



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU**
UTLÄGGNINGSSKRIFT 77441

C
(45) 1985.03.10

(51) Kv.lk.4/Int.Cl.4 C 07 C 51/16

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus - Patentansökning	850863
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	04.03.85
(23) Alkuperä - Giltighetsdag	04.03.85
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	05.09.86
(44) Nähtäväsipanon ja kuuljulkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utskriften publicerad	30.11.88
(86) Kv. hakemus - Int. ansökan	
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus - Begärd prioritet	

- (71) Kemira Oy, Helsinki, FI; Espoon tutkimuskeskus, PL 44, 02271 Espoo, Suomi-Finland(FI)
- (72) Rainer Ekman, Turku, Christer Eckerman, Turku, Tapio Mattila, Espoo, Elias Suokas, Espoo, Suomi-Finland(FI)
- (74) Berggren Oy Ab
- (54) Menetelmä kasviaineksen muuttamiseksi kemikaaleiksi - Förfarande för omvandling av växtmaterial till kemikalier

(57) Tiivistelmä

Keksintö kohdistuu menetelmään 10-40 hiiliatomia sisältävistä suoraketjuisista hydroksihappomonomeereista muodostuvien biopolyesterien, erityisesti suberiinin ja kutiinin depolymeroimiseksi yksinkertaiseksi, orgaanisten happojen tai niiden suolojen seokseksi, joka sisältää vain muutaman pääkomponentin. Depolymerointi suoritetaan keksinnön mukaisesti hapettamalla vahvalla hapettimella tai dehydraamalla väkevällä alkalilla korotetussa lämpötilassa.

(57) Sammandrag

Uppfinningen hänför sig till ett förfarande för depolymerisering av biopolystrar, bestående av rakkedjiga hydroxysyramonomerer innehållande 10 till 40 kolatomer, som t.ex. suberin och kutin, till en enkel blandning av organiska syror och deras salter, innehållande endast ett fåtal huvudkomponenter. Depolymerisationen utföres enligt uppfinningen genom oxidering antingen med ett starkt oxidationsmedel eller dehydratiserande starkt alkali vid förhöjd temperatur.

Menetelmä kasviaineksen muuttamiseksi kemikaaleiksi

Tämä keksintö kohdistuu menetelmään kasviaineksen muuttamiseksi kemikaaleiksi ja erityisesti menetelmään 10-40 hiiliatomia sisältävistä suoraketjuisista hydroksihappomonomeereista muodostuvien kompleksisten biopolyesterien, kuten suberiinin ja kutiinin depolymeroimiseksi ja muuttamiseksi yksinkertaiseksi, orgaanisten happojen tai niiden suolojen seokseksi, joka sisältää vain muuttaman pääkomponentin.

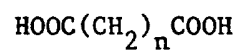
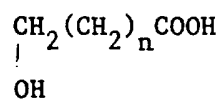
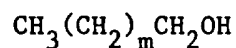
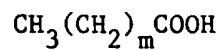
Keksinnön tarkoituksena on erityisesti aikaansaada metsäteollisuuden sivutuotteista, kuten koivun tuohesta, tammen korkista ja vastaavista suberinia ja kutiinia sisältävistä raaka-aineista arvokkaita orgaanisia happoja tai niiden suoloja pääkomponentteina sisältäviä yksinkertaisia kemikaaliseoksia, joista arvokkaat pääkomponentit ovat helposti otettavissa talteen sinänsä tunnetuilla erotusmenetelmillä.

Yksinkertaisuuden vuoksi käsitellään tässä yhteydessä lähinnä vain koivun tuohta, mutta muiden suberiinia ja kutiinia, jotka on esimerkiksi mainittu Kolattukudyn julkaisussa (Science 208 (1980) 990), sisältävien kasvinosien käsittely on tuohen käsittelyn kanssa analogista.

