensimmäisen ja toisen vaiheen reaktioajat olivat 35 ja 90 minuuttia. Loppu-pH oli 4,2. Tuotteen analyysi suodatuksen, ioninvaihdon ja konsentroinnin kiintoainepitoisuuteen 70 % jälkeen osoitti sen sisältävän 93,6 % sorbitolia, 4,54 % ei-sokeriepäpuhtauksien kokonaismäärää, josta 2,66 % mannotolia ja 1,70 % 1,4-sorbitaania ja 0,15 % kokonaissokeria, josta 0,04 % pelkistävää sokeria.

Tämä esimerkki osoittaa, että haluttaessa voidaan katalyytin rutenium pelkistää metalliksi ensimmäisen toimintajakson yhteydessä eikä kuivatilassa ennen ensimmäistä käyttöä.

Tämän esimerkin reaktiotuote sisälsi melko suuria määriä mannitolia mutta vähän kokonaissokeria. Tämä johtui liian pitkästä reaktioajasta.

Esimerkki 5

Liutettiin 81,0 g glukoosia 34,7 g:aan tislattua vettä. Tähän sokeriliuokseen suspendoitiin 2,50 g esimerkissä 2 kuvatulla tavalla valmistettua uutta 1 %:sta ruteniumia kantajalla Ultrastable Faujasite Y (H^+ -muoto). Tämä suspensio siirrettiin 300 ml:n ruostumatonta terästä olevaan, magneettisekoittimella varustettuun autoklaaviin. Autoklaavia huuhdeltiin typellä ja vedyllä ja vetyaine kohotettiin arvoon $105,0 \text{ kp/cm}^2$. Autoklaavia kuumentettiin lämpötilaan 110°C ja paineeseen n. $119,0 \text{ kp/cm}^2$. Reaktion aikana paine laski hieman (arvoon n. $105,0 \text{ kp/cm}^2$). Reaktio päättyi lähes täysin tunnin kuluttua arvoiden paineen vakiollisuudesta. Tuote poistettiin, suodatettiin, konsentroitiin ja sen sorbitoli- ja glukoosipitoisuus analysoitiin kaasukromatografisesti. Tuote sisälsi 93,5 % sorbitolia ja 6,4 % glukoosia molemmat kuiva-aineesta laskettuna. Tuote ei sisältänyt heksitoli-isomeerejä kuten mannitolia ja iditolia. Matalasta reaktiolämpötilasta johtuen glukoosi ei muutu täysin.

Esimerkki 6

Suspendoitiin 130 g inverttisokerin 50 %:sta vesiliuosta ja 2,50 g uutta katalyyttia, jossa oli 1 % ruteniumia kantajalla Ultrastable Faujasite Y (H^+ -muoto) valmistettu samalla tavoin kuin esimerkissä 2. Suspensio panostettiin 300 ml:n autoklaaviin, jota huuhdeltiin typellä ja vedyllä ja vetyaine nostettiin arvoon $105,0 \text{ kp/cm}^2$. Autoklaavi kuumentettiin lämpötilaan 100°C . Kun reaktio oli jakautunut 2,0 tuntia 100°C :ssa ja 0,5 tuntia 150°C :ssa autoklaavi jäähdytettiin, reaktiotuote poistettiin, suodatettiin, konsentroitiin ja analysoitiin. Reaktiotuote sisälsi kuivapaineesta laskettuna 24,8 % mannitolia, 0,1 % kokonaissokeria ja vain tähteitä ei-heksitoliepäpuhtauksia.

Esimerkki 7

Tässä esimerkissä käytetty katalyytti oli 1 % ruteniumia zeoliitilla Y (H^+ -muoto). Zeoliittia Y (NH_4^+ -muoto), jota myy Linde Division, Union Carbide Corporation merkinnällä SK-41 kalsinoitiin kolme tuntia $550^\circ C$:ssa ja saatiin zeoliitti Y (H^+ -muoto). Hankittu zeoliitti sisälsi 23,0 % Al_2O_3 , 65,0 % SiO_2 ja 2,4 % Na_2 kuiva-aineesta laskettuna. Zeoliitti Y (H^+ -muoto) ioninvaihdettiin ruteniumtrikloridivesiliuoksen kanssa, kuivattiin ja kolmiarvoinen rutenium pelkistettiin vedyllä metalliksi $150^\circ C$:ssa.

