

KÖZZÉTÉTELI 27
PÉLDÁNY

Ciklohexamantánt tartalmazó anyagösszetételek

A2

Kivonat

5

10

A találmány $C_{20}H_{30}$ képlettel jellemezhető hexamantánt, más néven ciklohexamantánt tartalmazó új anyagösszetételekre vonatkozik. A ciklohexamantán olyan vegyületek képviselője, amelyeknek rendkívül nagy a feszítési szilárdsága, rendkívül kicsi a kémiai reakcióképessége, nagy az elektromos ellenállása, kiváló a hővezetőképessége, kicsi a súrlódási tényezője és nagy a röntgensugár-áteresztő képessége. Emellett a ciklohexamantán mérete a nanométer tartományban van, ami a mikro- és molekuláris elektronikában és nanotechnológiai alkalmazásokban teszi felhasználhatóvá.

2005. 10. 07.

J

Jell. a: 10

2005. 09. 05.

Id. old. megm. 06/02.

le!

Ciklohexamantánt tartalmazó anyagösszetételek

A jelen találmány megvalósítási módjai $C_{20}H_{30}$ képlettel jellemezhető hexamantánt tartalmazó új anyagösszetételekre vonatkozik, amely vegyületre a továbbiakban

5 "ciklohexamantán"-ként utalunk.

Irodalmi hivatkozások

A következő közleményekre és szabadalmi leírásokra a jelen bejelentésben a felső indexként megadott számmal utalunk:

10 ¹ Lin és munkatársai, Natural Occurrence of Tetramantane ($C_{22}H_{28}$), Pentamantane ($C_{26}H_{32}$) and Hexamantane ($C_{30}H_{36}$) in a Deep Petroleum Reservoir, *Fuel*, 74(10), 1512-1521 (1995)

² Alexander és munkatársai, Purification of Hydrocarbonaceous Fractions, 4 952 748 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás (engedélyezve 1990. augusztus 28-án)

³ McKerver, Synthetic Approaches to Large Diamondoid Hydrocarbons, *Tetrahedron*, 36, 971-992 (1980)

15 ⁴ Wu és munkatársai, High Viscosity Index Lubricant Fluid, 5 306 851 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás (engedélyezve 1994. április 26-án)

⁵ Chung és munkatársai, Recent Development in High-Energy Density Liquid Fuels, *Energy and Fuels*, 641-649 (1999)

20 ⁶ Sandia National Laboratories (2000), World's First Diamond Micromachines Created at Sandia, sajtókiadvány (2/22/2000) www.Sandia.gov.

⁷ Balaban és munkatársai, Systematic Classification and Nomenclature of Diamond HydroCarbons-I, *Tetrahedron*, 34, 3599-3606 (1978)

25 ⁸ Chen és munkatársai, Isolation of High Purity Diamondoid Fractions and Components, 5 414 189 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás (engedélyezve: 1995. május 9-én).

Minden fenti közlemény és szabadalmi leírás utalás formájában, teljes egészében a jelen leírás részét képezi, ugyanolyan mértékben, mintha mindegyik közleményről vagy szabadalmi leírásról speciálisan és egyenként megállapítottuk volna, hogy hivatkozás formájában teljes egészében a jelen leírás részét képezi.

30 A hexamantánok áthidalt-gyűrűs cikloalkánok. Ezek az adamantán (a triciklo[3.3.1.1^{3,7}]dekán) vagy C_6H_{16} képletű vegyület hexamerjei, amelyekben különböző adamantán-egységek laponkondenzáltak. A vegyületek "diamondoid" topológiával
98705-6093C TF

rendelkeznek, ami azt jelenti, hogy a szénatom-elrendeződésük a gyémánt kristályrács egy fragmentumával fedésbe hozható (1. ábra). A hexamantánoknak hat "gyémántkristály-egység"-e van, és ezért feltételezhetően 39 lehetséges hexamantán szerkezet létezik. Ezek közül, a 39-ből 28-nak a sztöchiometriai képlete $C_{30}H_{36}$ (molekulatömege 396 Dalton), és ezek közül hat

5 szimmetrikus, nincs enantiomerje. A 39-ből 10 hexamantánnak a sztöchiometriai képlete $C_{29}H_{34}$ (molekulatömege 382 Dalton).

A megmaradó hexamantán (2. és 3. ábra) teljesen kondenzált, sztöchiometriai képlete $C_{26}H_{30}$ (molekulatömege 342 Dalton) és ezt a hexamantánt tartalmazó anyagösszetételek képezik a jelen találmány megvalósítási módjainak tárgyát.

10 A hexamantánokról általában, és különösen a ciklohexamantánról nagyon kevés közlemény jelent meg. A hexamantán vegyületeket mesterségesen nem szintetizálták, és ezekről a vegyületekről az utóbbi időben azt gondolták, hogy csak elméletileg léteznek.^{1,7} Az elméleti kémikusok munkája elsősorban arra irányult, hogy összefüggést találjanak az alacsonyabb diamondoidok, így az adamantán, diamantán és triamantán fizikai és kémiai tulajdonságai között. Az adamantánt és

15 diamantánt például karbokációkban és gyökökben a szerkezet-hatás viszonyának felderítése céljából tanulmányozták. A feldolgozó-mérnökök erőfeszítéseket tettek az alacsonyabb diamondoidoknak a szénhidrogén gázáramokból való eltávolítására.² Az alacsonyabb diamondoidok a természetes gáztermelés során problémákat okozhatnak azáltal, hogy a csövekben és a feldolgozó berendezések más részeiben megszilárdulnak.

20 Az irodalom kevés információt tartalmaz a hexamantánok gyakorlati alkalmazására vonatkozóan. Ez a tény feltehetően ezen vegyületek elkülönítése során tapasztalt rendkívüli nehézségeknek és a sikertelen szintézis-kísérleteknek tudható be. Lin és Wilk például pentamantánok egy gázkondenzátumban való lehetséges jelenlétét tárgyalja, és feltételezi továbbá, hogy hexamantánok szintén jelen lehetnek.¹ A kutatók a vegyületek létezését egy

25 tömegspektrometriai fragmentációs mintázat alapján feltételezik. Ezek a kutatók azonban soha nem számoltak be egyetlen pentamantán vagy hexamantán elkülönítéséről sem. Nem-ionizált vegyületeket sem voltak képesek elkülöníteni a spektrális analízisük során. McKerverey és munkatársai az anti-tetramantán rendkívül alacsony hozamú szintézisét írják le.³ Az eljárás bonyolult kiindulási anyagokat és drasztikus reakciókörülményeket (például gázfázist platinán

30 $360\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on) alkalmaz. Noha a tetramantán egy izomerjét, azaz az anti-tetramantánt egy kettős homológizálás révén már előállították, ezek a szintézisek nagyon bonyolult reakciók, nagy szerves molekulákat alkalmaznak a gáz fázisban, és nem vezettek más tetramantánok sikeres

szintéziséhez. Hasonló kísérletek, amelyek előnyös gyűrűs kiindulási anyagokat alkalmaznak a homológizálós úttal összhangban, hasonlóképpen sikertelenek voltak a pentamantánok szintézise esetében. Ugyanígy a triamantán és az alacsonyabb diamondoidok szintézisében hasznos, karbokációs átrendeződést és Lewis-sav katalizátorokat alkalmazó utak felhasználásával végzett kísérletek is sikertelenek voltak a tetramantánok vagy pentamantánok előállítása tekintetében. A hexamantánok szintézisére irányuló kísérletek szintén eredménytelenek voltak.

A diamondoidok, más tulajdonságaik mellett, az összes lehetséges szénhidrogén közül, amelyek velük azonos molekulaképlettel rendelkeznek, termodinamikailag messze a legstabilabb szerkezetek, mivel belső "kristályrács" szerkezetük a gyémántéval azonos. Megállapították, hogy a diamondoidoknak rendkívül nagy a feszítési szilárdsága, rendkívül kicsi a kémiai reakcióképessége, az elektromos ellenállása az alumínium-oxidénál (Al_2O_3) nagyobb, kiváló a hővezetőképessége, kicsi a súrlódási tényezője és nagy a röntgensugár-áteresztő képessége.

Ezen túlmenően, elméleti megfontolások alapján, a ciklohexamantán mérete a nanométer tartományban van, és, a fentebb említett tulajdonságokat figyelembe véve, a kutatók feltételezték, hogy egy ilyen vegyület jól lenne használható a mikro- és molekuláris elektronikában és nanotechnológiai alkalmazásokban. Közelebbről ezen vegyületek merevsége, szilárdsága, stabilitása, a szerkezeti formák és a lehetséges kapcsolódási helyek változatossága lehetővé teszi a nanométer dimenziójú robusztus, tartós, precíziós eszközök pontos szerkesztését. A különböző hexamantánok háromdimenziós, nanométer méretű egységek, amelyek különböző gyémánt-kristályrács elrendeződést mutatnak. Ez a 39 hexamantán különböző merev alakjában és méretében jelentkezik. Az [12121] hexamantán például rúd alakú, az [121(3)4] hexamantán "T" alakú, míg az [12134] hexamantán "L" alakú, és az [1(2)3(1)2] hexamantán lapos, és négy karéja van. Az [12131] hexamantán két enantiomerjének bal- és jobbsavar-szerű a szerkezete. A ciklohexamantán (az [12312] hexamantán) korong vagy kerék alakú.

Becslések szerint azok a mikroelektromechanikai rendszerek (MicroElectroMechanical Systems, MEM rendszerek), amelyeket gyémántból szerkesztenek, 10 000-szer tovább tartanak, mint a jelenlegi poliszilikon MEM rendszerek, és a gyémánt kémiaiailag jóindulatú és nem idézne elő allergiás reakciókat a bioorvosi alkalmazások⁶ során. A feltalálók úgy gondolják, hogy a ciklohexamantán hasonló vonzó tulajdonságokkal rendelkezne. A hexamantán alkalmazási lehetőségei többek között a molekuláris elektronikában, a fotonikában, a nanomechanikai eszközök és nanoszerkezetű polimerek, valamint más anyagok területén vannak.

Általában a hexamantánok, és különösen a ciklohexamantán ezen előnyei ellenére a tudomány területén, amint azt az előzőekben leírtuk, nem sikerült ciklohexamantánt tartalmazó anyagösszetételeket vagy ilyen anyagösszetételekhez vezető eljárásokat rendelkezésre bocsátani. A fentiekre tekintettel folyamatosan fennálló igény van a szakterületen $C_{26}H_{30}$ hexamantánt, azaz

5 amint erre a leírásban utalunk, ciklohexamantánt tartalmazó anyagösszetétel rendelkezésre bocsátására.

A jelen találmány megvalósítási módjai új anyagösszetételekre vonatkoznak, amelyek $C_{26}H_{30}$ hexamantánt tartalmaznak, a vegyületre a leírásban perikondenzált hexamantánként, teljesen kondenzált hexamantánként vagy ciklohexamantánként utalunk.

10 A fentiekkel összhangban a jelen találmány megvalósítási módjai olyan anyagösszetételekre vonatkoznak, amelyek legalább kb. 5 tömeg% ciklohexamantánt tartalmaznak az anyagösszetétel teljes tömegére vonatkoztatva.

Egy másik megvalósítási módban az anyagösszetétel kb. 50-100 tömeg%, előnyösen kb. 70-100 tömeg%, még előnyösebben kb. 90-100 tömeg%, és még ennél is előnyösebben kb. 95-

15 -100 tömeg% ciklohexamantánt tartalmaz az anyagösszetétel teljes tömegére vonatkoztatva.

Amikor az ilyen anyagösszetételek megfelelően feldúsultak ciklohexamantánban, az anyagösszetétel kristályos szerkezetet képezhet. Ennek megfelelően a jelen találmány egy másik megvalósítási módja ciklohexamantánt kristályos formában tartalmazó anyagösszetételre vonatkozik.

20 A rajzok rövid leírása

Az 1. ábra a diamondoidok cella-alakú szerkezetét és azoknak a gyémánthoz való viszonyát mutatja. Az 1. ábra speciálisan a diamondoidok szerkezetének és a gyémánt-kristályrács alegységeinek a korrelációját szemlélteti.

A 2. ábra a ciklohexamantánnak rudakból és gömbökből összerakott modell és CPK modell

25 alkalmazásával és a szén-váz ábrázolásával való megjelenítési módjait mutatja.

A 3. ábra a ciklohexamantán szerkezetét különböző gyémántkristályrács-síkokra merőleges nézetben mutatja.

