



SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU** 71925
UTLÄGGNINGSSKRIFT

C (45) Patentti myönnetty
Patent meddelat 09 03 1987

(51) Kv.lk./Int.Cl.⁴ C 07 C 5/367, 15/02, 15/44

(21) Patentihakemus — Patentansökning 830963

(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag 22.03.83

(23) Alkupäivä — Giltighetsdag 22.03.83

(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig 06.10.83

(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. —
Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad 28.11.86

(86) Kv. hakemus — Int. ansökan

(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet 05.04.82

USA(US) 365695 Toteennäytetty-Styrkt

(71) The Goodyear Tire & Rubber Company, Akron, Ohio, USA(US)

(72) Lawson Gibson Wideman, Tallmadge, Ohio, USA(US)

(74) Oy Kolster Ab

(54) Menetelmä terpeenien muuttamiseksi - Förfarande för omvandling av terpenier

(57) Tiivistelmä

Keksintö koskee menetelmää terpeenien muuttamiseksi α -metyyli-metyylistyreeneiksi ja symeeneiksi saattamalla vähintään yksi terpeeni, joka on mono- tai vi-syklinen tyydyttämätön hiilivety, jonka kaava on $C_{10}H_{16}$, kosketukseen kantajaan sidotun alkalimetalli-hydroksidikatalyysaattorin kanssa lämpötilassa 300 -500°C.

(57) Sammandrag

Uppfinningen hänför sig till ett förfarande för omvandling av terpenier till α -metyl-metylstyrener och cymener, varvid åtminstone ett terpen, vilket valts bland mono- och bi-cykliska, omättade kolväten med formeln $C_{10}H_{16}$, kontaktas med alkalimetallhydroxidkatalysator på ett underlag vid en temperatur av 300-500 °C.

Menetelmä terpeenien muuttamiseksi

Tämä keksintö koskee menetelmää terpeenien taloudel-
 liseksi muuttamiseksi α -metyylimetyylystyreneiksi ja sy-
 5 meeneiksi ja se liittyy US-patenttijulkaisussa 4 382 152
 esitettyyn keksintöön. Tarkemmin ilmaistuna tämä keksintö
 koskee menetelmää uudistuvan hiilivetylähteen, ts. puissa
 esiintyvän haihtuvan öljyn, muuttamiseksi yhdisteeksi, jota
 voidaan käyttää vaihtoehtoisena, ei-maaöljypohjaisena, hii-
 10 livetyraaka-aineena. Tämän keksinnön mukaisessa menetelmäs-
 sä terpeenit muutetaan α -metyylimetyylystyreneiksi (täst-
 edes DMS) saattamalla vähintään yksi terpeeni, joka on mono-
 tai bisyklinen tyydyttämätön hiilivety, jonka kaava on
 $C_{10}H_{16}$, kosketukseen kantoaineella olevan alkalimetallihyd-
 15 roksidikatalysaattorin kanssa lämpötilassa $300-500^{\circ}C$.

Tärpätti on yleisnimitys puissa, pääasiallisesti ha-
 vupuissa esiintyvälle haihtuvalle öljylle. Kemiallisesti
 se on pääasiassa tyydyttämättömien mono- ja bisyklisten
 $C_{10}H_{16}$ -hiilivetyjen seos. Pääkomponentti on α -pineeni, jota
 20 on kaikista tärpättiä sisältävistä puulajeista saatavassa
 tärpätissä.

Tärpätin koostumus määräytyy puulajin mukaan. Tär-
 pätin kromatogrammi toimii hyvänä "sormenjälkenä" eri puu-
 lajien tunnistamiseksi.

25 Vaikka tärpätistä on tunnistettu yli kolmekymmentä
 yhdistettä, vain muutamilla niistä on kaupallista merkitys-
 tä, so. ne voidaan erottaa hyvin puhtaina myöhempää käyttöä
 varten. α -pineeniä, β -pineeniä, β -fellandreenia ja dipen-
 teeniä on useimpien puulajien balsami- tai sulfaattitärpä-
 30 teissä niin paljon, että eristäminen olisi järkevää. Δ -3-
 kareenia on suuria määriä tietyissä lajeissa, erityisesti
 Pohjois-Amerikan luoteisosien ja Skandinavian männyissä.
 Terpeeneissä, kuten voitaisiin odottaakin, tapahtuu lukui-
 sia reaktioita, joihin kuuluvat hydrautuminen, isomeroitu-
 35 minen, polymeroituminen, hapettuminen, halogenoituminen,
 esteröityminen ja dehydrautuminen.

torin kokonaistilavuuden suhteen (liquid hour space velocity, LHSV) ollessa 0,20 - 20.

5 Keksinnön mukaiselle menetelmälle terpeenien muuttamiseksi α -metyylimetyylistyreneiksi on tunnusomaista, että saatetaan vähintään yksi terpeeni, joka on mono- tai bisyklinen tyydyttämätön hiilivety, jonka kaava on $C_{10}H_{16}$, kosketukseen kantoaineella olevan alkalimetallihydroksidikatalyysaattorin kanssa lämpötilassa 300-500°C.