Kolattukudyn mukaan suberiinilla ja kutiinilla olisi seuraava rakenne ja monomeerikoostumus:

Suberiini

Päämonomeerit

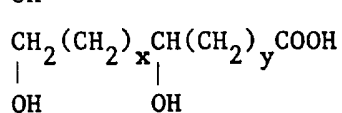
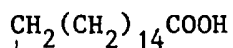
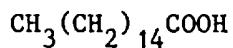


(m=18-30; n=14-20)

Kutiini

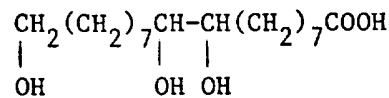
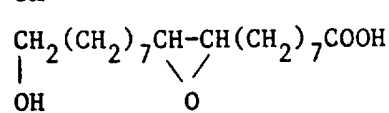
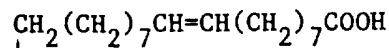
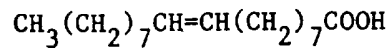
Päämonomeerit

C₁₆-Hapot

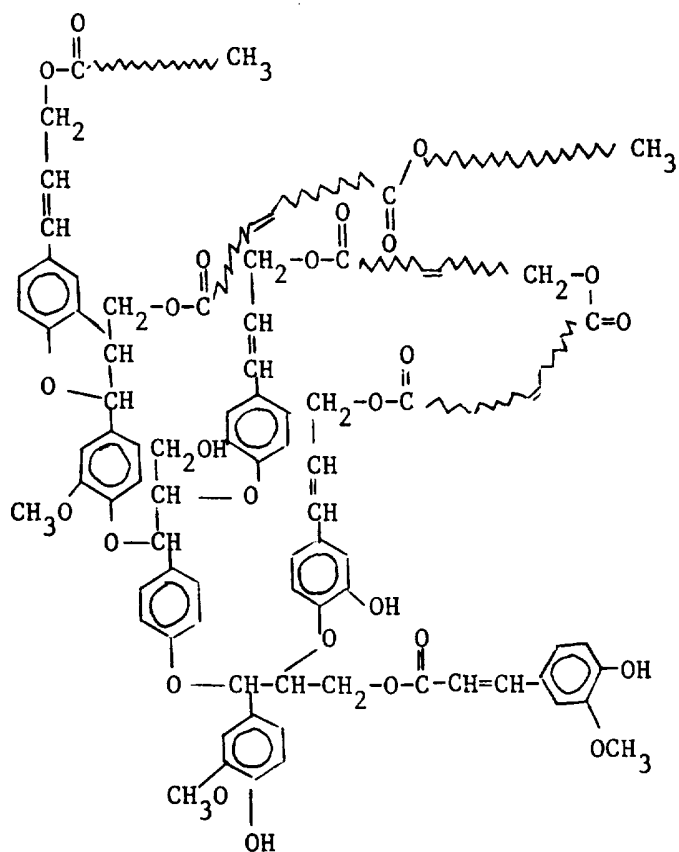


(y=8,7,6 tai 5 x+y=13)

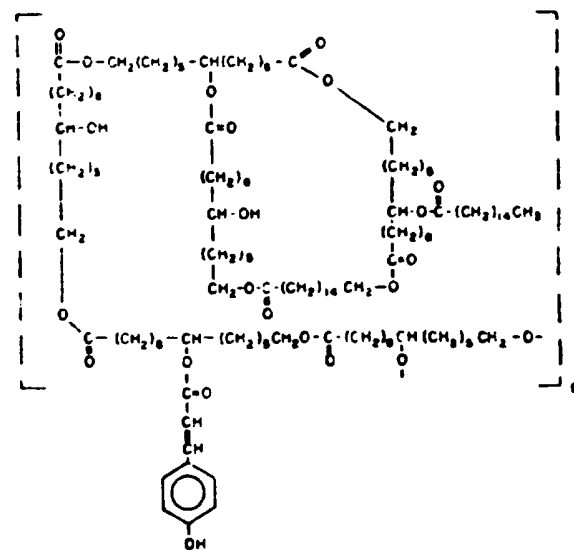
C₁₈-Hapot



Polymeeri



Polymeeri



Aikaisemmat menetelmät suberiinin hajoittamiseksi ja erottamiseksi komponenteiksi käsittävät esimerkiksi alkalihydrolyysin, emäs- ja happokatalysoidun vaihtoesteröinnin tai pelkistyksen alumiiniumlitiumhydridillä (Holloway, P. J. in Plant Cuticle, Eds. D.F. Cutter, K.L. Aheir ja C.E. Price, Linnean Society Symposium Series No. 10, Academic Press, Lontoo 1982).