A 4. ábrán egy gázkondenzátum nyersanyag gázkromatogramja látható; a nyersanyag egyike a példákban használt eredeti nyersanyagoknak (A nyersanyag). A ciklohexamantán kis

30 koncentrációkban van jelen, így nem mutatható ki, de a vákuumdesztillációval kapott frakciókban megjelenik (7. ábra).

Az 5. ábra egy a példákban használt, kőolaj melléktermékeket tartalmazó gázkondenzátum nyersanyag (B nyersanyag) szimulált desztillációs profilját mutatja. A forráspontokat atmoszferikus ekvivalensekben adjuk meg. A ciklohexamantánt a B nyersanyag atmoszferikus maradékában ($343,33\text{ }^{\circ}\text{C} +$) találtuk meg.

5 A 6. ábra diamondoidban gazdag gázkondenzátumok, az A nyersanyag és B nyersanyag atmoszferikus maradékának magas hőmérsékletű szimulált desztillációs profilját mutatja. Ezen az ábrán az azonos szénatomszámú n-paraffinok atmoszferikus ekvivalens forráspontjai is láthatók. Az A és B jelzés mutatja az egyes nyersanyagokban azt a részt, amely a ciklohexamantánt tartalmazza.

10 A 7. ábra egy gázkondenzátumból, az A nyersanyagból származó, ciklohexamantánt és magasabb diamondoidokat tartalmazó vákuumdesztillációs maradék gázkromatográfiás profilját mutatja.

15 A 8. ábra a B nyersanyag $343,33\text{ }^{\circ}\text{C} +$ desztillációs maradékának, mint nyersanyagként egy magas hőmérsékletű szimulált desztillációs profilját mutatja. Ezen az ábrán láthatók a magasabb diamondoidok elkülönítéséhez használt cél-frakcionálási (1-10) pontok is. A ciklohexamantánt főként a 3 - 6. számú desztillátum-frakciók tartalmazzák.

A 9A), 9B), 9C) és 9D) ábrákon a B nyersanyag atmoszferikus desztillációjával kapott, a 8. ábrán megmutatott és az 1. példában leírt $343,33\text{ }^{\circ}\text{C} +$ fenéktermék vákuumdesztillációja során gyűjtött 3. számú, 4. számú, 5. számú és 6. számú frakciók gázkromatogramja látható.

20 A 10A) és 10B) ábra a pirolízissel kapott hexamantán-konzentrátumok gázkromatogramját mutatja. A 10B) ábrán a B nyersanyag 5. számú atmoszferikus desztillátum-frakciójának a gázkromatogramja (DB-17 ekvivalens oszlop) látható, amelyet az 1. példában írunk le, és amelyet nyersanyagként használtunk a pirolitikus feldolgozáshoz. A 10A) ábra a pirolitikus eljárás termékének gázkromatogramját szemlélteti.

25 A 11. ábra a B nyersanyag desztillátum-frakciójából pirolízissel termékként kapott telített szénhidrogén frakció preparatív HPLC elválasztásának eredményei látható, amely HPLC frakciókat oktadecilszilán "ODS" oszlopokon és acetone mozgófázis alkalmazásával gyűjtöttünk. Az "x" a ciklohexamantánt legnagyobb koncentrációban tartalmazó frakciót jelöli.

30 A 12A) és 12B) ábra a ciklohexamantánt tartalmazó 23-26. számú ODS HPLC frakciók GC/MS teljes ionkromatogramját (TIC) és tömegspektrumát mutatja.

A 13A) és 13B) ábrán a 23-26. számú ODS HPLC frakciókból (14. ábra) kivált ciklohexamantán kristályok fotomikrográfja látható.

A 14. ábra a 23-26. számú ODS HPLC frakciók (12. ábra) Hypercarb álló fázison végzett HPLC elkülönítésének eredményeit mutatja. A ciklohexamantán az 5-11. számú Hypercarb HPLC frakciókban található.

5 A 15A) és 15B) ábrán az ODS, majd Hypercarb álló fázison HPLC eljárással elkülönített hexamantán GC/MS teljes ionkromatogramja és tömegspektruma látható.

A 16A) és 16B) ábra a 15. ábrán jellemzett, 6-9. számú Hypercarb HPLC frakciókból kivált ciklohexamantán kristályok fotomikrogramját mutatja.

10 A jelen találmány megvalósítási módjai a $C_{26}H_{30}$ képletű hexamantán anyagösszetételekre vonatkoznak. A találmány további részletes leírása előtt először a következő fogalmakat határozzuk meg.

Meghatározások

A jelen leírásban a következő fogalmak az itt megadott jelentéssel bírnak.

15 A "diamondoid" fogalom az adamantán-sorozat helyettesített és helyettesítetlen cellájú vegyületeire, többek között az adamantánra, diamantánra, triamantánra, tetramantánra, pentamantánra, hexamantánra, heptamantánra, oktamantánra, nonamantánra, dekamantánra, undekamantánra és hasonló vegyületekre utal, és magában foglalja ezen komponensek minden izomer és sztereoizomer formáját is. A helyettesített diamondoidok előnyösen 1-10, és előnyösebben 1-4 csoporttal helyettesítettek, amelyeket egymástól függetlenül az alkil-, ezen belül egyenes vagy elágazó láncú alkil- vagy cikloalkilcsoportok közül választunk.

20 A hexamantánok áthidalt-gyűrűs cikloalkánok. Ezek az adamantán (a triciklo[3.3.1.^{1,3,7}]dekán) vagy C_6H_{10} képletű vegyület hexamerjei, amelyekben különböző adamantán-egységek laponkondenzáltak. A vegyületek "diamondoid" topológiával rendelkeznek, ami azt jelenti, hogy a szénatom-elrendeződésük a gyémántkristályrács egy fragmentumával fedésbe hozható (1. ábra). A feltalálók 39 lehetséges hexamantán szerkezetet
25 feltételeztek. Ezek közül, a 39-ből 28-nak a sztöchiometriai képlete $C_{30}H_{36}$ (molekulatömege 396 Dalton), és ezek közül hat szimmetrikus, nincs enantiomerje. A 39-ből 10 hexamantánnak a sztöchiometriai képlete $C_{29}H_{34}$ (molekulatömege 382 Dalton), és a megmaradó hexamantán (2. és 3. ábra) a teljesen kondenzált hexamantán, amelynek molekulaképlete $C_{26}H_{30}$ (molekulatömege 342).

30 A "ciklohexamantán" fogalom a teljesen kondenzált hexamantánra utal, amelynek molekulaképlete $C_{26}H_{30}$. A ciklohexamantán előnyösen nem-ionizált formában van.

Az "alacsonyabb diamondoid komponensek" vagy az "adamantán, diamantán és triamantán komponensek" fogalom bármelyik és/vagy az összes helyettesítetlen és helyettesített adamantán-, diamantán- és triamantán-származékra utal. Ezek az alacsonyabb diamondoid komponensek nem mutatnak izomereket és könnyen szintetizálhatók, ami megkülönbözteti ezeket a vegyületeket a

5 "magasabb diamondoid komponensek"-től.

A "magasabb diamondoid komponensek" fogalom bármelyik és/vagy az összes helyettesített és helyettesítetlen tetramantán komponensre; bármelyik és/vagy az összes helyettesített és helyettesítetlen pentamantán komponensre; bármelyik és/vagy az összes helyettesített és helyettesítetlen hexamantán komponensre; bármelyik és/vagy az összes helyettesített és helyettesítetlen heptamantán komponensre; bármelyik és/vagy az összes helyettesített és helyettesítetlen oktamantán komponensre; bármelyik és/vagy az összes helyettesített és helyettesítetlen nonamantán komponensre; bármelyik és/vagy az összes helyettesített és helyettesítetlen dekamantán komponensre; bármelyik és/vagy az összes helyettesített és helyettesítetlen undekamantán komponensre; valamint a fentiek keverékeire,

10

15 valamint a tetramantán, pentamantán, hexamantán, heptamantán, oktamantán, nonamantán, dekamantán, undekamantán és hasonló izomerjeire és sztereoizomerjeire utal.

A "nyersanyag" vagy a "szénhidrogén nyersanyag" fogalom szénhidrogén anyagokra utal, amelyek a ciklohexamantán kinyerhető mennyiségeit tartalmazzák. Az ilyen nyersanyagok előnyösen többek között olajat, gázkonzenzáumokat, finomítói áramokat, tárolóközetekből,

20 olajpalából, kátrányhomokból és kőolaj-anyaközetekből származó olajokat foglalnak magukban. Az ilyen nyersanyagok jellemzően, de nem szükségszerűen, egy vagy több alacsonyabb diamondoid komponenst, valamint nem-diamondoid komponenseket tartalmaznak. A nyersanyag jellemzően az atmoszferikus nyomáson kb. 350 °C-on forró tetramantánénál, és előnyösen ciklohexamantánénál alacsonyabb és magasabb forráspontú komponenseket foglalnak magukban.

25 A jellemző nyersanyagok szennyezéseket, így üledéket, fémeket, ezen belül nikkelt, vanádiumot és más szervesetlen anyagokat is tartalmaznak. Ezen felül kén-, nitrogén- és hasonló elemet tartalmazó heteromolekulákat is magukban foglalhatnak. Az ilyen nyersanyagokat ezt követően kezelhetjük vagy különböző műveleteknek vethetjük alá az eredeti nyersanyag jellemzőinek megváltoztatására és abban a fenti kezelt nyersanyag tulajdonságainak megtartására.

30 Az "eltávolít" vagy "eltávolítás" fogalom a nem-diamondoid komponenseknek és/vagy alacsonyabb diamondoid komponenseknek a nyersanyagból való eltávolítására utal. Ilyen eljárások többek között, csupán példaként említve, a méret szerinti elválasztási technikák, a

desztilláció, a bepárlás normális vagy csökkentett nyomáson, a kútfej-szeparációs eljárás, a szorpció, a kromatográfia, a kémiai extrakció és a kristályosítás. Chen és munkatársai⁸ például desztillációs eljárásokat írnak le az adamantán, helyettesített adamantán, diamantán, helyettesített diamantán és triamantán szénhidrogén nyersanyagból való eltávolítására. A méret szerinti elválasztási technikák közé sorolhatók a membrán-elválasztások, a molekulaszitákat alkalmazó, a gélpermeációs és a méretkizárásos kromatográfiás eljárások.

5 A "desztilláció" vagy "desztillálás" fogalom a szénhidrogén nyersanyag atmoszferikus, csökkentett nyomáson és emelt nyomáson végzett desztillációjára utal, amelyeket a ciklohexamantán koncentrálására hajtunk végre más komponenseknek a nyersanyagból való
10 eltávolítására. Amennyiben másképpen nem határozzuk meg, a desztillációs hőmérsékletek atmoszferikus ekvivalensek formájában vannak megadva.

A "hőkezelés pirolízis céljából" fogalom a nyersanyagnak az atmoszferikus nyomáson, csökkentett nyomáson vagy emelt nyomáson való melegítésére utal a nyersanyagban levő egy vagy több komponens egy részének termikus lebontása céljából.

15 A "nyersanyag nem-diamondoid komponensei" fogalom a nyersanyag olyan komponenseire utal, amelyek jellegüket tekintve nem diamondoidok, ahol a "diamondoid" fogalom jelentése az itt meghatározott.

A "kromatográfia" fogalom a nagyszámú jól ismert kromatográfiás technikák valamelyikére utal, csupán példaként említjük az oszlop- vagy gravitációs (normális vagy
20 fordított fázisú) kromatográfiás, a gázkromatográfiás és a nagyteljesítményű folyadékkromatográfiás eljárást.

Az "alkilcsoport" fogalom egyenes vagy elágazó láncú alifás csoportokra, amelyek jellemzően 1-20, előnyösebben 1-6 szénatomot tartalmaznak, valamint a gyűrűs alkilcsoportokra utal, amelyek jellemzően 3-20 szénatomot, és előnyösen 3-6 szénatomot tartalmaznak. Ez a
25 fogalom magában foglalja az intramolekuláris alkilgyűrűzárásokat is egy magasabb diamondoid komponens két kapcsolódási helye között. Az "alkilcsoport"-ra és a "kevés szénatomos alkilcsoport"-ra példaként a metil-, az etil-, a propil-, a butil-, az izopropil-, az izobutil-, a szek-butil-, a terc-butil-, a n-heptil-, az oktil-, a ciklopropil-, a ciklobutil-, a ciklopentil- és a ciklohexilcsoportot említjük.