10 Terpeenit sanan varsinaisessa merkityksessä ovat haihtuvia hiilivetyjä, joiden empiirinen kaava on $C_{10}H_{16}$. Sanan laajemmassa merkityksessä nimitys sisältää seskviterpeenit, $C_{15}H_{24}$, diterpeenit, $C_{20}H_{32}$, ja korkeammat polymeerit. Vielä laajemmassa merkityksessä nimitys sisältää erilaiset terpeenihiilivedyistä saatavat happipitoiset yhdisteet, kuten
15 alkoholit, ketonit ja kamferit. Terpeenien perustana on isopreeniyksikkö, C_5H_8 , ja ne voivat olla joko asyklisiä tai syklisiä, jolloin ne voivat sisältää yhden tai useamman bentseeniryhmän. Esimerkkeinä terpeeneistä, joita voidaan käyttää tämän keksinnön mukaisessa menetelmässä ovat α -pineeni,
20 β -pineeni, limoneeni- Δ -3-kareeni ja terpinoleeni.

Terpeenien muuttaminen DMS:ksi on merkityksellistä, sillä siten olisi käytettävissä uudistuva hiilivetylähde yhdisteitä, kuten styreenin, α -metyylistyreenin, fenyylimidaanidihappojen ja ftaalihappojen korvaavia monomeereja, var-
25 ten.

Esimerkkejä alkalimetallihydroksidikatalyysaattoreista, jotka ovat käyttökelpoisia keksinnön mukaisessa menetelmässä, ovat natriumhydroksidi, litiumhydroksidi ja kaliumhydroksidi tai niiden seokset. Edullisesti käytetään natrium- ja kalium-
30 hydroksideja, sillä ne ovat halvempia.

Edullisin on kaliumhydroksidi.

Tämän keksinnön mukainen menetelmä toteutetaan käyttäen kantoaineelle tuettua alkalimetallihydroksidikatalyysaattoria. Alkalimetallihydroksidin tukeminen kantoaineella on tarpeellista, sillä siten saadaan aikaan katalyysaattorin
35 suuri pinta-ala grammaa materiaalia kohden. Esimerkkejä kantoaineista, joille alkalimetallihydroksideja voidaan tukea

ovat piidioksidi, alumiinioksidi (Al_2O_3), magnesiumoksidi (MgO), hiili (C) ja titaanidioksidi (TiO_2); voidaan kuitenkin käyttää mitä tahansa kantoainetta, joka ei vaikuta haitallisesti alkalimetallihydroksidin aktiivisuuteen ja jonka pinta-ala on vähintään $10 \text{ m}^2/\text{g}$.

Alumiinioksidi (Al_2O_3) ja magnesiumoksidi (MgO) ovat edullisia alkalimetallihydroksidien kantoaineita. Kantoaineen valmistukseen voidaan käyttää monia erilaisia alumiinioksidin muunnelmia, kuten ω -, K-, H-, γ -, β - tai δ -muunnelmia: γ -alumiinidioksidi on kuitenkin yleensä edullista, sillä se on helpoimmin käsiteltävää ja sillä saadaan tyydyttäviä tuloksia aikaan.

Hyvän katalysaattorin tehokkuuden takaamiseksi kantoaineen ominaispinta-alan tulisi yleensä olla suurempi kuin $10 \text{ m}^2/\text{g}$, edullisesti suurempi kuin $100 \text{ m}^2/\text{g}$.

Katalysaattorisysteemin tulisi sisältää 2-25 p-% alkalimetallihydroksidia (valmiista katalysaattorista lasketuna). Pitoisuuden ollessa pienempi kuin 5 p-% DMS-saanto pienenee, ja pitoisuuden ollessa suurempi kuin 25 p-% on katalysaattori vaikeammin käsiteltävää, sillä se on vaikeammin kaadettavissa eikä mitään etuja saavuteta.

Katalysaattori sisältää kuitenkin edullisesti noin 5-15 p-% alkalimetallihydroksidia, sillä tällä pitoisuusalueella yhdistyvät suuri aktiivisuus ja erinomainen kaadettavuus. Katalysaattorilla, joka sisältää noin 10 p-% alkalimetallihydroksidia, saavutetaan erinomaisia tuloksia.

Alan asiantuntijat ovat vuosia tunteneet katalysaattorien, jotka sisältävät alumiinioksidille tuettuja alkalimetalleja, valmistusmenetelmät ja niitä kuvataan lukuisissa julkaisuissa ja myös lukuisissa patenttijulkaisuissa, kuten US-patenttijulkaisussa 2 836 633.

Edullisessa toteutusmuodossa katalysaattori valmistetaan hyvin yksinkertaisella menetelmällä kuivaamalla ensin kantoainetta noin 5 h lämpötilassa noin $200\text{-}400^\circ\text{C}$. Kuivauksen jälkeen kantoaineen annetaan jäähtyä noin 100°C :een ja sitten lisätään vastaava määrä alkalimetallihydroksidia

astiassa, jossa on mekaaninen sekoitus, suoja kaasua käyttäen. Käytetyssä lämpötilassa metallihydroksidi jakautuu tasaisesti kantoaineelle. Lisäksi voidaan alkalimetallihydroksidia dispergoida kantoaineelle vesiliuoksena. Haluttaessa voidaan katalysaattori käsitellä lisäksi korkeissa lämpötiloissa käsitteilyn jälkeen pitämällä niitä 2-20 h 200-600°C:ssa ilmassa tai inerttikaasussa, so. työssä.

Katalysaattori voi olla valmistuksen jälkeen jauheena, rakeina, pelletteinä tai suulakepuristeina.

Lämpötila, jossa tämän keksinnön mukainen menetelmä voidaan toteuttaa, on 300-500°C. Edullinen lämpötila-alue on 350-480°C, edullisin 400-475°C.