Näillä menetelmillä on mahdollista tuottaa monomeerisia hydroksi- ja karboksyylihappoja tuohesta erottaen ne muista tuohen pääkomponenteista, betuliinista ja ei-alifaattisesta osasta. Saatu orgaanisten happojen seos on kuitenkin varsin kirjava ja vaikeasti komponenteiksi erotettava, joka seikka on yleensä luonnosta peräisin olevien kemikaalien suurimpia haittatekijöitä niiden taloudellisen käyttökelpoisuuden kannalta. Tästä on hyvänä esimerkkinä yritykset ligniinin hyödyntämiseksi hajoittamalla se yksinkertaisiksi komponenteiksi.

Nyt on kuitenkin yllättäen havaittu, että tuohen suberiini voidaan uutena teollisena raaka-aineena hajoittaa oleellisesti yksinkertaisemmaksi muutaman komponentin seokseksi joka on helposti erotettavissa hyödynnettäviksi fraktioiksi.

Keksinnön pääasialliset tunnusmerkit ilmenevät oheisista patenttivaatimuksista.

Keksinnön mukaisesti biopolyesteriraaka-aineseos hapetetaan joko vahvalla hapettimella tai dehydraavalla hapetuksella väkevällä alkalilla korkeassa lämpötilassa joko suoraan tai sitten raaka-aine saatetaan ensin alttiiksi happamalle tai emäksiselle hydrolyysille polaarissa orgaanisessa liuottimessa ja/tai vedessä, minkä jälkeen hapetus suoritetaan näin saadulle kiintoaineesta erotetulle monomeeriseokselle.

Dehydraava hapetus voidaan suorittaa natrium- tai kaliumhydroksidilla tai niiden seoksella niin korkeassa lämpötilassa, että alkali on sulassa olotilassa, edullisesti 200-400^oC:ssa, esimerkiksi 280-350^oC:ssa, tai väkevässä alkaliliuoksessa, jolloin lämpötilan nosto riittävän korkealle voi edellyttää ylipaineen käyttöä veden haihtumisen estämiseksi.

Kun suberiinia käsitellään ensin alkalilla tai hapolla vedessä, alemmassa alkoholissa tai niiden seoksessa, saadaan hydroksi- ja dikarboksyylihappojen tai niiden alemman alkoholin esterien monimutkainen seos ja sitten edelleen yksinkertainen karboksyylihappojen seos hapettamalla keksinnön mukaisesti vahvoilla happeittimilla, kuten kaliumpermanganaatilla, typpihapolla, rutenium-tetroksidilla, otsonilla, kromihapolla, jne., tai dehydraavalla hapetuksella väkevässä alkalissa korkeassa lämpötilassa. Keksinnön mukaisella menetelmällä saatu seos on, kuten myöhemmin tullaan osoittamaan, yksinkertainen koostumukseltaan ja käyttökelpoinen eräiden mono- ja dikarboksyylihappojen valmistamiseen. Seuraavassa kuvataan keksinnön mukaista menetelmää yksityiskohtaisemmin.

Koivun kuorta muodostuu suuria määriä eri teollisuuden aloilla, joissa koivua käytetään erilaisten jalostusprosessien raaka-aineena. Näitä teollisuuden aloja ovat sellu-, saha-, lastulevy-, vaneri- ja huonekaluteollisuus, joissa usein koivun kuorta kerääntyy suuria määriä kaatopaikoille. Vastaavasti muodostuu tammikuorta tammaa käyttävässä teollisuudessa sekä jätteenä korkkitammen korkin jalostuksessa.

Koivun kuoren ulkokerroksen, tuohen, pääkomponentit ovat biopolyesteri(suberiini), triterpeenialkoholit sekä mm. fenolisia komponentteja sisältävä etupäässä polymeeristen yhdisteiden seos.

Suberiini ja triterpeenialkoholit yhdessä muodostavat noin 60 paino-% koivun ulkokuoresta, tuohesta. Triterpeenialkoholit voidaan poistaa tuohesta orgaanisella liuottimella uuttamalla. Koska suberiini on käytännössä liukenematon orgaanisiin liuottimiin, voidaan se rikastaa kiinteään uuttojäännökseen. Suberiinin määrä nousee näin noin 50 paino-%:iin uutetusta tuohesta. Suberiinin, kuten yllä, on todettu olevan polyesteri, joka koostuu polymeroituneista suoraketjuisista, parillisista $C_{16} - C_{24}$ ω -hydroksirasvahapoista, joissa eräissä on lisäksi epoksi- tai hydroksyyli-ryhmiä hiiliketjun keskellä sekä ω -dikarboksyylihapoista. 9,10-Epoksi-18-hydroksioktadekaanihappo on suurin monomeerikomponentti, jota on noin 30 -43 % monomeerikoostumuksesta.