30 Módszer

A találmány szerinti anyagösszetételeket könnyen hozzáférhető kiindulási anyagokból a következő általános eljárásokat és procedurákat alkalmazva kaphatjuk. Természetes, hogy ahol

jellemző vagy előnyös eljárási körülményeket (például reakcióhőmérsékleteket, időket, oldószerket és nyomásokat) adunk meg, más eljárási körülmények is alkalmazhatók, amennyiben másképpen nem határozzuk meg. Az optimális reakciókörülmények a nyersanyagoktól függően változhatnak, de az ilyen körülményeket a szakember rutin

- 5 optimalizálási eljárásokkal meghatározhatja. A nyersanyagok feldolgozására alkalmas eljárások részletes ismertetése a 2001. január 19-én benyújtott 60/262 842 sorozatszámú amerikai egyesült államokbeli ideiglenes szabadalmi bejelentésben; a 2001. június 21-én benyújtott 60/300,148 sorozatszámú amerikai egyesült államokbeli ideiglenes szabadalmi bejelentésben; a 2001. július 20-án benyújtott 60/307,063 sorozatszámú amerikai egyesült államokbeli ideiglenes szabadalmi bejelentésben; a 2001. november 9-én benyújtott / / sorozatszámú, "Composition Comprising Cyclohexamantane and Processes for their Isolation" címmel (ügyvivői aktaszám: 005950-752) benyújtott amerikai egyesült államokbeli ideiglenes szabadalmi bejelentésben található. Ezek a bejelentések utalás formájában teljes egészükben a jelen leírás részét képezik.
- 10

- Az itt leírt ciklohexamantán anyagösszetételek előállításához egy olyan nyersanyagot választunk, amely nyersanyag a ciklohexamantán kinyerhető mennyiségeit tartalmazza. Az ilyen nyersanyag előnyösen legalább kb. 1 ppb ciklohexamantánt foglal magában. Természetes, hogy a ciklohexamantánt nagyobb koncentrációban tartalmazó nyersanyagok elősegítik a kinyerést.
- 15

- Előnyös nyersanyagok többek között például a természetes gázkondenzátumok és finomítói áramok, amelyek a magasabb diamondoidokat nagy koncentrációban tartalmazzák. Az ilyen finomítói áramok krakkolási eljárásokból, desztillációkból és kokszosításnál kinyerhető szénhidrogén-frakciókat foglalnak magukban. Különösen előnyös nyersanyagok többek között a mexikói Norphlet Formation in the Gulf és a kanadai LeDuc Formation lelőhelyekről kinyert gázkondenzátumok.
- 20

- A jelen találmány szerinti anyagösszetételek előállítására használt nyersanyagok jellemzően nem-diamondoid komponenseket, amelyeknek forráspontja a ciklohexamantánénál alacsonyabb és magasabb, valamint egy vagy több alacsonyabb diamondoid komponenst tartalmaznak, és az ilyen nyersanyagokból a ciklohexamantánt nem lehet hatékonyan elkülöníteni. Ennek megfelelően ezeknek a szennyezőknek egy megfelelő mennyiségét olyan körülmények alkalmazásával távolítjuk el, hogy a kapott kezelt nyersanyagból a ciklohexamantán kinyerhető legyen.
- 25
- 30

A szennyezők, ezen belül az alacsonyabb diamondoidok, és sok esetben bizonyos nem-ciklohexamantán magasabb diamondoidok és/vagy szénhidrogén nem-diamondoid anyag

eltávolítása, csupán példaként említve, méret szerinti elválasztási technikákkal, így membránok, molekulasziták alkalmazásával, bepárlással és normális vagy csökkentett nyomáson hőszeparátorokkal, extraktorokkal, elektrosztatikus szeparátorokkal, kristályosítással, kromatográfián, kútfej-szeparátorokkal és hasonlókkal történhet. Az előnyös elválasztási módszer jellemzően a nyersanyag desztillációját foglalja magában a nem-diamondoid komponensek, valamint az alacsonyabb diamondoid komponensek, és sok esetben bizonyos nem-ciklohexamantán magasabb diamondoidok eltávolítására, amelyeknek a forráspontja a ciklohexamantánénál alacsonyabb. A nyersanyagot előnyösen azért desztilláljuk, hogy kb. 335 °C feletti és alatti atmoszferikus ekvivalens forráspontú, és előnyösebben kb. 345 °C feletti és alatti atmoszferikus ekvivalens forráspontú, és még előnyösebben kb. 370 °C feletti és alatti atmoszferikus ekvivalens forráspontú frakciókat kapjunk. Mindegyik esetben az alacsonyabb frakciókat, amelyek az alacsonyabb diamondoidokban és alacsony forráspontú nem-diamondoid anyagokban dúsultak fel, elöntjük vagy a benne levő más, magasabb diamondoidok kinyerésére használjuk. A desztillációt végezhetjük úgy, hogy több frakciót kapjunk a számunka érdekes hőmérséklettartományban, amivel az azonosított magasabb diamondoid egy kezdeti elkülönítését érjük el. A magasabb diamondoidokban vagy a kiválasztott diamondoidban feldúsult frakciókat megtartjuk, és szükséges esetben tovább tisztíthatjuk. A ciklohexamantán kinyerésére az előnyös desztillátum-frakciókat kb. 330-550 °C, előnyösen kb. 390-470 °C atmoszferikus ekvivalens forráspont-hőmérsékleten gyűjtjük. További hőmérsékletfinomítás lehetővé teszi a nagyobb tisztaságú frakciók gyűjtését a ciklohexamantán koncentrálására. A szennyezők eltávolítására és a ciklohexamantánban dús frakció további tisztítására alkalmas más módszerekre a következő, nem korlátozó példákat említjük: méret szerinti elválasztási technikák, normál vagy csökkentett nyomáson végzett bepárlás, szublimáció, kristályosítás, kromatográfia, kútfej-szeparátorok alkalmazása, gyors desztilláció, rögzített vagy fluidágyas reaktorok, csökkentett nyomás alkalmazása és hasonlók.

A szennyező-eltávolítás magában foglalhat egy pirolízis lépést is a desztilláció előtt vagy után. A pirolízis egy hatékony módszer a szénhidrogének, a nem-diamondoid komponensek nyersanyagból való eltávolítására. Ezt úgy végezzük, hogy a nyersanyagot vákuum alatt vagy közömbös atmoszférában legalább kb. 390 °C vagy 400 °C körüli (előnyösen kb. 410 °C és kb. 475 °C közötti, legelőnyösebben kb. 410 °C és 450 °C közötti) hőmérsékleten 5-30 órán át melegítjük. Az alkalmazott speciális körülményeket úgy választjuk meg, hogy a nyersanyagban a ciklohexamantán kinyerhető mennyiségei maradjanak. Az ilyen körülmények megválasztása a

szaktudáshoz tartozik. A pirolízist előnyösen megfelelő ideig folytatjuk, és egy megfelelően magas hőmérsékleten, amely elég magas ahhoz, hogy a nyersanyagban a pirolízis előtt jelenlevő nem-diamondoid komponensek legalább kb. 10 tömeg%-át lebontsuk. A nem-diamondoidoknak előnyösebben legalább kb. 50 tömeg%-át, és még előnyösebben legalább 90 tömeg%-át

5 termikusan lebontjuk.

A pirolízis, noha egy előnyös megvalósítási mód, nem mindig szükséges a ciklohexamantán kinyerésének, elkülönítésének vagy tisztításának az elősegítéséhez. Más elválasztási módszerek lehetővé tehetik bizonyos nyersanyagokban a ciklohexamantán megfelelően nagy töménységig való koncentrálsát ahhoz, hogy a ciklohexamantán

10 elkülönítésére közvetlen tisztítási eljárásokat, így kromatográfiás, ezen belül preparatív gázkromatográfiás és nagyteljesítményű folyadékkromatográfiás eljárást, kristályosítást és frakcionált szublimációt használhassunk.

Még desztillációt vagy pirolízist/desztillációt követően is a ciklohexamantán további tisztítása lehet kívánatos a jelen találmány szerinti anyagösszetételek előállításához. Olyan

15 tisztítási módszereket használhatunk, mint a kromatográfia, a kristályosítás, a hődiffúziós technikák, a zónafinomítás, a progresszív átkristályosítás és a méret szerinti elválasztás. Egy eljárásban például a visszanyert nyersanyagot a következő további eljárásoknak vetjük alá: 1. gravitációs oszlopkromatográfia ezüst-nitráttal impregnált szilikagélen; 2. két-oszlopos preparatív kapilláris gázkromatográfia a ciklohexamantán elkülönítésére, vagy más esetben egy vagy több

20 oszlopon végzett nagyteljesítményű folyadékkromatográfia; 3. kristályosítás a nagyon koncentrált hexamantán kristályainak előállítására.

Egy alternatív eljárás a folyadékkromatográfia, ezen belül a nagyteljesítményű folyadékkromatográfia alkalmazása a ciklohexamantán elkülönítésére. A fentiekhez hasonlóan több, különböző szelektivitású oszlopot használhatunk. Ezen eljárásokkal végzett további

25 feldolgozás finomabb elválasztásokat tesz lehetővé, amelyek lényegében tiszta hexamantánhoz vezethetnek.

Anyagösszetételek

A jelen találmány egyik megvalósítási módjában az anyagösszetétel legalább kb. 5 tömeg% ciklohexamantánt tartalmaz az anyagösszetétel teljes tömegére vonatkoztatva.

30 Egy másik megvalósítási módban az anyagösszetétel kb. 50-100 tömeg%, előnyösen kb. 70-100 tömeg%, előnyösebben 90-100 tömeg%, és még előnyösebben 95-100 tömeg% ciklohexamantánt tartalmaz az anyagösszetétel teljes tömegére vonatkoztatva.

Egy további megvalósítási módban az anyagösszetétel kb. 70-100 tömeg%, előnyösebben kb. 90-100 tömeg%, még előnyösebben kb. 95-100 tömeg%, és legelőnyösebben 99-100 tömeg% egyetlen ciklohexamantán komponens tartalmaz.

- 5 Amikor az ilyen anyagösszetételek ciklohexamantánban megfelelően feldúsultak, az anyagösszetétel kristályos szerkezetet képezhet. Ennek megfelelően a jelen találmány egy másik megvalósítási módja ciklohexamantánt kristályos formában tartalmazó anyagösszetételre vonatkozik.

Alkalmazhatóság

- 10 A jelen találmány szerinti anyagösszetételek ciklohexamantánt tartalmaznak. Ezek az anyagösszetételek mikro- és molekuláris-elektronikai és nanotechnológiai alkalmazásokban használhatók. A ciklohexamantán által mutatott merevség, szilárdság, stabilitás, a szerkezeti formák változatossága és a többszörös kapcsolódási helyek lehetővé teszik nanométer dimenziójú robusztus, tartós, precíziós eszközök pontos konstrukcióját. Ezek a speciális szerkezeti jellemzők ezeket a vegyületeket az aciklusos molekuláktól, a kondenzált gyűrűrendszerektől, sőt még az
- 15 áthidalt gyűrűjű megfelelőktől is megkülönböztetik. A nagy stabilitás, a nanométer méret, a különböző, mégis merev 3-dimenziós geometriák, a kapcsolódási helyek jól meghatározott távolságai és a nem-planáris hídfők vezetnek ezen egyedülálló tulajdonságokhoz. Az ilyen tulajdonságok egy ciklohexamantánt tartalmazó anyagösszetételt nanotechnológiai alkalmazásokban hasznossá teszik. Az utóbbi években gyorsan nő az érdeklődés olyan szerves
- 20 molekulák nagy együtteseinek szintézise iránt, amelyek képesek lehetnek váz-szerkezetként szolgálni nanométer méretű dimenzióval rendelkező molekulaobjektumok szerkesztésére irányuló erőfeszítésekben. A ciklohexamantán merevsége és speciális geometriái következtében azt várjuk, hogy az ilyen anyagösszetételeken alapuló molekuláris aggregátumok és molekuláris építőkövek lehetővé teszik kívánatos anyagok meg nem jósolható elrendezésének szerkesztését és
- 25 szintézisét, amely elrendezések a molekuláris elektronikus és számítógépes eszközökben, miniatürizált gépekben, így molekuláris robotokban és önmegismétlő gyártási rendszerekben találnak alkalmazást, vagy egyszerűen mint új anyagok speciális kémiai, optikai, elektromos és termális tulajdonságokkal bevonatokként, filmrétegezésre és más felhasználásokra alkalmazhatók, kihasználva a gyémántéhoz hasonló tulajdonságok előnyét.
- 30 Emellett a ciklohexamantánt tartalmazó anyagösszetételek nagyon jó minőségű kenőfolyadékokban is alkalmazhatók, amelyeknek magas a viszkozitási indexe, és nagyon alacsony a dermedéspontja.⁴ Ilyen alkalmazás esetében ezek a folyadékok egy kenéshez

megfelelő viszkozitású folyadékot és kb. 0,1 és 10 tömeg% közötti mennyiségű ciklohexamantánt tartalmaznak.