Keksinnön mukainen menetelmä toteutetaan jatkuvana prosessina, suunnitelmaa voidaan kuitenkin muuttaa siten, että käytetään panosprosessia. Tämän keksinnön käyttämistä panos- tai puolijatkuvana prosessina voi kuitenkin olla seurauksena lukuisia käyttövaikeuksia ja heikkoja saantoja. Keksinnön mukainen prosessi tehdään kaasufaasissa, sillä reaktiolämpötila on korkeampi kuin lähtöaineiden kiehumispiste.

Käytettävä katalysaattorimäärä on suhteessa reaktiosyteen LHSV:en. LHSV:n tulisi olla kyllin suuri, jotta saataisiin aikaan terpeenien tehokas muuttuminen DMS:ksi. LHSV 0,4-10 on erityisen edullinen. Suhteen ollessa tämä reaktiota voidaan säätää siten, että saadaan suuria DMS-saantoja.

Nesteen tilanopeussuhde tuntia kohden eli reaktorin läpi kulkenut ainemäärä on keksinnön mukaisessa menetelmässä soveltuvasti 0,20-20. Termillä "liquid hour space velocity", tästedes LHSV, tarkoitetaan läpi kulkeneen nesteen tilavuutta katalysaattorin kokonaistilavuutta kohden. Katalysaattorin kokonaistilavuus on varsinainen tilavuus ja huokostilavuus yhteenlaskettuina. Esimerkiksi, kun 90 ml nestemäistä raaka-ainetta kulkee tunnissa katalysaattorin läpi, jonka kokonaistilavuus on 45 m³, on LHSV 2. Katso Smith, J.M., Chem. Eng. Kinetics, McGraw-Hill, N.Y. (1956) 99-100.

Tämän keksinnön mukainen prosessi suoritetaan yleensä

putkimaisessa reaktorissa virtauksen tapahtuessa joko ylös- tai alaspäin. Esilämmitintä käytetään terpeenien höyrystämiseksi ennen niiden syöttämistä reaktoriin. Reaktio voidaan suorittaa normaalipaineessa tai yli- tai alipaineessa, joista kahdesta viimeksimainitusta tavasta ei ole merkittävää taloudellista hyötyä. Katalysaattorikerroksen ja reaktorin seinien lämpötilan asianmukainen säätäminen on tarpeellista tyydyttävien tulosten saavuttamiseksi.

Inertin kaasun, esimerkiksi typen tai hiilidioksidin, muodostamaa virtausta käytetään kantajakaasuna reaktorissa. Sekä reaktorissa oleva katalysaattorikerros että esikuumennin saatetaan reaktiolämpötilaan ennen terpeenivirran syöttämistä. Terpeenisyöttövirta höyrystyy esikuumennuksessa ja kulkee sitten inerttikaasun mukana reaktoriin, joka sisältää katalysaattorikerroksen. Tämä materiaalin virtanopeus katalysaattorikerroksen läpi voi olla 0,20-20- nopeuden 0,4-20 ollessa edullisempi, ja nopeuden 0,4-10 ollessa edullisin.

Tämän keksinnön avulla saavutettavissa olevat edut perustuvat siihen, että edellä mainitut terpeenit voidaan muuttaa hyvin selektiivisesti DMS:ksi suhteellisen halpaa katalysaattoria käyttäen ja reaktioaikojen ollessa lyhyet.

Kaupallisesti saatavissa oleva alumiinioksidi, jonka pinta-ala on 80-234 m²/g, ja joka sisältää 98 p-% Al₂O₃, josta 95 % on gamma-muodossa ja 5 % alfa-muodossa, tulisi kuivata korotetussa lämpötilassa typen alla sekoittimella varustetussa säiliössä. Alumiinioksidin annetaan sitten jäähtyä noin 100°C:een, ja siihen lisätään stökiometrinen määrä alkalimetallihydroksidia veteen liuotettuna. Alkalimetallihydroksidi, tässä tapauksessa erityisesti kaliumhydroksidi, jakautetaan kantoaineelle sekoittamalla. Sekoitusvaiheen aikana lämpötila pidetään noin 100°C:ssa. Katalysaattoria lämmitetään sitten ilmassa tai inerttikaasussa valmistetun katalysaattorin kuivaamiseksi.

Esimerkki 1

Tärpätin muuttaminen DMS:ksi 10 % KOH/Al₂O₃:n avulla
Ruostumattomasta teräksestä valmistettuun reaktoriin (25 x 2 cm) laitettiin 45 cm³ 10 % KOH/Al₂O₃ katalysaatto-

riksi, ja sen läpi puhallettiin tasainen typpivirtaus 7 ml/min. Tyypillinen tärpättisyöttö sisältää (painoprosentteina) 54 % α -pineeniä, 38 % β -pineeniä, 5 % limoneenia, 1-2 % p-mentaani-isomeereja (cis- ja trans-), 1-2 % terpinoleenia, 1-2 % terpineeniä, 1-2 % mentadieenejä ja 1-2 % Δ -3-kareenia. Tärpätti annosteltiin putkireaktoriin virtauksen ollessa alaspäin. Tärpätti sisälsi 10 % heptaania sisäisenä kaasukromatografiastandardina. Lasihelmi-esikuumenninta käytettiin höyrystettäessä syöttövirtaus ennen sen joutumista kosketukseen katalysaattorin kanssa. Reaktoriin syötettiin typpeä kantajakaasuksi 7 ml/min samanaikaisesti tärpättivirran kanssa. Reaktorissa oli lämmitysvaippa, jonka lämpötila säädettiin käsin ja katalysaattorikerroksessa termoparijärjestelmä sisäisen lämpötilan seuraamiseksi. Reaktiot tehtiin normaali-
paineessa.