Maissitärkkelyshydrolysaatin vesiliuosta käsiteltiin esimerkissä 1 kuvatulla tavalla katalyyttisesti vedyllä yllä kuvatun Ru zeoliitilla Y katalyytin läsnäollessa. Katalyytti regeneroitiin happopesulla jokaisen jakson jälkeen esimerkissä 1 kuvatulla tavalla sillä erolla, että kolmannen jakson jälkeen käytettiin 0,05 %:sta fosforihappoa rikkihapon asemasta. Jaksojen kokonaismäärä oli neljä. Sorbitolin määrät (ensimmäistä jaksoa lukuunottamatta) olivat 91,2-91,7 % kuiva-aineesta laskettuna. Sokeriarvot olivat erittäin pieniä neljättä jaksoa lukuunottamatta. Mannitolin tuotto jokaisessa jaksossa oli melko suuri eli 2,54-4,18 % (kuiva-aineesta).

Esimerkki 8

Katalyytti, jossa oli 1 % ruteniumia synteettisellä mordeniitilla ("Zeolon 100", H^+ -muoto) valmistettiin ioninvaihtamalla 20 g "Zeolon 100" (H^+ -muoto, myyjä Norton Co) 500 mg:lla ruteniumkloridin vesiliuosta huoneenlämpötilassa. Tämän katalyytin glukoosin hydrausaktiivisuutta kokeiltiin hydraamalla glukoosia vesiliuoksessa tunti lämpötilassa $100^\circ C$ ja alkuvetypaineessa $119,0 \text{ kp/cm}^2$ jonka jälkeen seurattiin esimerkin 5 menetelmää. Kaasukromatografia-analyysin mukaan tuote sisälsi 97 % sorbitolia.

Katalyytti poistettiin reaktiotuotesuspensiosta suodattamalla, happopestettiin 100 ml:lla 0,36-n rikkihappoa ja kuivattiin (2,7 g). Tämän katalyytin ja 0,3 g täytekatalyytti-ionin glukoosin hydrausaktiivisuutta kokeiltiin jälleen samoissa olosuhteissa kuin ensimmäisessä vaiheessa. Mutta toisessa toimintajaksossa katalyytin glukoosin hydrausaktiivisuus oli huono. Reaktiotuote sisälsi 53 % sorbitolia, 42 % glukoosia ja 4,4 % heksitaaneja. Tämä osoittaa, että synteettinen mordeniitti ei ole hyvä kantaja tämän keksinnön katalyyteille, koska uudelleenkäyttö on taloudellisista syistä elintärkeää.

Esimerkki 9

Tässä esimerkissä käytetty katalyytti oli 1 % ruteniumia Y-tyyppisellä zeoliittikantajalla. Zeoliitin toimitti Linde Division, Union Carbide Corporation merkinnällä SK-89. SK-89 zeoliittia kalsinoitiin neljä tuntia lämpötilassa $600^\circ C$, jolloin saatiin Y-tyyppinen zeoliitti H^+ -muodossa. Tämä zeoliitti ioninvaihdettiin ruteniumtrikloridin vesiliuoksen kanssa, kuivattiin ja pelkistettiin vetyvirrassa lämpötilassa $150^\circ C$ puoli tuntia.

Maissitärkkelyshydrolysaatin vesiliuosta hydrattiin katalyyttisesti

2 g:lla yllä kuvatulla 1 % Ru zeoliittikatalyyttia (Ru-hiilihydraattisuhde oli 0,02 %) pääasiassa esimerkissä 1 kuvatulla tavalla sillä erolla, että käytettiin vain kahta jaksoa (so. yksi jakso käyttäen uutta katalyyttia ja yksi jakso käyttäen uudelleenkäytettyä katalyyttia). Ensimmäisen vaiheen alkupaine oli $143,5 \text{ kp/cm}^2$ (laski arvoon $133,7 \text{ kp/cm}^2$), lämpötila oli 160°C ja reaktioaika 45 minuuttia. Toisen vaiheen alkupaine oli myös $143,5 \text{ kp/cm}^2$, lämpötila oli 175°C ja reaktioaika 45 minuuttia. Toisen jakson tuotteen muodosti analyysin mukaan kuiva-aineesta laskettuna 96,1 % sorbitolia, 1,80 % heksitaaneja, 1,70 % mannitolia, 0,17 % pelkistävää sokeria ja 0,61 % kokonaissokeria. Tämä esimerkki osoittaa, että toisen vaiheen reaktioaikaa voidaan tämän katalyytin avulla lyhentää kertoimella kaksi.