Ezen túlmenően a ciklohexamantánt tartalmazó anyagösszetételek nagy sűrűségű üzemanyagokként is használhatók a Chung és munkatársai által ismertett¹⁴ módon, amely

5 közlemény utalás formájában a jelen leírás részét képezi.

A következő példákat a jelen találmány bemutatására írjuk le, és ezek semmilyen módon nem korlátozzák a jelen találmány körét. Amennyiben másképpen nem határozzuk meg, minden hőmérsékleti érték °C-ban van megadva.

10 A leírásban és az ábrákon használt rövidítések jelentése a következő. Bármilyen itt meg nem határozott rövidítés jelentése az általánosan elfogadott.

API	American Petroleum Institute
ATM EKV	atmoszferikus ekvivalens
EOR Traps	a mintagyűjtés vége
FID	lángionizációs detektor
G	gramm
GC	gázkromatográfia
GC/MS	gázkromatográfia/tömegspektrometria
HPLC	nagyteljesítményű folyadékkromatográfia
HYD RDG	hidrométer leolvasás
MIN	perc
ML	milliliter
ODS	oktadecilszilán
pA	pikoamper
RI	refrakciós index
SFC	szuperkritikus folyadékkromatográfia
SIM DIS	szimulált desztilláció
ST	start
TIC	teljes ionáram
VLT	gőzvezeték-hőmérséklet
VOL PCT	térfogat%
WT PCT	tömeg%

1. példa

Ciklohexamantán elkülönítése

Ennek a példának a célja ciklohexamantán dúsítására és elkülönítésére alkalmas eljárások bemutatása. Ezekben az eljárásokban B nyersanyagot és egy pirolízis lépést alkalmazunk, azonban ezt az eljárást más anyagok használatával és pirolízis lépés nélkül is elvégezhetjük. Az alacsonyabb forráspontú komponenseket (ezen belül bizonyos alacsonyabb diamondoid komponenseket) a nyersanyagból desztillációval eltávolítjuk, majd a ciklohexamantánt kromatográfiásan és kristályosítással kinyerjük. A desztillációt előnyösen specifikus frakciók gyűjtésével végezhetjük, így eltávolítjuk mind az alacsonyabb, mind a magasabb forráspontú komponenseket, és csak a kívánt forráspont-tartományban forró komponenseket hagyjuk meg. Az ilyen frakcionálással a kívánt terméket a hőmérséklettartományon belül megnövekedett koncentrációban kaphatjuk.

1. lépés

Megfelelő kiindulási anyagokat kaptunk. Ezek között az anyagok között egy gázkondenzátum-olaj, A nyersanyag (amelynek a gázkromatogramja a 4. ábrán látható) és egy kőolaj-melléktermékeket tartalmazó gázkondenzátum-olaj, B nyersanyag volt (egy ilyen típusú anyag magas hőmérsékletű szimulált desztillációs profilját az 5. ábra mutatja). Noha más kondenzátumokat, kőolajokat vagy kőolaj-finomítási frakciókat és termékeket is választhattunk volna, ezt a két anyagot a magas diamondoid koncentrációja miatt választottuk, ami megközelítőleg 65 % diamondoidot jelent GC/MS eljárással meghatározva. Mindkét nyersanyag világos színű volt, és API gravitációja 19 és 20 ° API között volt.

2. lépés

Az A és B nyersanyagból vett mintákat desztillációval számos frakcióra bontottuk szét a forráspontok alapján az alacsonyabb forráspontú komponensek (nem-diamondoidok és alacsonyabb diamondoidok) elválasztására és speciális magasabb diamondoidoknak a különböző frakciókban való további koncentrálására és feldúsítására. A B nyersanyag két külön mintájának atmoszferikus desztillációjával kapott frakciók hozama az 1. táblázatban látható, és ezek az értékek szimulált desztillációs hozamokkal vannak szembeállítva. Amint azt az 1. táblázat mutatja, a szimulált desztillációs adatok jó egyezésben vannak a valódi desztilláció adataival.

1. táblázat

1. táblázat

A B nyersanyag két külön mintájának atmoszferikus desztillációjával kapott frakciók

5 hozamai

Frakció (°C)	Szimulált desztilláció, becsült hozamok (tömeg%)	<u>B</u> nyersanyag (2. minta) hozamai (tömeg%)	Eltérés
176,11-ig	8,0	7,6	0,4
176,11-255	57,0	57,7	-0,7
255-339,44	31,0	30,6	0,4
339,4 és a felett	4,0	4,1	-0,1

A B nyersanyag két külön mintájának atmoszferikus desztillációjával kapott frakciók hozamai

Frakció (°C)	Szimulált desztilláció, becsült hozamok (tömeg%)	<u>B</u> nyersanyag (1. minta) hozamai (tömeg%)	Eltérés
247,22-ig	63,2	59,3	3,9
247,22-268,33	4,8	7,3	-2,5
268,33-342,78	28,5	31,2	-2,7
342,78 és a felett	3,5	2,1	1,4

- 10 Az 1. táblázat a B nyersanyag két külön mintája atmoszferikus desztillációjával kapott frakciók hozamait mutatja és összehasonlítja egy szimulált desztilláció számított hozamaival. Amint az a táblázatból látható az adatok jó összefüggésben vannak. A 6. ábra az A nyersanyag és B nyersanyag gázkondenzátumok atmoszferikus maradékának magas hőmérsékletű szimulált desztillációs profilját hasonlítja össze. Emellett körvonalazza a ciklohexamantán tartalmazó
- 15 frakciók helyét és méretét. A ciklohexamantán komponensek atmoszferikus ekvivalens forráspontja főként a kb. 166,56 - 287,78 °C tartományban, egy nagy része a kb. 201,67 - 237,78 °C tartományban van. A nem-diamondoid anyagot ezt követő feldolgozásokkal, például pirolízissel távolíthatjuk el.

- Az A nyersanyag gázkondenzátum egy mintáját 38 frakcióba desztilláltuk az alacsonyabb diamondoidok eltávolítására és a kiválasztott diamondoidok koncentrálására, amint azt a gázkromatogramm igazolja (lásd a 7. ábrát), ahol a 38 frakció ledesztillálása után visszamaradó anyagot kinyertük, ez kb. a 398,89 °C (atmoszferikus ekvivalens) fölötti tartományban forr. Ezen
- 5 frakciókra megadott hőmérséklettartományok atmoszferikus ekvivalens hőmérsékletek, ahol a valódi desztilláció különböző körülmények között, ezen belül csökkentett nyomáson történhet. Emellett a B nyersanyagot a magas hőmérsékletű szimulált desztillációs görbe (8. ábra) figyelembevételével magasabb diamondoidokat tartalmazó frakciókba desztilláltuk.

2A táblázat

A B nyersanyag desztillációs adatai

B nyersanyag

Alkalmazott kolonna: 22,86 cm x 3,556 cm protruded töltet

Frakció	Desztillációs adatok				Normalizált		Valódi	
	Gőzhőmérséklet [°C] Kezdet-vég	Tömeg [g]	Térfogat [ml] 15,56 °C-on	API 60/60	Sűrűség 15,56 °C- on	Tömeg%	Térf. %	Térf. %
1	107,78 - 176,11	67,0	80	38,0	0,8348	7,61	8,54	8,26
2	176,11 - 255	507,7	554	22,8	0,9170	57,65	59,12	57,23
3	255 - 339,44	269,6	268	9,1	1,0064	30,62	28,60	27,69
Kolonnában maradt anyag		0,2	0	6,6	1,0246	0,02	0,00	0,00
Fenektermék	339,44 +	36,1	35	6,6	1,0246	4,09	3,74	3,62
Mintagyűjtés vége		0,0	0			0,00	0,00	0,00
Összesen		880,6	937			100,00	100,00	96,80
Veszteség		26,4	31					3,20
Betáplált mennyiség		907,0	968	19,5	0,9371		100,00	100,00

Visszaszámított API és sűrűség

19,1 0,9396

2B táblázat

A B nyersanyag desztillációs adatai

B nyersanyag

Alkalmazott kolonna: áttetsző 22,86 cm x 3,556 cm protruded töltet

Hőmérséklet °C		Nyomás [kPa]	Reflux- arány	A frakció száma	Térfogat [ml] 15,56 °C-on	Tömeg [g]	API gravitációk	
Gőz	Edény						Megfigyelt	
VLT	Atm. ekv.						Hidrométer leolvasás	Hőmérséklet °C
33,89	107,66	6,65	3:1					
92,2	176,16	6,65	3:1	1	80	67,0	A desztilláció kezdete	
160,56	254,88	6,65	3:1	2	554	507,7	39,6	26,27
							24,1	26,27
A 2. frakció tejszerű, fehér kristályok képződnek a lefolyás vonalában. Melegítő lámpát használtunk, hogy az anyag lecesepegjen.								
A maradékot lehűtjük, és kisebb lombikba vesszük át.								
97,78	225,39	161,67	0,133	3:1			A desztilláció kezdete	
192,22	339,65	287,78	0,133	3:1	3	268	269,6	23,89
							9,9	9,1

A desztillációt abbahagyjuk a szárazra párlódás miatt.

A mintagyűjtés vége	0	0,0						
A ledesztillált térfogat	902							
A kolonna által visszatartott anyag mennyisége	0	0,2	0,00				0,00	6,6
A fenéktermék mennyisége	35	36,1	7,2				22,22	6,6
A kinyert anyag mennyisége	937	880,6						
A betáplált anyag mennyisége	968	907,0	20,7				26,67	19,5
Veszteség	31	26,4						





3A táblázat

A B nyersanyag vákuumdesztillációjára vonatkozó adatok

B nyersanyag - Atmoszferikus desztillációs maradék 343,33 °C + fenéktermék

Alkalmazott kolonna: Sarnia Hi Vac

Hőmérséklet °C	Nyomás	Reflux- arány	A frakció száma	Térfogat [ml] 15,56 °C - on	Tömeg [g]	API gravitációk	
Gőz	Edény	kPa				Megfigyelt	15,56 °C
VLT	Atm. ekv.					Hidrométer leolvásás	Hőmérséklet [°C]
157,22	316,33				A desztilláció kezdete		
173,33	336			300		leolvásás	
172,22	340,49			500		leolvásás	
173,33	346,91		1	639		666,4	58,89
178,33	360,05			400		leolvásás	4,1
184,44	372		2	646		666,9	
167,22	391,44			200		leolvásás	5,6
168,89	399,93		3	330		334,3	
199,44	426,60		4	173		167,7	8,3
210,56	455,33		5	181		167,3	14,5
237,78	482,11		6	181		167,1	21,7
251,11	510,16		7	157		27,0	21,9
						238,4	21,2
A desztilláció edényhőmérséklet ellenőrzéséhez szükséges leállítást a karbantartó határozza meg. (A leengedett kondenzált anyag 5,3 g.)							
244,44	502,06				A desztilláció kezdete		
271,67	524,60		8	91		85,4	18,9
275	537,72		9	85		80,8	18,2
275	552		10	98		93,8	16,9

A leengedett megmaradó kondenzált anyag 16,5 g (~ 4 g víz)					
A mintagyűjtés közepe és vége	20	17,8	(matematikailag egyesített)		
A ledesztillált térfogat	2701				
A kolonna által visszatartott anyag mennyisége	4	4,0	0,0	0,0	3,4
A fenéktermék mennyisége	593	621,8	11,0	101,11	3,4
A kinyert anyag mennyisége	3298	3311,7			
A betáplált anyag mennyisége	3298	3326,3	18,0	112,22	8,6
Veszteség	-5	14,6			

3B táblázat

A B nyersanyag fenéktermékének desztillációjára vonatkozó adatok B nyersanyag - Atmoszferikus desztillációs maradék 343,33 °C + fenéktermék