Putkireaktori ja esikuumennin kuumennettiin haluttuun lämpötilaan ennen syötön aloittamista. Reaktorista tuleva poistovirtaus kondensoitiin hiilihappojää-asetoni-hauteessa ennen kaasukromatografista ja NMR-analyysiä. Tärpätin ja DMS:n herkkydet GC-detektorin suhteen oli määritelty ennalta. Näytteet kerättiin yhden tunnin ajan kestäneen virtauksen jälkeen. Tuotteiden prosentuaalinen jakautuminen on annettu taulukossa I.

25 Taulukko I

Tärpätin muuttaminen käyttäen 10 % KOH/Al₂O₃

| <u>Katalysaattori</u> | <u>Reaktio- lämpötila</u> | <u>LHSV</u> | <u>Saanto (%)</u> | | | |
|---|-------------------------------|-------------|-------------------|------------------|------------|-------------------|
| | | | <u>p-symeeni</u> | <u>o-symeeni</u> | <u>DMS</u> | <u>p-mentaani</u> |
| 30 10 % KOH/Al ₂ O ₃ 234 m ² /g, kuivat- tu 400 °C:ssa typen alla | 450 °C | 0,48 | 30 | 11 | 33 | 1 |

35 Tulokset viittaavat siihen, että alkalimetallihydroksidi pystyy tehokkaasti ja hyvällä hyötysuhteella dehydraamaan ja aromatisoimaan raaka-aineen arvokkaammiksi aromaattisiksi yhdisteiksi. Vaikka para- ja orto-symeenin saanto

oli suurempi kuin erittäin toivotun DMS:n, alan asiantun-
tijoille tulisi olla selvää, että para- ja orto-symeeni
voitaisiin kierrättää takaisin reaktoriin, jotta saataisiin
lisää DMS:ää. Se, että symeenit on helppo erottaa DMS:stä
5 tekee mahdolliseksi korkean DMS:n loppusaannon.

Tämän tosiasian kuvaamiseksi symeenit johdettiin sa-
man katalysaattorin läpi.

Esimerkki 2

Symeenien muuttaminen DMS:ksi

10 Katalysaattori ja reaktori olivat esimerkin 1 mukai-
set, syöttövirtausta, katalysaattorin kuormitusta, reaktio-
lämpötilaa, reaktion LHSV:ta, katalysaattorin kuivausta ja
katalysaattorin pinta-alaa kuitenkin vaihdeltiin. Paramet-
rit ja tulokset on esitetty taulukossa II.

Taulukko II

Symeenien muuttaminen DMS:ksi

| <u>Ajo n:o</u> | <u>Katalyysaattori</u> | <u>Symeeni- syöttö</u> | <u>Reaktio- lämpötila</u> | <u>LHSV</u> | <u>Konversio (%)</u> | <u>DMS:n muodostumisen selektiivisyys (%)</u> |
|----------------|---|-------------------------------------|-------------------------------|-------------|--------------------------|---|
| 1) | 10% KOH/Al ₂ O ₃ 234 m ² /g kuivattu 600°C:ssa ilmassa | p-symeeni | 400°C | 0,48 | 7 | 93 |
| 2) | Ajon 1 muk. katalyysaattori | 33% para 62% meta 5% ortoseos | 400°C | 0,48 | 5 | 91 |
| 3) | 10% KOH/Al ₂ O ₃ 234 m ² /g kuivattu 400°C: ssa N ₂ :ssa | Ajon 2 mu- kainen seos | 450°C | 0,48 | 46 | 85 |
| 4) | Ajon 3 muk. katalyysaattori | p-symeeni | 450°C | 0,48 | 51 | 83 |
| 5) | 10% NaOH/Al ₂ O ₃ 234 m ² /g kuivattu 400°C:ssa N ₂ :ssa | p-symeeni | 450°C | 0,48 | 7 | 78 |
| 6) | 10% KOH/Al ₂ O ₃ 4 m ² /g kuivattu 400°C:ssa N ₂ :ssa | p-symeeni | 450°C | 0,48 | 8 | 64 |
| 7) | 5% KOH/Al ₂ O ₃ 234 m ² /g kuivattu 400°C: ssa N ₂ :ssa | p-symeeni | 450°C | 0,48 | 10 | 74 |

Taulukko II (jatkuu)

| Symeenien muuttaminen DMS:ksi | | | | | | |
|-------------------------------|--|----------------------------|-------------------------------|-------------|--------------------------|---|
| <u>Ajo n:o</u> | <u>Katalyysaattori</u> | <u>Symeeni- syöttö</u> | <u>Reaktio- lämpötila</u> | <u>LHSV</u> | <u>Konversio (%)</u> | <u>DMS:n muodostumisen selektiivisyys (%)</u> |
| 8) | 20% KOH/Al ₂ O ₃ 234 m ² /g kui- vattu 400°C:ssa N ₂ :ssa | p-symeeni | 450°C | 0,48 | 28 | 98 |
| 9) | Ajon 3 mukainen katalyysaattori | p-symeeni | 350°C | 0,24 | 24 | 98 |
| 10) | " | " | 375°C | 0,24 | 31 | 98 |
| 11) | " | " | 400°C | 0,24 | 36 | 93 |
| 12) | " | " | 425°C | 0,24 | 47 | 75 |
| 13) | " | " | 450°C | 0,24 | 54 | 70 |
| 14) | " | " | 350°C | 0,48 | 23 | 90 |
| 15) | " | " | 400°C | 0,48 | 40 | 77 |
| 16) | " | " | 475°C | 0,48 | 59 | 57 |

Taulukosta II ilmenee, että tämän keksinnön mukaiset katalyysaattorit ja menetelmä muuttavat helposti p-symeenin DMS:ksi. Ajot 3 ja 4 edustavat edullisinta katalyysaattoria, katalyysaattorin valmistustapaa ja edullisimpia reaktio-olosuhteita.