Suberiini voidaan hydrolysoida monomeerisiksi komponenteikseen sekä hapoilla että emäksillä vesiliuoksessa ja polaarisisä orgaanisissa liuottimissa. Hydrolyysin selektiivisyyttä voidaan muuttaa hapon tai emäksen väkevyyttä, reaktio-olosuhteita ja liuotinta muuttamalla kulloinkin halutun lopputuloksen saamiseksi.

Suberiinin täydellinen hydrolyysi 0,5 M alkalihydroksidilla alemman alkoholin 95 %-liuoksessa antaa noin 500 g monomeereja kilosta uutetua tuohtia. Saadun monomeeriseoksen koostumus ilmenee taulukosta 1. Kuten taulukosta voidaan huomata, ovat 9,10-epoksi-18-hydroksioktadekaanihappo ja 22-hydroksidokosaanihappo seoksen suurimpia komponentteja.

Vastaava tulos saavutetaan happamalla hydrolyysillä alemman alkoholin liuoksessa sillä erotuksella, että tuotteet ovat alemman alkoholin estereinä ja 9,10-epoksiryhmä on reagoanut tuottaen 9(10)-metoksi-10(9)-hydroksi- ja 9,10-dihydroksijohdannaisia sekä epoksiryhmän toisiintumistuotteita. Edellä kuvatut hydrolyysit voidaan suorittaa vastaavin tuloksin myös uuttamattomalle tuohelle.

Edellä kuvatuilla hydrolyysimenetelmillä saatua monomeeriseosta, uutettua tai uuttamatonta tuohtia voidaan käsitellä edelleen siten, että sen sisältämät päätehydroksyyli-ryhmät muuttuvat karboksyyli-happoryhmiksi ja hiiliketjussa olevien em. funktionaalisten ryhmien hapettumisen ja hiiliketjun katkeamisen kautta muodostuu dikarboksyylihappoja. Kysymykseen tulevat käsittelymenetelmät voidaan valita hapetuksista erilaisilla vahvoilla hapettimilla, kuten kaliumpermanganaatti, typpihappo, ruteniumtetroksidi, otsoni tai kromihappo tai hapettamalla dehydraten väkevässä alkalissa korkeassa lämpötilassa (alkalisulatus). Kemiallisesti näissä käsittelymenetelmissä tapahtuu alkoholien hapettuminen karboksyyli-hapoiksi.

Mainitut menetelmät tuottavat kompleksisesta suberiinimonomeeriseoksesta menetelmästä riippuen, joko vain suoraketjuisia tyydytettyjä dikarboksyylihappoja (taulukko 4) tai jos hapettimena on alkalimekanismista johtuen sivutuotteena myös lyhytketjuisia monohappoja (taulukko 3). Kuten taulukoista 3 ja 4 huomataan, on

seos huomattavasti yksinkertaistunut ja rikastunut tiettyjen happojen suhteen ja seos on saatu sellaiseksi, että edelleenjalostus on tavanomaisin keinoin toteutettavissa.

Keksinnön mukaisella menetelmällä saatu happoseos voidaan tunnetuilla menetelmillä jakaa komponenteikseen, esimerkiksi kiteyttämällä orgaanisista liuottimista tai neste-nesteuutolla. Lyhytketjuiset rasvahapot voidaan myös tislata dikarboksyylihappojen seoksesta alipaineessa ja tämän jälkeen erottaa dikarboksyylihapot esimerkiksi ketjunpituuden mukaan jakokiteytyksellä tai alipainetislauksella kahteen jakeeseen, nonaanidihappoon (atselaiinihappo) ja heksadekaanidokosaanidihappojen seokseen, jotka jo sellaisenaan ovat teknisesti hyödynnettävissä erilaisten johdannaisien valmistuksessa.

Keksintöä selostetaan vielä lähemmin esimerkkien avulla.