Az alkalmazott kolonna: Sarnia HiVac

A frakció száma	Gőzhőmérséklet Kezdet - Vég		Tömeg [g]	Térfogat [ml] 15,56 °C-on	API 60/60	Sűrűség 15,56 °C-on	Tömeg%	Térf. %	Tömeg %	Térf. %
1	316,11	- 346,67	666,4	639	4,1	1,0435	20,12	19,38	20,03	19,40
2	346,67	- 372,22	666,9	646	5,6	1,321	20,14	19,59	20,05	19,62
3	372,22	- 400	334,3	330	8,3	1,0122	10,09	10,01	10,05	10,02
4	400	- 425,67	167,7	173	14,5	0,9692	5,06	5,25	5,04	5,25
5	426,67	- 455,56	167,3	181	21,7	0,9236	5,05	5,49	5,03	5,50
6	455,56	- 476,67	167,1	181	21,9	0,9224	5,05	5,49	5,02	5,50
7	476,67	- 510	238,4	257	21,2	0,9267	7,25	7,79	7,17	7,80
8	510	- 524,44	85,4	91	18,9	0,9408	2,58	2,76	2,57	2,76
9	524,44	- 537,78	80,8	85	18,2	0,9452	2,44	2,58	2,43	2,58
10	537,78	- 552,22	93,8	98	16,9	0,9535	2,83	2,97	2,82	2,98
A kolonna által visszatartott anyag			4,0	4	3,4	1,0489	0,12	0,12	0,12	0,12
Fenékter mék	552,22	+	621,8	593	3,4	1,0489	18,78	17,98	18,69	18,01
A mintagyűjtés vége			17,8	20			0,54	0,61	0,54	0,61
Összesen			3311,7	3298			100,00	100,00	99,56	100,15
Veszteség			14,6	-5					0,44	-0,15
Betáplált mennyiség			3326,3	3293	8,6	1,0100			100,00	100,00
Visszaszámolt API és sűrűség					9,4	1,0039				



4. táblázat

A B nyersanyag elemi összetétele

A B nyersanyag 343,33 °C + atmoszferikus desztillációs maradékának analízise

Mért elem	Érték
Nitrogén	0,991 tömeg%
Kén	0,863 tömeg%
Nikkel	8,61 ppm
Vanádium	<0,2 ppm

A 4. táblázat a B nyersanyag atmoszferikus desztillációs maradékának (343,33 °C)

- 5 részleges elemi összetételét, ezen belül néhány azonosított szennyezést mutat. A 4. táblázatban a B nyersanyag atmoszferikus desztillációs maradékában levő nitrogén, kén, nikkel és vanádium tömeg%-a látható. A további lépésekben ezeket az anyagokat eltávolítjuk.

3. lépés

Nem-diamondoidok eltávolítása pirolízissel

- 10 Ez a lépés, noha a ciklohexamantán egyes kiindulási anyagokból, például az A nyersanyagból való kinyerése szempontjából nem szükséges, vagy szükségszerűen vagy nagy mértékben elősegíti a ciklohexamantán kinyerését más nyersanyagokból, például a B nyersanyagból. Lezárt, evakuált reaktort használtunk a nem-diamondoid komponensek egy részének pirolizálására és lebontására, eközben a maradékban a diamondoidok dúsítására.
- 15 Az ilyen reaktorok különböző hőmérsékleten és nyomáson működnek. A 10A) és 10B) ábra szemlélteti ezt az eljárást, és a B nyersanyag 343,33 °C+ 5. számú desztillátum-frakciójának a pirolízis előtt felvett gázkromatogramját és a pirolízis termékeknek a gázkromatogramját mutatja. A pirolízist megelőzően a hexamantán-csúcsokat a jelenlevő nem-diamondoid komponensek elfedték. A pirolízist a nem-diamondoid komponensek könnyen eltávolítható gázzá
- 20 és kokszerű szilárd anyagokká való lebontására használhatjuk. Amint azt a 10A) ábra mutatja, a hexamantán-csúcsok a pirolízis után világosan láthatók.

- Egy a PARR Instrument Company (Moline, Illinois) cég által gyártott PARR® reaktort használtunk egy betáplált anyagáram vákuumdesztillációjával kapott desztillátum-frakciók feldolgozására. Ebben a példában a B nyersanyag 343,33 °C + 5. számú desztillátum-frakcióját
- 25 használtuk a pirolízis nyersanyagaként. Ebből az anyagból egy 5,2 g-os mintát pirolizáltunk egyszerűen a minta vákuum alatt egy edényben, 450 °C-on 16,7 órán át végzett melegítésével.

4. lépés

A 2. lépésben végzett desztilláció és a (szükséges esetben) 3. lépésben végzett pirolízis után feldúsult magasabb diamondoid komponenseket egy ciklohexamantán frakció kinyerésére további elválasztásnak vetettük alá a következő módon. Egyik esetben a ciklohexamantánt tartalmazó A nyersanyag desztillátum-frakcióját (azaz a vákuumdesztillálás során gyűjtött 38. desztillátum-frakció után visszamaradó anyagot, amelynek azonosító GC profilja a 6. ábrán látható) egy szilikagél gravitációs kromatográfiás oszlopon engedjük át a poláris vegyületek és az aszfaltének eltávolítására. Egy ezüst-nitráttal impregnált szilikagél alkalmazása tisztább diamondoid-tartalmú frakciók gyűjtését teszi lehetővé, mivel eltávolítja a szabad aromás és poláris komponenseket. Noha ezt az aromás komponensek eltávolítására alkalmas kromatográfiás eljárást nem szükséges alkalmazni, a következő lépéseket elősegíti.

Más esetben a B nyersanyag egy desztillátum-frakciójának pirolízis termékét engedhetjük át egy szilikagél gravitációs kromatográfiás oszlopon a poláris vegyületek és az aszfaltének eltávolítására. Ezüst-nitráttal impregnált szilikagél alkalmazása lehetővé teszi tisztább diamondoid-tartalmú frakciók gyűjtését a szabad aromás és poláris komponensek eltávolítása révén. Mindegyik esetben a desztillátum-frakciót vagy a pirolízis-termékeket ezen lépés alkalmazásával a következő elkülönítési eljárásokat megelőzően tisztíthatjuk.

5. lépés

HPLC eljárást használtunk a ciklohexamantán olyan megfelelő mértékű dúsítására, ami annak kristályosodását lehetővé tette. Az alkalmazható oszlopokat a szakemberek jól ismerik. Egyes esetekben fordított fázisú HPLC eljárást és mozgó fázisként acetont használhatunk ezen tisztítási lépés megvalósítására. A B nyersanyag 6. számú desztillátum-frakciójának pirolízisével termékként kapott telített szénhidrogén-frakciót preparatív ODS HPLC oszlopon kromatografáltunk, és a HPLC kromatogramot egy differenciál refraktométer segítségével rögzítettük: a ciklohexamantánt tartalmazó eluátum-frakciók a 11. ábrán láthatók. Az "x" jelzi azt a (23. számú) frakciót, amely a ciklohexamantánt legnagyobb koncentrációban tartalmazza.

Két 50 cm x 20 mm belső átmérő méretű Whatman oktadecilszilán (ODS) oszlopot sorbakapcsolva alkalmaztunk HPLC oszlopként (a Whatman oszlopokat a Whatman Inc., USA cég gyártja). A 6. számú frakció pirolízisével termékként kapott (54 mg) szénhidrogén frakció oldatának egy 500 mikroliteres mintáját injektáltuk az oszlopokra. Az oszlopokhoz mozgó fázisként acetont használtunk 5,00 ml/perc átfolyási sebesség mellett. A HPLC frakciók közül

a 23-26. számú frakció elérte azt a tisztaságot (12A) és 12B) ábra), amely a ciklohexamantán kristályosodásához szükséges. A 13A) és 13B) ábrán a 23-26. számú ODS HPLC frakciókból kivált reprezentatív ciklohexamantán kristályok fotomikrogramjai láthatók. Az ebben a frakcióban levő további hexamantán komponensek további kromatográfias módszerek, ezen belül preparatív gázkromatográfias eljárás vagy előnyösebben további, eltérő szelektivitású oszlopokon végzett és a következőkben körvonalazott HPLC kromatográfias eljárás alkalmazásával elválaszthatók. Emellett a kristályosítás területén ismert más technikákat, többek között, de nem kizárólag, fracionált szublimációt, progresszív átkristályosítást vagy zónafinomítást is használhatunk.

10 6. lépés

Miután megfelelő méretű kristályokat kaptunk, a ciklohexamantánt elküldhetjük röntgensugár-diffrakciós szerkezet-meghatározásra.

2. példa

Ciklohexamantán elkülönítése két eltérő szelektivitású HPLC oszlop alkalmazásával

Amint azt az 1. példában megmutattuk, a ciklohexamantánt HPLC eljárásokkal nagy tisztaságban különíthetjük el. Ebben a példában egymást követően eltérő szelektivitású HPLC oszlopokat használtunk a ciklohexamantán elválasztására. A 12. ábra mutatja a 6. számú desztillátum-frakcióból pirolízissel termékként kapott telített szénhidrogén-frakció oktadecilszilán (ODS) HPLC oszlopon, acetone mozgó fázissal végzett preparatív elkülönítését.

Ez az első HPLC rendszer két sorbakapcsolt Whatman M20 10/50 ODS oszlopból állt, a mozgó fázis acetone, az átfolyási sebesség 5,00 ml/perc volt. Detektorként egy differenciál refraktométert használtunk. Ezen HPLC eljárásban gyűjtött 23-26. számú frakciókat (12A) ábra) egyesítettük, és egy második HPLC rendszeren tovább tisztítottuk. Ez az egyesített frakció ciklohexamantánt tartalmazott.

Az egyesített 23-26. számú ODS HPLC frakciót egy Hypercarb álló fázisú HPLC oszlopon tisztítottuk tovább, amelynek a szelektivitása a ciklohexamantán elválasztása szempontjából az fentebb tárgyalt ODS oszlopétól eltérő volt. A 14. ábrán egy preparatív Hypercarb HPLC kromatogramm látható, amely mutatja a ciklohexamantán elúciós idejét.

Ezen eljárás alkalmazásával a 23-26. számú egyesített ODS HPLC frakció megközelítőleg egy 1 mg-os mintájának 50 µl-es acetone oldatát egy 10 mm belső átmérő x 250 mm méretű Hypercarb oszlopra injektáltuk, amelyet mozgó fázisként 3,00 ml/perc átfolyási idő mellett és $3,307 \times 10^6$ Pa nyomáson acetone eluáltunk, detektorként egy differenciál refraktométert

használtunk. Miközben az egyesített 23-26. számú ODS HPLC frakciót a Hypercarb HPLC rendszerbe való injektáláshoz előkészítettük, a frakcióban valamennyi ciklohexamantán finom fehér por alakjában spontán kivált, amely anyag ciklohexán oldószerben csak kevésbé oldódott. A GCMS analízis azt mutatta, hogy ez a csapadék ciklohexamantán. A csapadékban levő finom

5 kristályos részecskék fotomikrogramja a 13. ábrán látható.

A gyűjtött Hypercarb HPLC frakciókból a ciklohexamantánt elkülönítettük, majd kristályosítottuk (15A) és 15B) ábra). Az ezzel a módszerrel kapott reprezentatív ciklohexamantán-kristályok fotomikrogramja a 16A) és 16B) ábrán látható. Miután megfelelő méretű kristályokat kaptunk, a ciklohexamantánt röntgensugár-diffrakciós szerkezet-

10 -meghatározásra küldhetjük.

Szabadalmi igénypontok

1. Anyagösszetétel, amely legalább kb. 5 tömeg% ciklohexamantánt tartalmaz az anyagösszetétel teljes tömegére vonatkoztatva.
2. Az 1. igénypont szerinti anyagösszetétel, amely legalább kb. 50-100 tömeg% ciklohexamantánt tartalmaz az anyagösszetétel teljes tömegére vonatkoztatva.
3. Az 1. igénypont szerinti anyagösszetétel, amely legalább kb. 70-100 tömeg% ciklohexamantánt tartalmaz az anyagösszetétel teljes tömegére vonatkoztatva.
4. Az 1. igénypont szerinti anyagösszetétel, amely legalább kb. 95-100 tömeg% ciklohexamantánt tartalmaz az anyagösszetétel teljes tömegére vonatkoztatva.
5. A 4. igénypont szerinti anyagösszetétel, amely a ciklohexamantánt kristályos formában tartalmazza.

15

2005. 10. 07.