Esimerkki 3

Vertailuesimerkki

Kuormittamatonta katalyysaattorin kantoainetta (Al_2O_3 , pinta-ala $234 \text{ m}^2/\text{g}$) ja kaupallisesti hyväksyttyä dehydrauskatalyysaattoria (palladium alumiinioksidilla) tutkittiin esimerkin 1 mukaisesti. Tulokset on esitetty taulukossa III.

Taulukko III
Vertailutiedot

| <u>Ajo n:o</u> | <u>Katalyysaattori</u> | <u>Syöttö</u> | <u>Reaktio- lämpötila</u> | <u>LHSV</u> | <u>Symeenin konversio (%)</u> | <u>DMS:n muodostumisen selektiivisyys</u> |
|----------------|--|-------------------------------|-------------------------------|-------------|-----------------------------------|---|
| 1) | Al ₂ O ₃ -234 m ² /g kuivattu 400°C: ssa N ₂ :ssa | p-symeeni | 450°C | 0,48 | 54 | 4 |
| 2) | 0,3% Pd/Al ₂ O ₃ kuivattu 400°C C:ssa N ₂ :ssa 234 m ² /g | p-symeeni | 350°C | 0,48 | 22 | 54 |
| 3) | Ajon 2 mukainen katalyysaattori | p-symeeni | 375°C | 0,48 | 29 | 42 |
| 4) | " | p-symeeni | 400°C | 0,48 | 46 | 17 |
| 5) | " | p-symeeni | 425°C | 0,48 | 58 | 10 |
| 6) | " | p-symeeni | 450°C | 0,48 | 69 | 8 |
| 7) | " | p-symeeni | 475°C | 0,48 | 76 | 6 |
| 8) | Al ₂ O ₃ -234 m ² /g | Dipentene 122 ^x | 450°C | 0,48 | 23 (saanto-%) | 8 plus 15 % p-mentaania (saanto-%) |

x) Dipentene 122 on kaupallinen terpeenifraktio,
jonka valmistaja on Hercules Incorporated ja
jota kuvataan tarkemmin tekstissä.

Vertailuesimerkit osoittavat, että alkalimetalli-hydroksidikatalysaattorit tarjoavat hyötysuhteeltaan hyvän ja tehokkaan keinon terpeenien muuttamiseksi halutuiksi aromaattisiksi yhdisteiksi.

5 Nykyään on saatavissa kaupallisia terpeenituotteita, jotka muodostuvat tärpättiraaka-aineesta, josta on poistettu arvokkaammat aineosat. Kolme tällaista terpeenituotetta ovat Solvenol 2, Solvenol 3 ja Dipentene 122, valmistaja Hercules Incorporated of Wilmington, Delaware, USA.

10 Seuraava kaupallisesti saatavien terpeenituotteiden analyysi tehtiin kaasukromatografialla pinta-alanormalisointia käyttäen. Nämä nimenomaiset tulokset saatiin käyttäen 25 % Carbowax 1000:a 80-100 meshin Chromosorb WHP:llä 0,32 x 450 cm:n nikkelikolonissa kaasuvirtauksena 60 cm³/min He.

15 Ruiskutusportti ja liekki-ionisaatiodektori olivat lämpötilassa 250°C. Näytteen koko oli 0,5 µl ja lämpötilaohjelma 80-200°C nopeudella 2°C/min.

Kaupallisesti saatavissa olevien terpeenituotteiden analyysi

| | <u>Solvenol 2 (S-2)</u> | <u>Solvenol 3 (S-3)</u> | <u>Dipentene 122 (D-122)</u> |
|-----------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------------|
| ∞-pineeni/p-mentaani | 5,6 | 15,4 | 4,9 |
| tuntematon | 1,1 | 1,3 | - |
| kamfeeni | 6,0 | 1,0 | 0,5 |
| β-pineeni | 6,1 | 1,5 | 0,4 |
| karvomenteeni | 0,9 | 4,4 | 2,5 |
| 3-kareeni/myrseeni | 3,0 | 0,4 | - |
| ∞-fellandreeni | 4,6 | 1,8 | 0,6 |
| ∞-terpineeni | 4,9 | 5,2 | 2,6 |
| dipenteeni | 43,1 | 47,5 | 26,8 |
| β-fellandeeni | 1,9 | - | - |
| γ-terpineeni | 2,1 | 1,3 | 3,2 |
| p-symeeni | 4,6 | 16,3 | 7,9 |
| terpinoleeni | 10,00 | 3,1 | 45,1 |
| tuntematon | 9,3 | 0,1 | 0,1 |
| tuntematon | 0,6 | - | 0,1 |
| tuntematon | 0,6 | - | 0,1 |
| fenkoni | 0,5 | 0,6 | 2,4 |
| ∞,p-dimetyylistyreeni | 0,5 | 0,1 | 1,5 |
| tuntematon | 0,2 | - | - |
| kamferi | 0,8 | - | - |
| alkoholit | <u>2,5</u> | - | <u>0,7</u> |
| Kaikkiaan | 99,9 | <u>100,0</u> | <u>99,4</u> |
| | ===== | ===== | ===== |

Esimerkki 4Keksinnön mukainen menetelmä käytettynä kaupallisten terpeenituotteiden muuttamiseen

5 Käytettiin esimerkin 1 mukaista reaktoria ja saman
esimerkin mukaisia reaktio-olosuhteita. Taulukkoon IV on
koottu asianomaiset tiedot.