Esimerkki 10

Tämän esimerkin katalyyttina oli uusi 1 % Ru kalsinoidulla zeoliitilla SK-89 (H^+ -muoto, Union Carbide), joka valmistettiin samalla tavoin kuin esimerkin 9 katalyytti.

Maissitärkkelyshydrolysaatin vesiliuosta käsiteltiin katalyyttisesti yllä kuvatulla 1 % Ru zeoliitilla SK-89 katalyytillä esimerkin 1 mukaan sillä erolla, että käytettiin paljon pienempää painetta. Alkuperäisessä katalyyttihiilihydraattisuspensiossa, pH 4,3, nostettiin vetypaine huoneenlämpötilassa arvoon $17,5 \text{ kp/cm}^2$ ja kuumennettiin sitten 160°C :een. Ensimmäisen reaktioaiheen lämpötila oli 160°C , reaktiopaine oli $28,0 \text{ kp/cm}^2$ (laski arvoon $17,5 \text{ kp/cm}^2$) ja reaktioaika 45 minuuttia. Sitten lisättiin 3 ml 0,36-n rikkihappoa vetyä korvaamalla ja reaktioseos kuumennettiin lämpötilaan 175°C . Toisen vaiheen reaktiopaine oli $34,3 \text{ kp/cm}^2$ (laski arvoon $33,6 \text{ kp/cm}^2$), lämpötila oli 175°C ja reaktioaika 45 minuuttia. Loppu-pH oli 4,0. Reaktiotuotteessa oli 84,0 % sorbitolia, 7,21 % mannitolia, 0,22 % pelkistävää sokeria ja 0,29 % kokonaissokeria kuiva-aineesta laskettuna. Suuri mannitolituotto osoittaa, että reaktioaika oli liian pitkä.

Esimerkki 11

Tämä esimerkki osoittaa, miten tärkeää on katalyyttien pieni alkali-metallipitoisuus muutettaessa niiden avulla maissitärkkelyshydrolysaattia. Tässä esimerkissä käytetyt katalyytit sisälsivät 1 % ruteniumia ja ne valmistettiin erästä Ultrastable Faujasite Y (W.R. Grace & Co.), joka saapuessaan sisälsi 1,3 % Na ja 5,2 % NH_3 .

Osa tästä erästä ioninvaihdettiin ruteniumkloridin vesiliuoksen kanssa kuivattiin ja käsiteltiin vetyvirralla lämpötilassa 150°C . 30 minuuttia ruteniumin pelkistämiseksi. Tämä katalyytti sisälsi 1 % Ru, 1,3 % Na ja 5,2 % NH_3 ja sitä kutsutaan tässä katalyytiksi R.

Toista osaa tästä erästä kuumennettiin kolme tuntia lämpötilassa 400°C , jolloin NH_3 -pitoisuus laski 0,2 %:iin mutta Na-pitoisuus pysyi muuttumattomana. Tämä osa ioninvaihdettiin ruteniumkloridin vesiliuoksen kanssa, kuivattiin ja käsiteltiin vedyllä. lämpötilassa 150°C 30 minuuttia ja sitä kutsutaan tässä katalyytiksi S.

Kolmatta osaa tästä erästä kalsinoitiin 13 tuntia lämpötilassa 450°C uunissa ja kerroksen paksuus oli n. 3 cm. Kalsinoitu aines ioninvaihdettiin ammoniumnitraatin vesiliuoksen kanssa ja kalsinoitiin 3 cm kerroksena neljä tuntia lämpötilassa 530°C . Saatiin zeoliitti, jossa oli 0,33 % Na ja 0,17 % NH_3 . Tämä aines ioninvaihdettiin ruteniumkloridin vesiliuoksen kanssa, kuivattiin ja pelkistettiin vedyllä 30 minuuttia lämpötilassa 150°C ja sitä kutsutaan tässä katalyytiksi T.