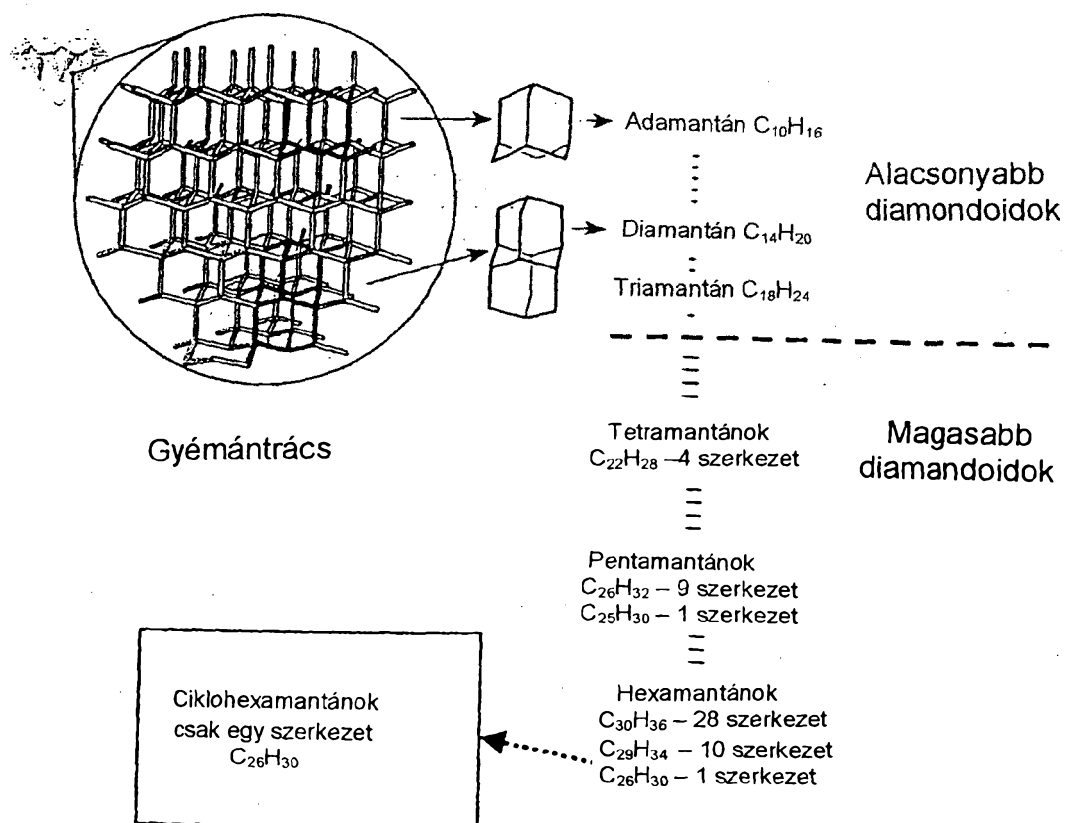
10

A meghatalmazott:



DANUBIA
Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.
dr. Török Ferenc
szabadalmi ügyvivő

A2

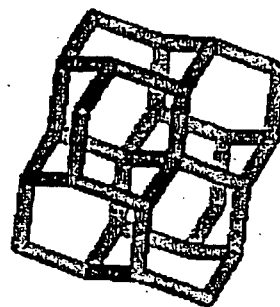
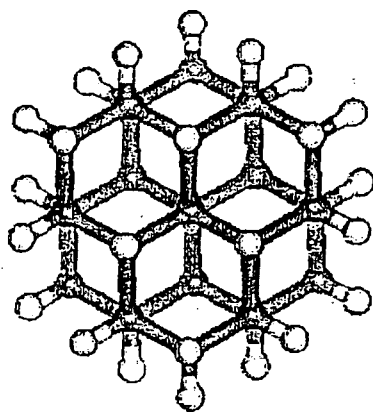


1. ábra

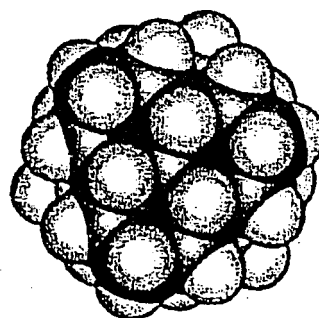
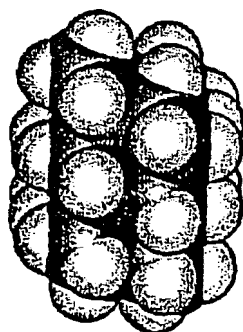
2003. 10. 02.

6

Név: [12312] Hexamantán
Ciklohexamantán
Képlet: $C_{26}H_{30}$
Molekulatömeg: 342,526
Molekulatömeg (exakt): 342,2347511
Szimmetria: D_{3d}



Szénváz

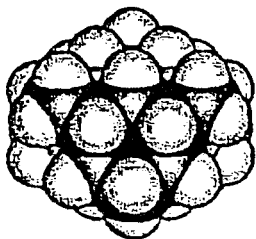
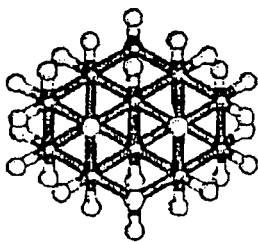
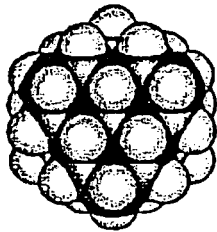
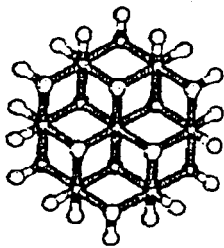


CPK modellből kirakott szerkezet

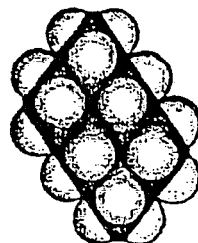
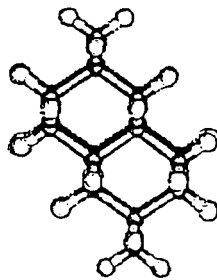
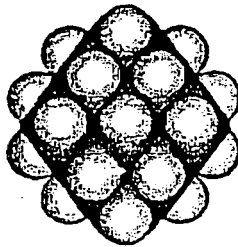
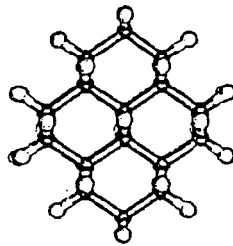
2. ábra

[12312] hexamantán (ciklohexamantán)
Speciális gyémántkristályrács-síkokra vetített nézet

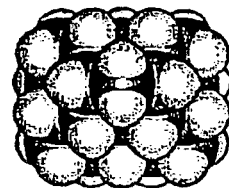
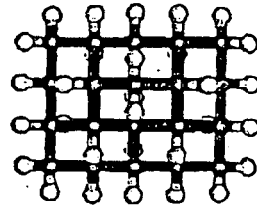
111