10 Seuraavat esimerkit esitetään sen osoittamiseksi, et-
tä keksinnön mukaista menetelmää voidaan käyttää tehokkaas-
ti muuttamaan kaupallisesti saatavat terpeenituotteet ar-
vokkaammiksi raaka-aineiksi.

Taulukko IV

| <u>Ajo n:o</u> | <u>Katalyysaattori ja paine reaktorissa</u> | <u>Syöttö</u> | <u>Reaktio- lämpötila</u> | <u>LHSV</u> | <u>p-symeeni</u> | <u>o-symeeni</u> | <u>Saanto (%)</u> | <u>DMS</u> | <u>p-mentaani</u> |
|----------------|--|---|-------------------------------|-------------|------------------|------------------|-------------------|------------|-------------------|
| 1) | 10% KOH/Al ₂ O ₃ 234 m ² /g kui- vattu 600°C:ssa | Dipentene 122 (D-122) | 450°C | 0,48 | 60 | - | - | 15 | 14 |
| 2) | Ajon 1 mukainen katalyysaattori | D-122 | 400°C | 0,48 | 70 | 1 | 1 | 6 | 8 |
| 3) | 10% KOH/Al ₂ O ₃ 234 m ² /g kui- vattu 400°C:ssa N ₂ :ssa | D-122 | 400°C | 0,48 | 71 | - | - | 5 | 18 |
| 4) | Ajon 3 mukainen katalyysaattori, paine reaktio- rissa 50 mmHg alle norm.paineen | limoneeni katalyysaattori, (teknillinen laatu) | 450°C | 0,48 | 48 | - | - | 34 | 10 |
| 5) | Ajon 3 mukainen katalyysaattori, paine reaktio- rissa 200 mmHg alle norm.paineen | D-122 | 450°C | 0,48 | 59 | - | - | 13 | 15 |
| 6) | Ajon 3 mukainen katalyysaattori, normaalipaine | D-122 | 450°C | 0,48 | 49 | - | - | 30 | 13 |
| 7) | Ajon 3 mukainen katalyysaattori | D-122 | 450°C | 3,0 | 54 | - | - | 26 | 13 |
| 8) | Ajon 3 mukainen katalyysaattori | limoneeni | 450°C | 0,48 | 59 | - | - | 34 | - |

71925

Taulukko IV (jatkuu)

| <u>Ajo n:o</u> | <u>Katalyysaattori ja paine reaktorissa</u> | <u>Syöttö</u> | <u>Reaktio- lämpötila</u> | <u>LHSV</u> | <u>p-symeeni</u> | <u>Saanto (%)</u> <u>O-symeeni</u> | <u>DMS</u> | <u>p-mentaani</u> |
|----------------|--|---------------|-------------------------------|-------------|------------------|---------------------------------------|------------|-------------------|
| 9) | Ajon 3 mukainen katalyysaattori | limoneeni | 475°C | 0,48 | 47 | - | 46 | - |
| 10) | 10% NaOH/Al ₂ O ₃ 234 m ² /g, kuitattu 400°C:ssa N ₂ :ssa | limoneeni | 450°C | 0,48 | 90 | - | 5 | - |
| 11) | 10% KOH/Al ₂ O ₃ 4 m ² /g, kuitattu 400°C:ssa N ₂ :ssa | D-122 | 450°C | 0,48 | 63 | - | 11 | 16 |
| 12) | 5% KOH/Al ₂ O ₃ 234 m ² /g, kuitattu 400°C:ssa N ₂ :ssa | limoneeni | 450°C | 0,48 | 91 | - | 5 | - |
| 13) | 20% KOH/Al ₂ O ₃ 234 m ² /g, kuitattu 400°C:ssa N ₂ :ssa | limoneeni | 450°C | 0,48 | 83 | - | 13 | - |
| 14) | 10% KOH/MgO 17 m ² /g, kuitattu 400°C:ssa N ₂ :ssa | limoneeni | 450°C | 0,48 | 58 | - | 36 | - |
| 15) | Ajon 14 mukainen katalyysaattori | D-122 | 450°C | 0,48 | 41 | 1 | 31 | 12 |
| 16) | Ajon 3 mukainen katalyysaattori | S-3 | 300°C | 0,48 | 54 | - | 1 | 33 |

71925

Taulukko IV (jatkuu)

| <u>Ajo n:o</u> | <u>Katalyysaattori ja paine reaktorissa</u> | <u>Syöttö</u> | <u>Reaktio- lämpötila</u> | <u>LHSV</u> | <u>p-symeeni</u> | <u>o-symeeni</u> | <u>Saanto (%)</u> | <u>p-mentaani</u> |
|----------------|---|---------------|-------------------------------|-------------|------------------|------------------|-------------------|-------------------|
| 17) | Ajon 3 mukainen katalyysaattori | D-122 | 300°C | 0,48 | 49 | - | 2 | 27 |
| 18) | " | S-2 | 350°C | 0,48 | 58 | 5 | 4 | 14 |
| 19) | " | S-3 | 350°C | 0,48 | 57 | 1 | 6 | 29 |
| 20) | " | D-122 | 350°C | 0,48 | 64 | - | 7 | 20 |
| 21) | " | S-2 | 400°C | 0,48 | 50 | 6 | 19 | 8 |
| 22) | " | S-3 | 400°C | 0,48 | 47 | 2 | 22 | 22 |
| 23) | " | D-122 | 400°C | 0,48 | 53 | 3 | 25 | 11 |
| 24) | " | S-2 | 450°C | 0,48 | 41 | 4 | 28 | 7 |
| 25) | " | S-3 | 450°C | 0,48 | 35 | 2 | 26 | 18 |
| 26) | " | D-122 | 450°C | 0,48 | 40 | 3 | 32 | 6 |