Katalyytteja R, S ja T kokeiltiin esimerkin 1 menetelmän avulla sillä erolla, että ensimmäisen vaiheen olosuhteet olivat kaikissa tapauksissa 160°C ja 30 minuuttia ja toisen vaiheen 175°C ja 90 minuuttia (60 minuuttia kokeessa katalyytillä R). Katalyyttia R kokeiltiin vain yhdessä jaksossa, mutta katalyytteja S ja T kumpaakin neljässä jaksossa. Katalyytillä R saatiin loppu-pH 5,5 ja kokonaissokerimäärä 17,2 % kuiva-aineesta laskettuna ja sen analysointia ei jatkettu. Katalyytillä S, joskin sen loppu-pH-arvot olivat tyydyttäviä (n. 3,8) saatiin kuitenkin joka jaksossa kokonaissokeriarvoja n. 5 % ja täydellistä analyysia ei suoritettu. Toisaalta saatiin katalyytillä T saatiin kaikissa jaksoissa hyviä tuloksia ensimmäistä lukuunottamatta. Sorbitolipitoisuudet (ensimmäistä jaksoa lukuunottamatta) olivat 91,8-92,5 % ja kokonaissokerin arvot olivat 0,89-0,17 %. Suuret sokeriarvot katalyyteilla R ja S osoittavat, että oligosakkaridien hydrolyysi ei ollut täydellinen ja että nämä katalyytit eivät ole sopivia. Katalyytillä T saadut arvot ovat vertailukelpoisia tulosten kanssa, jotka saavutettiin esimerkin 1 ja 2 vähän natriumia sisältävillä katalyyteilla. Hyvä sorbitolisaanto katalyyttikantajan käsittelyn jälkeen natriumin poistamiseksi osoittaa, että katalyyttien pieni natriumpitoisuus on eduksi käsiteltäessä polysakkarideja.

Esimerkki 12

Tästä esimerkistä ilmenee, että glukoosi muuttuu hyvin sorbitoliksi katalyytillä rutenium zeoliitilla Y jopa zeoliitin sisältäessä paljon natriumia.

Tässä esimerkissä käytetty katalyytti oli 1 % Ru zeoliitilla Y (Na-muoto).

Valmistettiin glukoosin vesiliuos liuottamalla 100 g glukoosia n. 100 ml:aan vettä. Lisättiin 3 g katalyyttia ja suspensio lisättiin yhden litran autoklaaviin. Katalyytti-sokerisuspension alku-pH oli 6,2.

Autoklaaviin johdettiin vetypaine, kuumennettiin lämpötilaan 160°C ja paineeseen $137, \text{kp/cm}^2$ ja pidettiin 160°C :ssa 35 minuuttia. Tänä aikana paine aleni arvoon $123,2 \text{kp/cm}^2$. Autoklaavin sisältö jäähdytettiin huoneenlämpötilaan, poistettiin autoklaavista ja suodatettiin katalyytin erottamiseksi. Reaktiotuotteen loppu-pH oli 5,5.

Reaktiotuotteen analyysi osoitti, että siinä oli kuiva-aineesta laskettuna 93,8 % sorbitolia, 3,18 % heksitaaneja, 0,04 % pelkistävää sokeria ja 0,53 % kokonaissokeria.

Vertaamalla esimerkkiä 11 ja 12 nähdään, että kun mukana on huomattavia määriä (yli n. 1 %) natriumia tämä on haitallista lähtöaineksen ollessa maissitärkkelyshydrolysaatti, mutta ei haitallista lähtöaineksen ollessa glukoosi.

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä moniarvoisen alkoholin valmistamiseksi hiilihydraatista t u n n e t t u siitä, että annetaan vesiväliaineessa mainitun hiilihydraatin joutua kosketukseen vedyn kanssa kohotetussa lämpötilassa ja paineessa katalyytin läsnäollessa, joka muodostuu ruteniumpitoisesta aluminosilikaatti-zeoliitista, jonka piidioksidin ja alumiinioksidin moolisuhde on vähintään n. 3.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu alumiinioksidi-piidioksidgeoliitti on Y-tyyppinen zeoliitti.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu katalyytti sisältää n. 0,1 - n. 5 paino-% ruteniumia.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu rutenium on vapaana metallina.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ruteniumin ja hiilihydraatin painosuhde on n. 0,01 - n. 0,1 %.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainitun hiilihydraatin ja vedyn reaktio suoritetaan lämpötilassa n. 100° - n. 200°C ja paineessa vähintään n. 7 kp/cm².

7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainitun vesiväliaineen pH on vähintään n. 3.