Esimerkki 1 (tunnettua tekniikkaa)

Uutettua, jauhettua koivun tuohta, 10 g, punnittiin 500 ml kolviin, joka oli varustettu pystyjäähdyttäjällä ja magneettisekoittajalla. Kolviin lisättiin 250 ml 90 %:sen etanolin 0,5 M natriumhydroksidiliuosta ja seosta refluksoititiin 1 h. Tämän jälkeen sakka suodatettiin ja pestiin etanolilla kuumana ja suberiinin monomeerit analysoitiin liuoksesta hapotuksen ja eetteriuuton jälkeen metyyliesterien silyylieetterijohdannaisina kaasukromatografisesti. Monomeerisaanto on yli 90 % kuivasta suberiinista laskettuna. Saadun tuotteen koostumus on esitetty taulukossa 1 ja sen jatkokäsittely tapahtui esimerkin 4 mukaisesti keksinnön mukaisella tavalla.

Esimerkki 2 (tunnettua tekniikkaa)

Hydrolyysi toistettiin kuten edellisessä esimerkissä paitsi, että etanolin sijasta käytettiin vettä ja reaktioaika oli 3 h. Monomeerisaanto oli yli 95 % kuivasta suberiinista laskettuna. Saadun hydrolysaatin suberiinimonomeerikoostumus on esitetty taulukossa 1.

Esimerkki 3

Uutettua koivun tuohta (2 g) punnittiin 250 ml kolviin, joka oli varustettu pystyjäähdyttäjällä ja magneettisekoittajalla. Kolviin lisättiin 90 ml metanolia ja 10 ml 96 % H_2SO_4 ja seosta refluksoitettiin 3 h. Suberiinin monomeerien metyyliesterit analysoitiin silyloinnin jälkeen kaasukromatografisesti. Monomeerien metyyliesterien saanto oli noin 90 %. Saadun tuotteen koostumus on esitetty taulukossa 2.

Esimerkki 4

Esimerkistä 1 saatuun monomeerien suolaseokseen (0,5 g) lisättiin 3 g kaliumhydroksidia liuotettuna 2 ml vettä. Seosta kuumennettiin nikkeliupokkaassa tinahauteessa 330°C lämpötilassa sekoittaen 15 min ajan. Saadut karboksyylihapot analysoitiin metyyliestereinä kaasukromatografisesti. Reaktion saanto vapaista monomeereista laskettuna oli 90 %. Saadun tuotteen koostumus on esitetty taulukossa 3. Suuremmassa panoskoossa voi työskennellä huomattavasti pienemmällä, lähes ekvivalenttisilla alkalien määrillä.

Esimerkki 5

Hienoksi jauhettuun korkkijauheeseen (0,5 g) lisättiin 3 g kaliumhydroksidia liuotettuna 2 ml vettä. Seosta kuumennettiin nikkeliupokkaassa tinahauteessa 330°C lämpötilassa 15 min ajan. Saadut karboksyylihapot analysoitiin metyloinnin jälkeen kaasukromatografisesti. Reaktion saanto korkin suberiinista laskettuna oli noin 90 %. Saadun karboksyylihapposeoksen koostumus on esitetty taulukossa 3. Suuremmassa panoskoossa voi työskennellä huomattavasti pienemmällä, lähes ekvivalenttisilla alkalien määrillä.

Esimerkki 6

Esimerkissä 1 saatuun suberiinimonomeerin suolaseokseen (0,5 g) lisättiin 3 ml 1 N natriumhydroksidiliuosta ja liuosta refluksoitiin 16 h. Tämän jälkeen lisättiin 15 ml kaliumpermanganaatin

0,5 M vesiliuosta ja seosta kuumennettiin 50°C 0,5 h ajan. Seos tehtiin happamaksi 3 N rikkihapolla ja uutettiin 5 kertaa eetterillä ja analysoitiin, kuten esimerkissä 5. Saadun karboksyylihapposeoksen koostumus on esitetty taulukossa 4.

Taulukot

Taulukko 1. Tuohen suberiinin alkalihydrolyysissä saatujen tuotteiden koostumus.

Karboksyylihapo	% -osuus seoksessa esimerkki	
	1	2
Oktadek-9-eenidihappo	4,7	4,2
18-hydroksioktadek-9-eenihappo	12,2	11,7
9,10-epoksi-18-hydroksioktadekaanihappo	39,2	19,8
9,10,18-trihydroksioktadekaanihappo	8,4	28,8
Dokosaanidihappo	8,2	8,1
22-hydroksidokosaanihappo	13,9	13,3
Muita (C ₁₆ -C ₂₄)	13,4	14,1
	100,0	100,0

Taulukko 2. Tuohen suberiinista happamalla metanolyysillä saadun tuotteen koostumus.