Nämä tiedot osoittavat, että keksinnön mukainen menetelmä toimii lukuisissa ja vaihtelevissa olosuhteissa. Raaka-aineesta riippuen DMS-saanto vaihteli 5 %:sta 46 %:in. Ajot 10, 12 ja 13 edustavat olosuhteita, jotka ovat suotuisia sy-

5 meenin tuottamiseen, jos kuitenkin halutaan DMS:ää, on edullinen toteutustapa ajon 9 mukainen.

Dimetyylistyreeni, erityisesti para-isomeeri saattaa olla tärkeä monomeeri kumiteollisuuden raaka-aineena, DMS voi olla osittain tai ehkä kokonaan korvaava monomeeri styreenil-

10 le. DMS:ää voidaan käyttää myös välituotteena prosessissa, jossa valmistetaan p-fenyylimaleiini-indaanidihappoa korkean lasit-

tumispisteen omaavaa polyesteriä varten.

Keksinnön mukaisella menetelmällä valmistetusta DMS:stä otettuja näytteitä tutkittiin monomeereina massa- ja emul-

15 siopolymerointiprosessissa. Todettiin, että voidaan valmistaa polymeeri, jossa DMS:n ja butadieenin suhde on sopiva siten, että se vastaa minkä tahansa halutun SBR:n T_g :tä (lasittumispiste). Koska T_g -arvot ovat polymeerin kumimaisuuteen liittyviä perusominaisuuksia, alan asiantuntijan on helppo päätel-

20 lä, että DMS on varteenotettava styreeniä korvaava aine.

Keksinnön mukainen menetelmä tarjoaa keinon uudistuvan raaka-ainelähteen, tärpätin, muuttamiseksi aromaattisiksi yhdisteiksi, jotka ovat merkittävästi tärkeämpiä kaupallisia raaka-aineina. Lisäksi keksinnön mukainen menetelmä te-

25 kee mahdolliseksi tämän muuttamisen käyttämättä kalliita ja joskus helposti myrkyttyviä katalysaattoreita, kuten hiilen adsorboitua platinaa, ja tämä muuttaminen tapahtuu tehokkaalla ja selektiivisellä tavalla. Siten keksinnön mukainen menetelmä tarjoaa varteenotettavan ja taloudellisen keinon uudis-

30 tuvan hiilivetyraaka-aineen muuttamiseksi kaupallisesti arvokkaammaksi aromaattiseksi raaka-aineeksi.

Vaikka tiettyjä esimerkkeinä toimivia toteutusmuotoja ja yksityiskohtia on esitetty keksinnön valaisemiseksi, alan asiantuntijoille on selvää, että niihin voidaan tehdä erilaisia muutoksia ja muunnoksia poikkeamatta keksinnön sisällöstä.

35

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä terpeenien muuttamiseksi α -metyyli-
metyylistyreneeksi, t u n n e t t u siitä, että saate-
5 taan vähintään yksi terpeeni, joka on mono- tai bisyklinen
tydyttymätön hiilivety, jonka kaava on $C_{10}H_{16}$, kosketuk-
seen kantoaineella olevan alkalimetallihydroksidikatalysaat-
torin kanssa lämpötilassa $300-500^{\circ}C$.

10 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n -
n e t t u siitä, että terpeeni on α -pineeni, β -pineeni,
limoneeni, p-mentaani (cis- tai trans-isomeeri), terpinolee-
ni, terpineeni, mentadieeni tai Δ -3-kareeni.

15 3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä terpeenien
muuttamiseksi α -metyylimetyylistyreneeksi, t u n n e t t u
siitä, että saatetaan vähintään yksi terpeeni, joka on mono-
tai bisyklinen tydyttymätön hiilivety, jonka kaava on $C_{10}H_{16}$,
kosketukseen kantoaineella, jonka pinta-ala on vähintään
 $10 \text{ m}^2/\text{g}$, olevan alkalimetallihydroksidikatalysaattorin kans-
sa lämpötilassa $300-475^{\circ}C$.

20 4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n -
n e t t u siitä, että alkalimetallihydroksidi on NaOH, LiOH
tai KOH.

25 5. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n -
n e t t u siitä, että alkalimetallihydroksidikatalysaattori
on tuettu kantoaineella, joka on piidioksidi, alumiinioksidi,
magnesiumoksidi, hiili tai titaanidioksidi.

30 6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä terpeenien
muuttamiseksi α -metyylimetyylistyreneeksi, t u n n e t t u
siitä, että saatetaan vähintään yksi terpeeni, joka on mono-
tai bisyklinen tydyttymätön hiilivety, jonka kaava on $C_{10}H_{16}$,
kosketukseen kantoaineella olevan alkalimetallihydroksidi-
katalysaattorin kanssa lämpötilassa $300-500^{\circ}C$ katalysaatto-
rin läpi tunnissa virranneen nestetilavuuden ja katalysaatto-
rin kokonaistilavuuden suhteen (liquid hour space velocity,
35 LHSV) ollessa 0,20-20.