8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittua hiilihydraattina on monosakkarideja, helposti hydrolysoituvia polysakkarideja tai niiden seoksia.

9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu hiilihydraatti on polysakkaridipitoinen hiilihydraatti.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu hiilihydraatti on tärkkelys- tai selluloosahydrolysaatti.

11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu hiilihydraatti on tärkkelyshydrolysaatti.

12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että tärkkelyshydrolysaatti on maissitärkkelyshydrolysaatti.

13. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainitun hiilihydraatin ja vedyn reaktio suoritetaan kahdessa vaiheessa, jolloin ensimmäinen vaihe suoritetaan lämpötilassa n. 100° - n. 175°C ja toinen vaihe lämpötilassa n. 170° - n. 200°C.

14. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reaktiotuotteen pH on n. 3,0 - n. 4,5.

15. Patenttivaatimuksen 14 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reaktiotuotteen pH on n. 3,5 - n. 4,0.

16. Menetelmä kantajalla olevan, hiilihydraatin hydraamiseksi käytetyn

ruteniumkatalyytin regeneroimiseksi, t u n n e t t u siitä, että mainittua katalyyttia pestään laimealla vesipitoisella mineraalihapolla.

Patentkrav:

1. Förfarande för framställning av ett flervärt alkohol ur ett kolhydrat, k ä n n e t e c k n a t därav, att man i ett vattenmedium bringar i kontakt nämnda kolhydrat och väte vid höjd temperatur och höjt tryck i närvaro av en katalysator bestående av en rutheniumhaltig aluminisilikatzeolit med molförhållandet mellan kiseldioxid och aluminiumoxid minst ung. 3.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att nämnda aluminiumoxid-kiseldioxidzeolit är en zeolit av Y-typ.

3. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att nämnda katalysator innehåller ung. 0,1 - ung. 5 vikt-% ruthenium.

4. Förfarande enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att nämnda ruthenium är närvarande i form av fri metall.

5. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att viktförhållandet mellan ruthenium och kolhydrat är ung. 0,01 - ung. 0,1 %.

6. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att reaktionen mellan nämnda kolhydrat och väte utföres i en temperatur av ung. 100° - ung. 200°C och ett tryck av minst ung. 7 kp/cm².

7. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att pH i nämnda vattenmedium är minst ung. 3.

8. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att nämnda kolhydrat har valts ur gruppen av monosackarider, lätt hydrolyserbara polysackarider och blandningar av dessa.

9. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att nämnda kolhydrat är ett polysackaridhaltigt kolhydrat.

10. Förfarande enligt patentkravet 9, k ä n n e t e c k n a t därav, att nämnda kolhydrat är ett stärkelse- eller cellulosa-hydrolysat.

11. Förfarande enligt patentkravet 10, k ä n n e t e c k n a t därav, att nämnda kolhydrat är ett stärkelsehydrolysat.

12. Förfarande enligt patentkravet 11, k ä n n e t e c k n a t därav, att nämnda stärkelsehydrolysat är maisstärkelsehydrolysat.

13. Förfarande enligt patentkravet 9, k ä n n e t e c k n a t därav, att reaktionen mellan nämnda kolhydrat och väte utföres i två steg, varvid det första steget utföres i en temperatur av ung. 100° - ung. 175°C och det andra steget i en temperatur av ung. 170° - ung. 200°C.

14. Förfarande enligt patentkravet 9, k ä n n e t e c k n a t därav,

att reaktionsproduktens pH är ung. 3,0 - ung. 4,5.

15. Förfarande enligt patentkravet 14, k ä n n e t e c k n a t därav, att reaktionsproduktens pH är ung. 3,5 - ung. 4,0.

16. Förfarande för regenerering av en stödd rutheniumkatalysator, som använts vid hydrering av ett kolhydrat, k ä n n e t e c k n a t därav, att nämnda katalysator tvättas med en utspädd, vattenhaltig mineralsyra.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

753514, CO2C 29/132

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer, utläggnings- och patentskrifter:

Suomi - Finland _____

Iso-Britannia - Storbritannien _____

Norja - Norge _____

Ranska - Frankrike _____

Ruotsi - Sverige _____

Saksa - BRD - Tyskland _____

Sveitsi - Schweiz _____

Tanska - Danmark _____

USA P 3670035, CO2C 31/26

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

9.7/82

L. Helo

Allekirjoitus