110

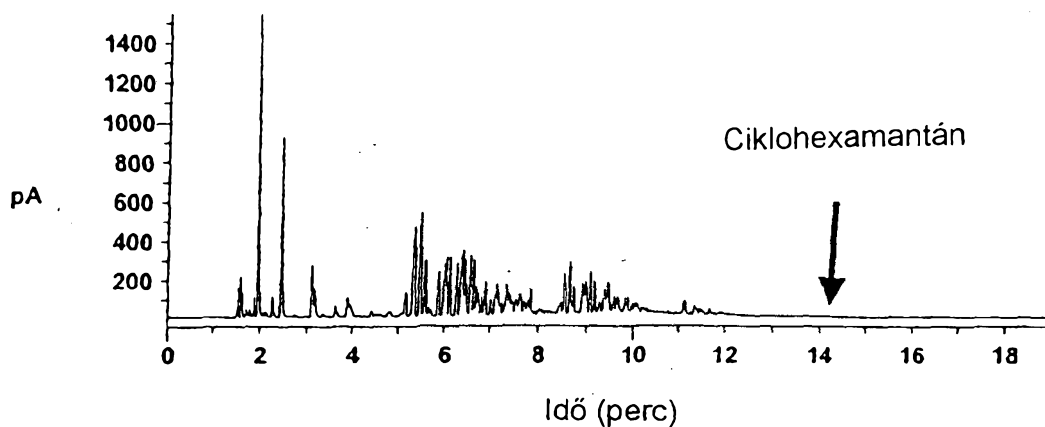


100



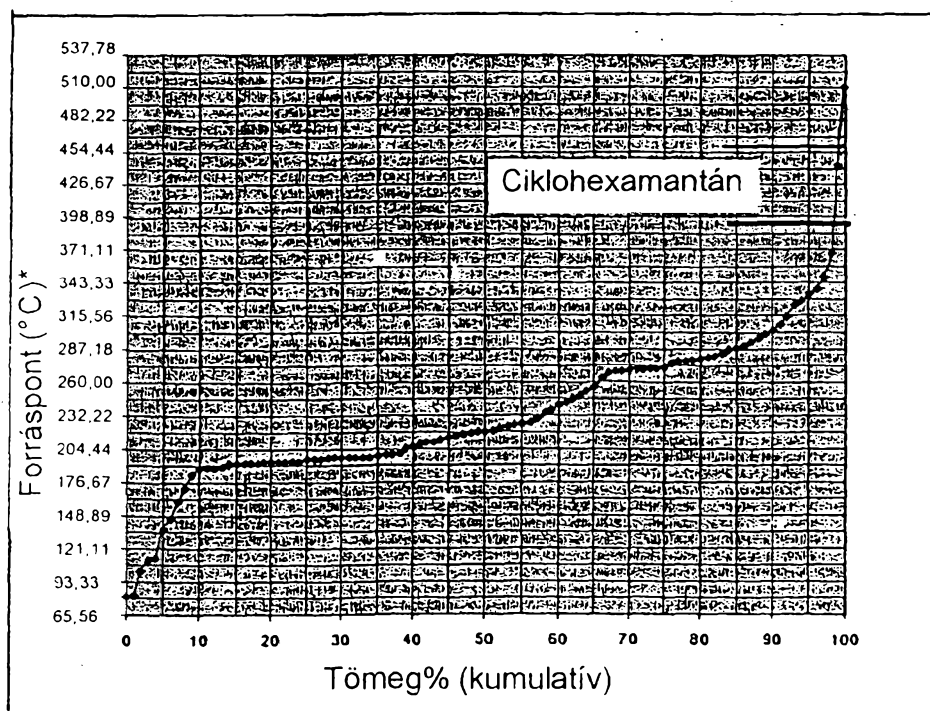
3. ábra

4/14

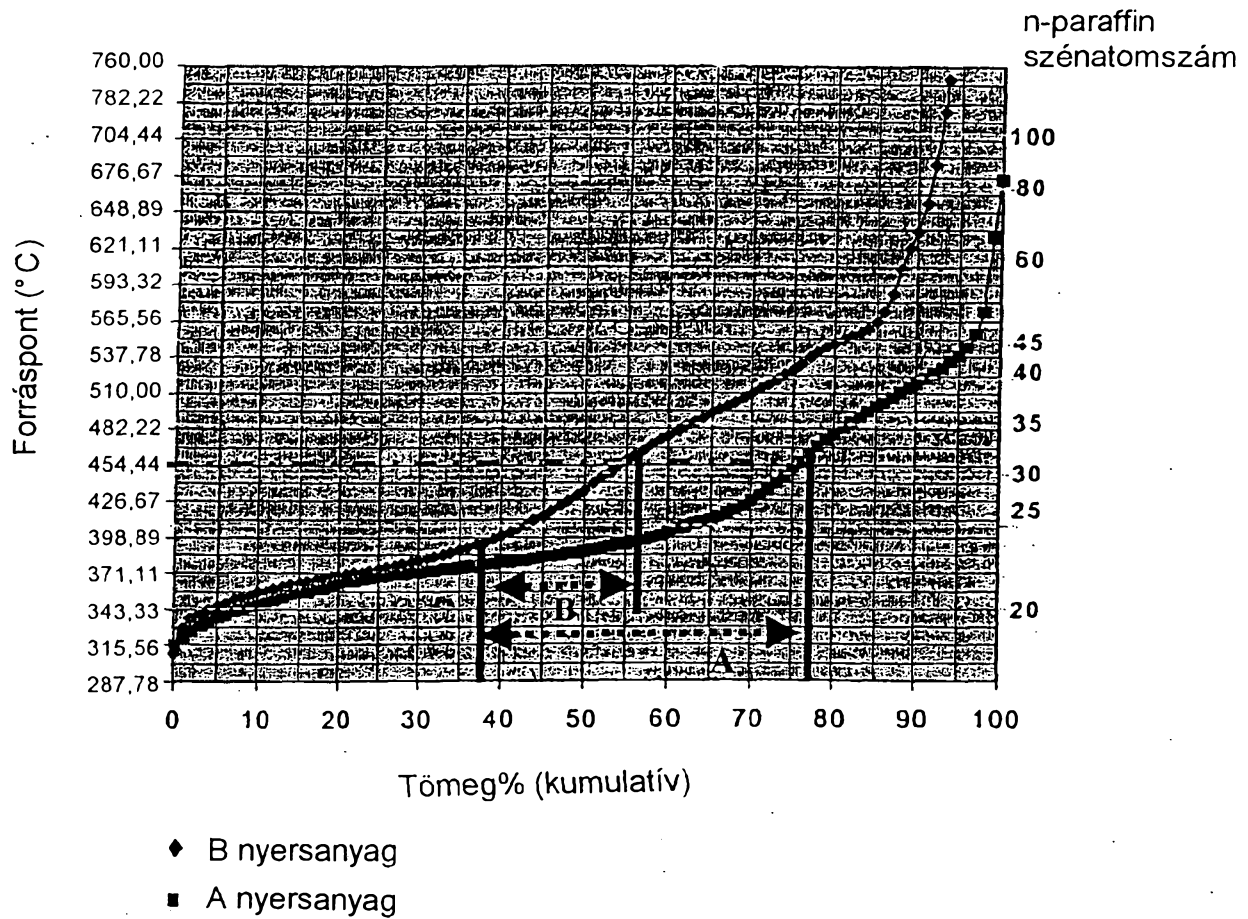


4. ábra

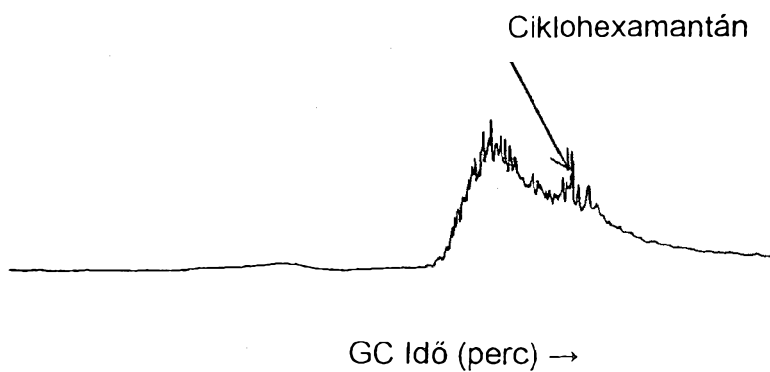
A B nyersanyag szimulált desztillációs hozamának görbéje



5. ábra

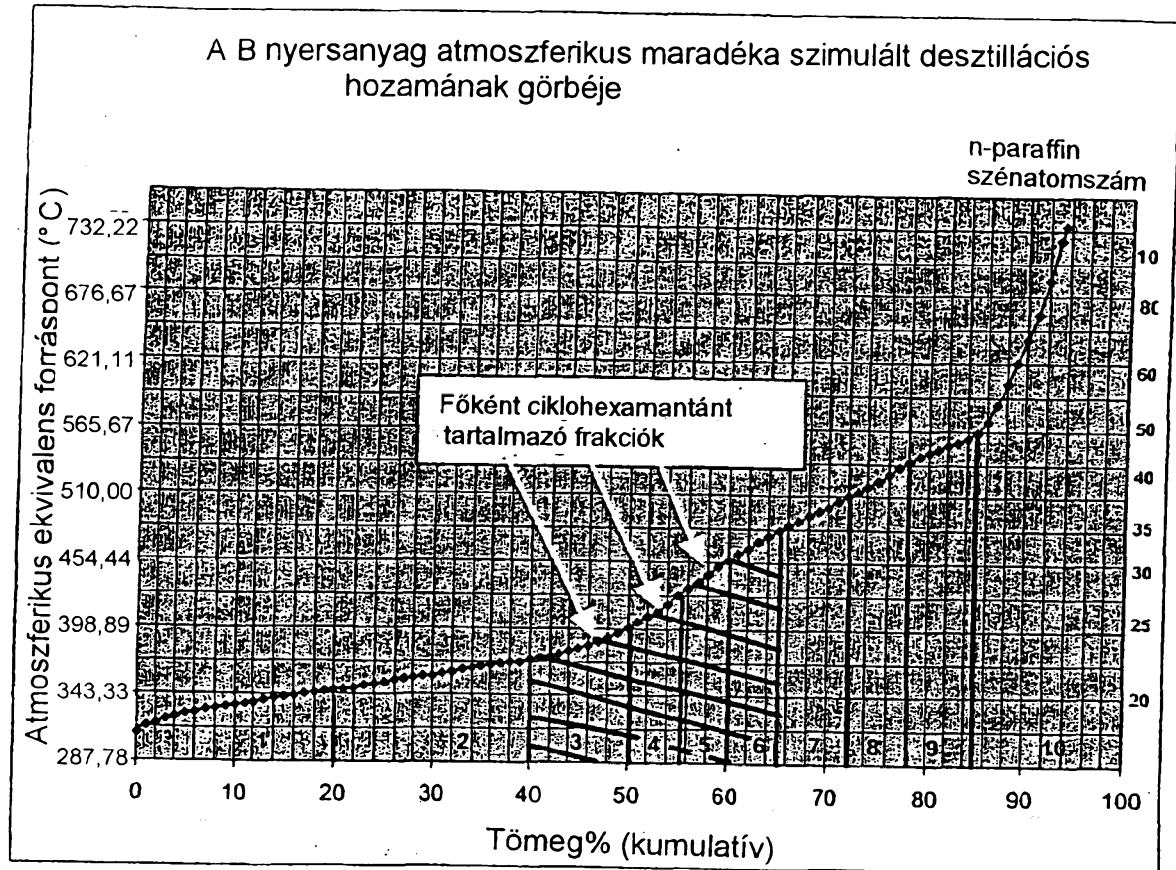


6. ábra



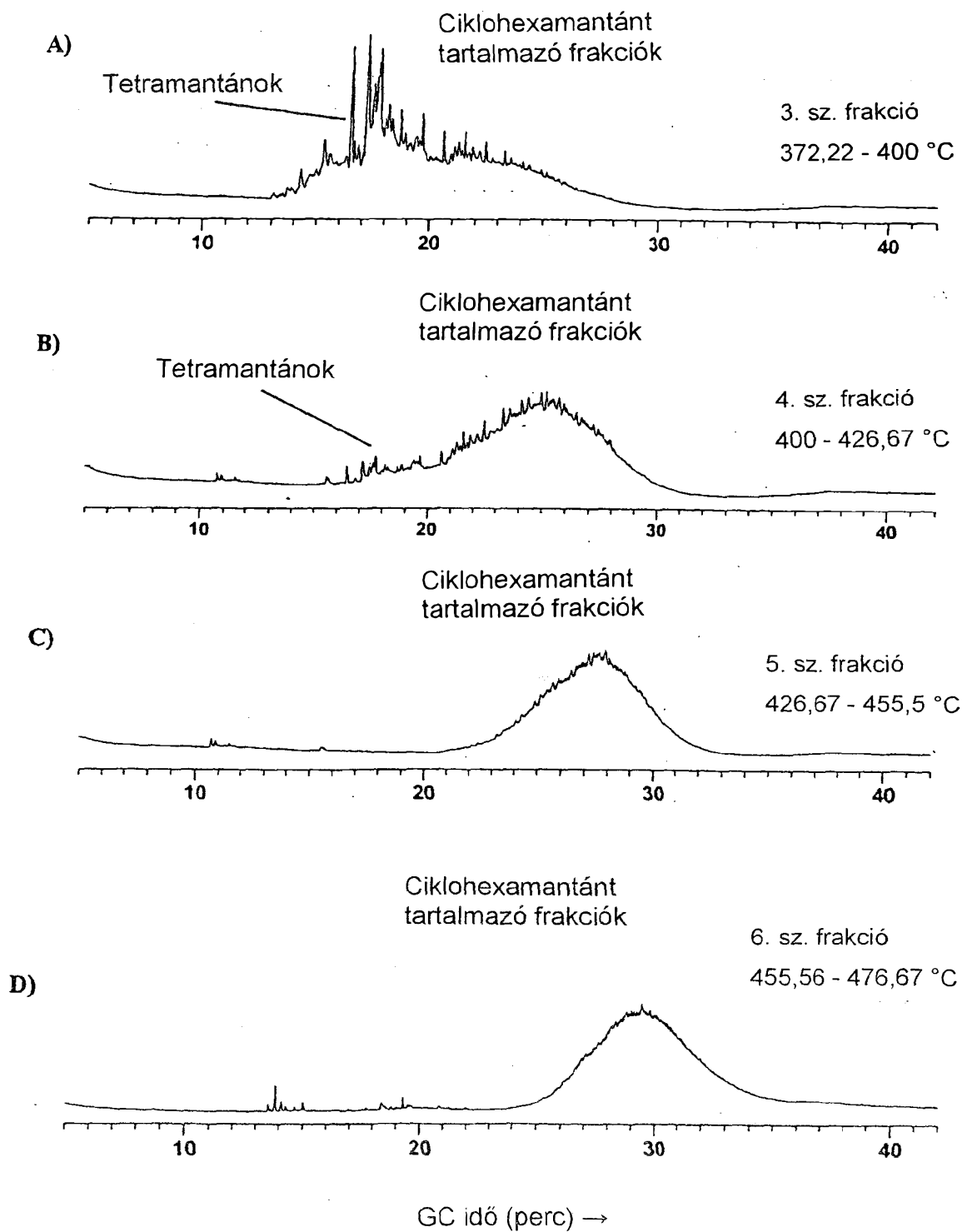
7. ábra

6/14



8. ábra

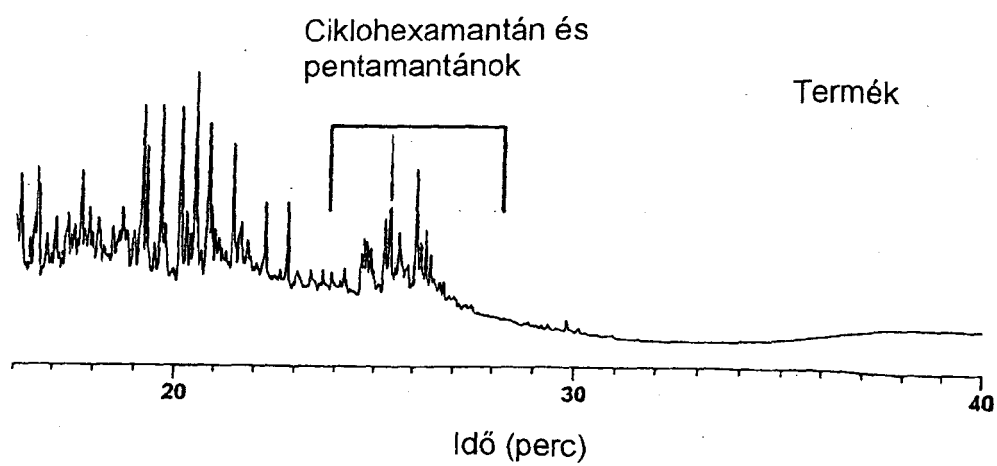
7/14



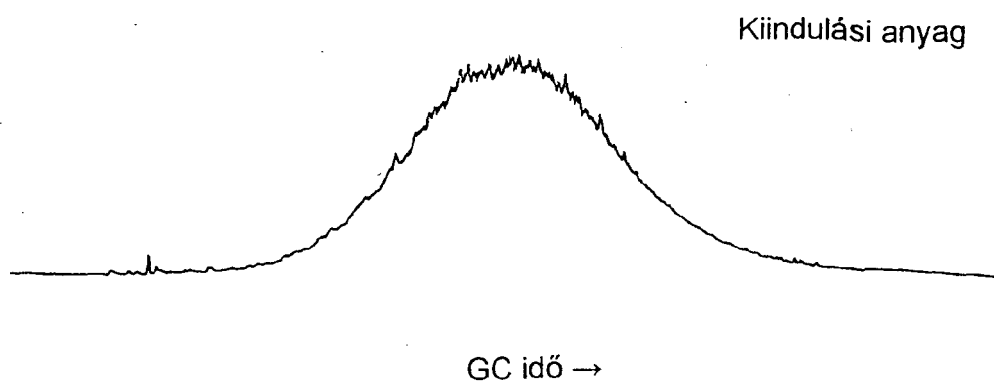
9. ábra

8/14

A)



B)