7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä terpee-
nien muuttamiseksi α -metyylimetyylistyreneeksi, t u n -

n e t t u siitä, että saatetaan vähintään yksi terpeeni, joka on mono- tai bisyklinen tyydyttymätön hiilivety, jonka kaava on $C_{10}H_{16}$, kosketukseen alumiinioksidi-kantoaineella olevan KOH:n kanssa lämpötilassa $400-475^{\circ}C$ LHSV:n ollessa 0,4-10.

8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä terpeenien muuttamiseksi α -metyylimetyylistyreeneiksi, t u n n e t t u siitä, että saatetaan vähintään yksi terpeeni, joka on mono- tai bisyklinen tyydyttymätön hiilivety, jonka kaava on $C_{10}H_{16}$, kosketukseen alumiinioksidi-kantoaineella olevan KOH:n kanssa lämpötilassa $400-450^{\circ}C$ LHSV:n ollessa 0,4-10.

9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä terpeenien muuttamiseksi α -metyylimetyylistyreeneiksi, t u n n e t t u siitä, että saatetaan vähintään yksi terpeeni, joka on mono- tai bisyklinen tyydyttymätön hiilivety, jonka kaava on $C_{10}H_{16}$, kosketukseen magnesiumoksidi-kantoaineella olevan NaOH:n kanssa lämpötilassa $400-450^{\circ}C$ LHSV:n ollessa 0,4-10.

10. Menetelmä terpeenien muuttamiseksi α -metyylimetyylistyreeneiksi ja symeeneiksi, t u n n e t t u siitä, että saatetaan vähintään yksi terpeeni, joka on mono- tai bisyklinen tyydyttymätön hiilivety, jonka kaava on $C_{10}H_{16}$, kosketukseen inertillä kantoaineella, jonka pinta-ala on vähintään $10 m^2/g$, olevan alkalimetallihydroksidin, joka on NaOH tai KOH, kanssa lämpötilassa $400-475^{\circ}C$ LHSV:n ollessa 0,4-10.

Patentkrav:

1. Förfarande för omvandling av terpener till α -metylmetylstyrener, k ä n n e t e c k n a t därav, att
5 åtminstone en terpen, som är en mono- eller bicyklisk, omättad kolväte med formeln $C_{10}H_{16}$, bringas i beröring med en alkalimetallhydroxidkatalysator på ett underlag vid en temperatur av 300-500°C.

10 2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att terpenen är α -pinen, β -pinen, limonen, p-mentan (cis- eller trans-isomer), terpinolen, terpinen, mentadien eller Δ -3-karen.

15 3. Förfarande enligt patentkravet 1 för omvandling av terpener till α -metylmetylstyrener, k ä n n e t e c k n a t därav, att åtminstone en terpen, som är en mono- eller bicyklisk, omättad kolväte med formeln $C_{10}H_{16}$, bringas i beröring med en alkalimetallhydroxidkatalysator på ett underlag som har en ytarea av åtminstone $10 \text{ m}^2/\text{g}$, vid en temperatur av 300-475°C.

20 4. Förfarande enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att alkalimetallhydroxiden är NaOH, LiOH eller KOH.

25 5. Förfarande enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att alkalimetallhydroxidkatalysatorn uppbärs på ett underlag, som är kiseldioxid, aluminiumoxid, magnesiumoxid, kol eller titandioxid.

30 6. Förfarande enligt patentkravet 1 för omvandling av terpener till α -metylmetylstyrener, k ä n n e t e c k n a t därav, att åtminstone en terpen, som är en mono- eller bicyklisk, omättad kolväte med formeln $C_{10}H_{16}$, bringas i beröring med en alkalimetallhydroxidkatalysator på ett underlag, vid en temperatur av 300-500°C, varvid förhållandet mellan den genom katalysatorn per timme strömmande vätskevolymen och katalysatorns totala volym (liquid hour space velocity, LHSV) är 0,20-20.

35 7. Förfarande enligt patentkravet 1 för omvandling av terpener till α -metylmetylstyrener, k ä n n e t e c k n a t

n a t därav, att åtminstone en terpen, som är en mono- eller bicyklisk, omättad kolväte med formeln $C_{10}H_{16}$, bringas i beröring med KOH på ett aluminiumoxidunderlag vid en temperatur av 400-475°C och med ett LHSV av 0,4-10.

5 8. Förfarande enligt patentkravet 1 för omvandling av terpener till α -metylmetylstyrener, k ä n n e t e c k - n a t därav, att åtminstone en terpen, som är en mono- eller bicyklisk, omättad kolväte med formeln $C_{10}H_{16}$, bringas i beröring med KOH på ett aluminiumoxidunderlag vid en tem-
10 peratur av 400-450°C och med ett LHSV av 0,4-10.

9. Förfarande enligt patentkravet 1 för omvandling av terpener till β -metylmetylstyrener, k ä n n e t e c k - n a t därav, att åtminstone en terpen, som är en mono- eller bicyklisk, omättad kolväte med formeln $C_{10}H_{16}$, bringas
15 i beröring med NaOH på ett magnesiumoxidunderlag vid en temperatur av 400-450°C och med ett LHSV av 0,4-10.

10. Förfarande för omvandling av terpener till α -metylmetylstyrener och cymener, k ä n n e t e c k n a t därav, att åtminstone en terpen, som är en mono- eller bi-
20 cyklisk, omättad kolväte med formeln $C_{10}H_{16}$, bringas i beröring med en alkalimetallhydroxid, som är NaOH eller KOH, på ett inert underlag med en ytarea av åtminstone 10 m²/g, vid en temperatur av 400-475°C och med ett LHSV av 0,4-10.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

-