10. ábra

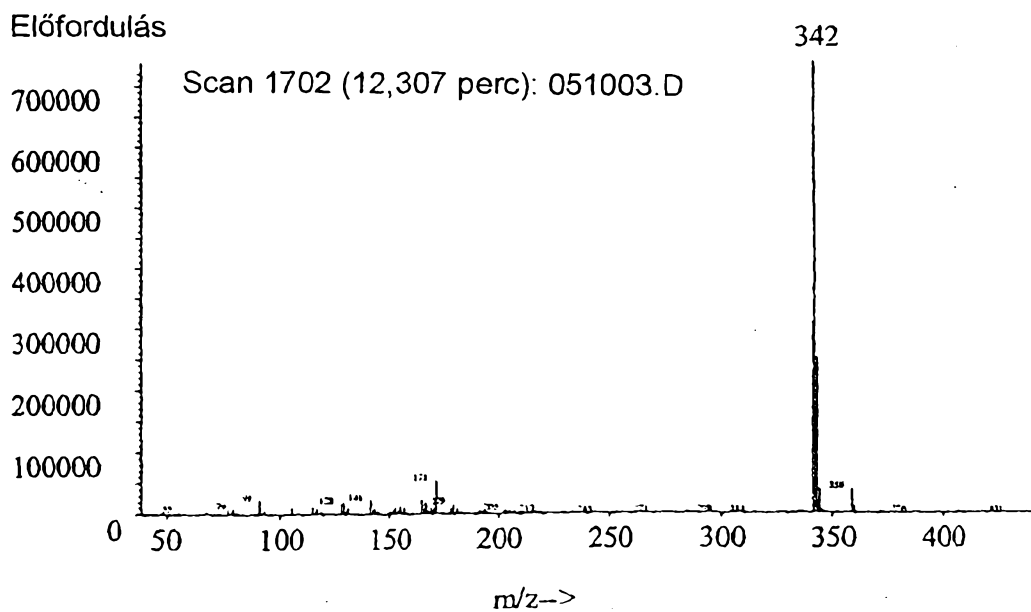
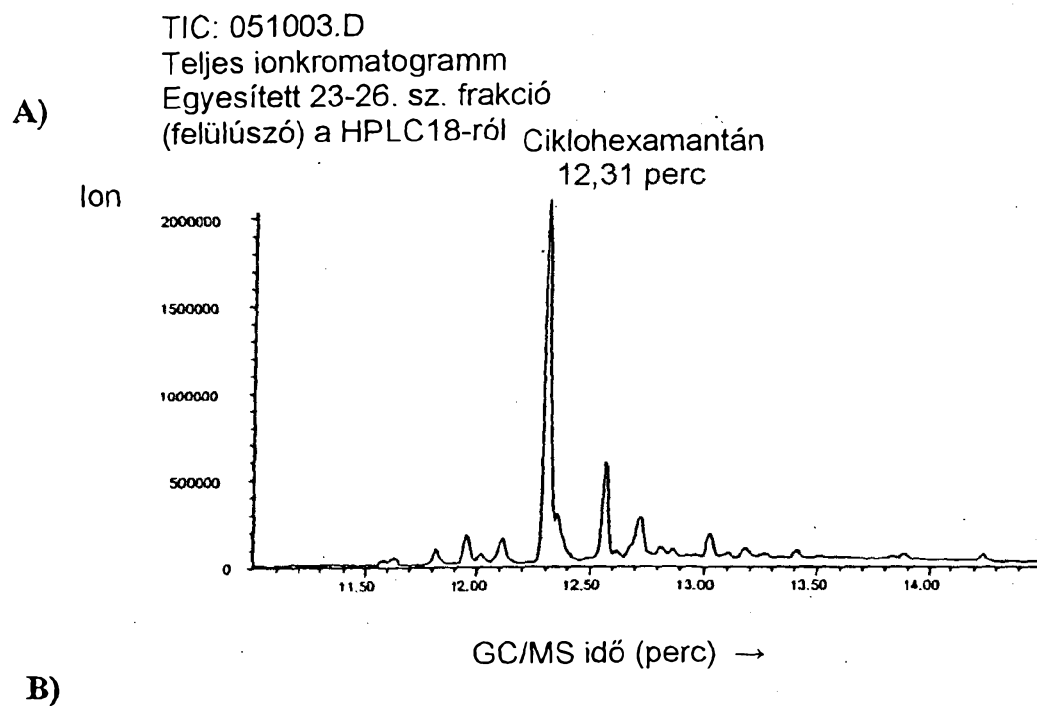
Az ODS HPLC frakció száma	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	Teljesen kon- denzált hexamantán
23																		
24																		
25																		
26																		
27																		

Ciklohexamantán

11. ábra

10/14

12. ábra



11/14

A)



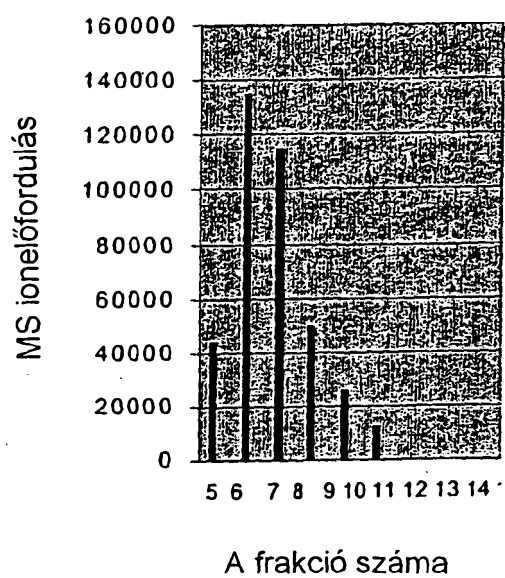
B)



Ciklohexamantán csapadék a
HPLC18 23-26. sz. frakcióból
(a csapadék akkor képződött,
amikor a frakciót a HPLC27-re való
injektáláshoz bepároltuk)

13. ábra

12/14



14. ábra

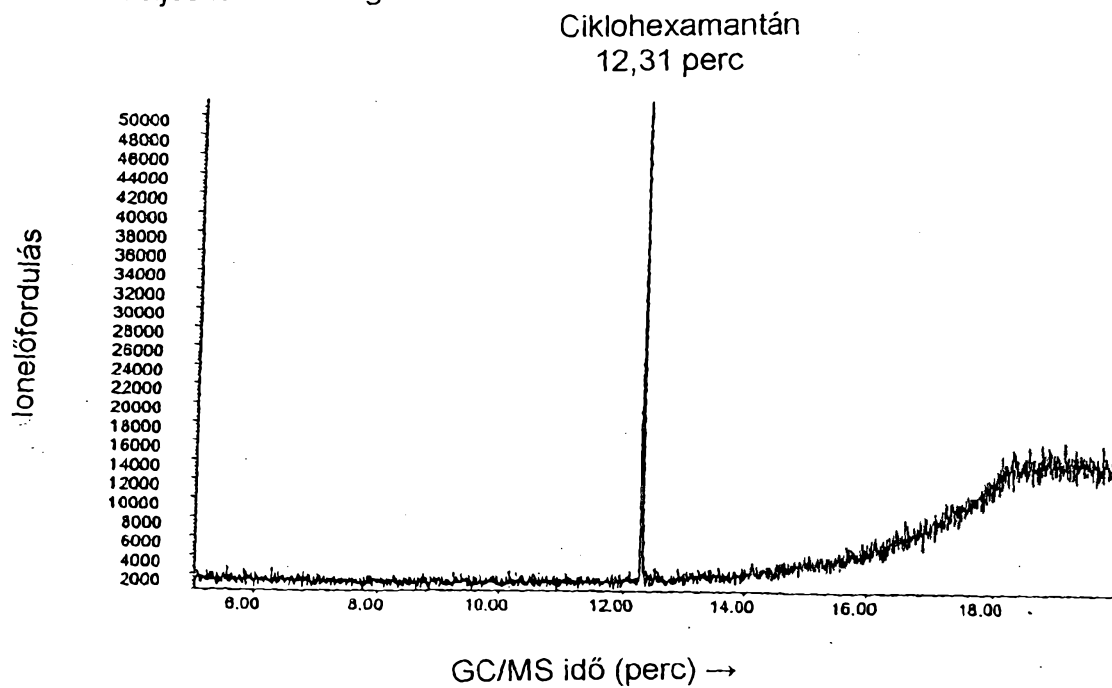
13/14

15. ábra

A)

TIC: 050163.D

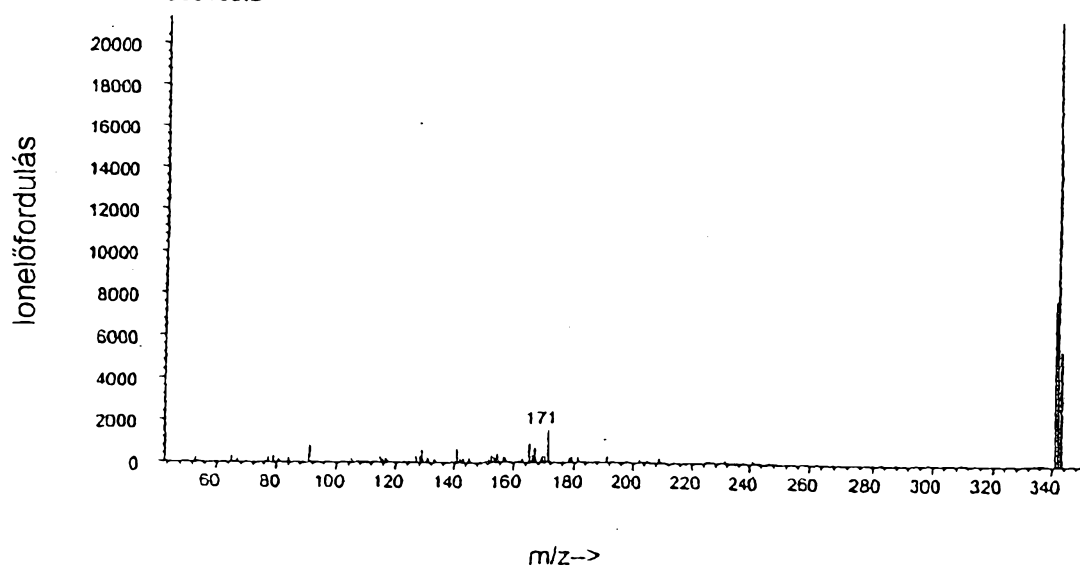
Teljes ionkromatogramm



B)

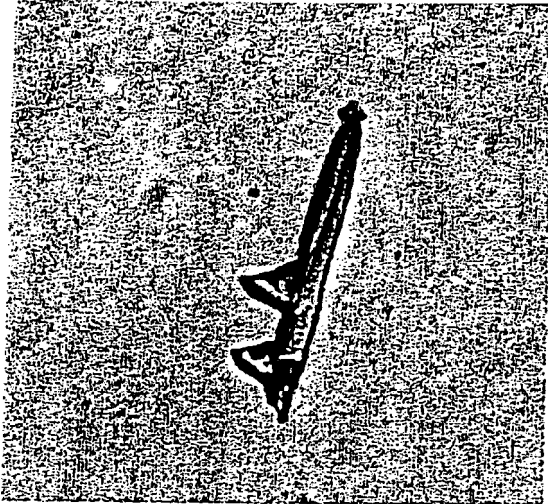
Ciklohexamantán
12,31 perc

050163.D

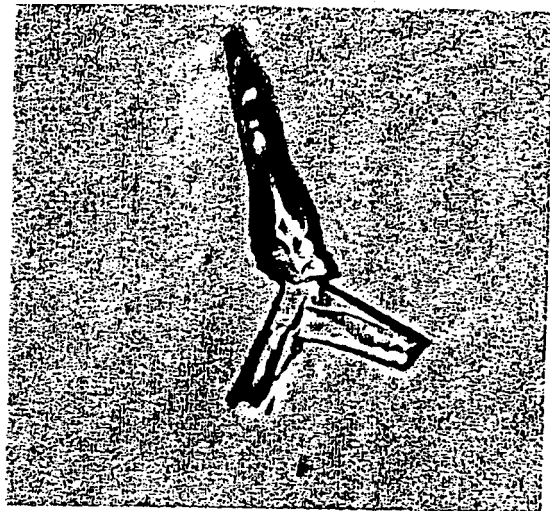
 M^+
342

14/14

A)



B)



Ciklohexamantán kristályok a
HPLC 37 6-9. sz. frakciójából

16. ábra