Karboksyylihappoesteri	%-osuus seoksessa
Metyylioktadek-9-eenidioaatti	4,6
Metyyli-18-hydroksioktadek-9-enoaatti	11,2
Metyyli-9(10)-metoksi-10(9),18-dihydroksi- oktadekanaoaatti	29,8
Metyyli-9,10,18-trihydroksioktadekanaoaatti	13,8
Metyylidokosaanidioaatti	8,0
Metyyli-22-hydroksidokosanoaatti	11,9
Muita C ₁₆ - C ₂₄ metyyliestereitä	<u>20,7</u> 100,0

Taulukko 3. Tuohen suberiinimonomeereista ja korkin suberiinista
alkalisulatuksella saatujen tuotteiden koostumukset.

Karboksyylihappo	esimerkki	
	4	5
Oktaanihappo	13,5	5,5
Nonaanidihappo	24,4	16,9
Dekaanidihappo	2,3	2,0
Heksadekaanidihappo	15,0	17,0
Oktadekaanidihappo	3,2	2,1
Eikosaanidihappo	3,6	2,6
Dokosaanidihappo	20,8	24,1
Muut	<u>17,2</u> 100,0	<u>29,8</u> 100,0

Taulukko 4. Tuohisuberiinin monomeereista KMnO_4 -hapetuksella saadun tuotteen koostumus.

Karboksyylihappo	%-osuus seoksesta
Heptaanidihappo	9,3
Oktaanidihappo	46,2
Nonaanidihappo	15,7
Muut	24,9
	<u>100,0</u>

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä 10-40 hiiliatomia sisältävistä suoraketjuisista hydroksihappomonomeereista muodostuvien biopolyesterien, kuten suberiinin ja kutiinin depolymeroimiseksi ja käsittelymiseksi yksinkertaiseksi, orgaanisten happojen tai niiden suolojen seokseksi, joka sisältää vain muutaman pääkomponentin, **tunnettu** siitä, että suoritetaan depolymeroiva ja hapettava käsittely käyttäen vahvaa hapetinta tai dehydraten väkevällä alkalilla vähintään 200 °C:ssa.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että dehydraava hapetus suoritetaan natrium- ja/tai kaliumhydroksidilla 200-400 °C:ssa, edullisesti 280-350 °C:ssa, esimerkiksi noin 330 °C:ssa.
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että hapetus suoritetaan kaliumpermanganaatin tai kromihapon liuoksessa, tarvittaessa korotetussa lämpötilassa, esimerkiksi noin 50 °C:ssa.
4. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että biopolyesterilähteenä käytetään hienonnettua koivun tuohtia ja/tai tammen korkkia.
5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että biopolyesterilähteenä käytetään orgaanisella liuottimella tai niiden seoksella uutettua tuohtia ja/tai korkkia.
6. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että depolymerointi käsittää hapetusta edeltävän biopolyesterin hydrolyysin happamassa tai emäksisessä polaarissa orgaanisessa liuottimessa ja/ tai vedessä ja saatujen monomeerien erottamisen muusta aineesta.

Patentkrav

1. Förfarande för depolymerisering och bearbetning av biopolyestrar, innefattande rakkedjiga hydroxysyramonomerer innehållande 10-40 kolatomer, som t.ex. suberin och kutin, till en enkel blandning av organiska syror och salter därav, innehållande endast ett fåtal huvudkomponenter, **kännetecknat** av att en depolymeriserande och oxiderande behandling utförs med användning av ett starkt oxideringsmedel eller dehydratisering med en stark alkali vid minst 200 °C.
2. Förfarande enligt patentkravet 1, **kännetecknat** av att den dehydratiserande oxidationen utföres med natrium- och/eller kaliumhydroxid vid 200-400 °C, företrädesvis vid 280-350 °C, t.ex. vid omkring 330 °C.
3. Förfarande enligt patentkravet 1, **kännetecknat** av att oxidationen utföres i en lösning av kaliumpermanganat eller kromsyra, om nödvändigt vid förhöjd temperatur, t.ex. vid omkring 50 °C.
4. Förfarande enligt ett eller flera av föregående patentkrav, **kännetecknat** av att finfördelad björkbark och/eller ekkork användes såsom biopolyesterråvara.
5. Förfarande enligt patentkravet 4, **kännetecknat** av att björkbark och/eller kork, som extraherats med ett organiskt lösningsmedel eller blandning därav, användes såsom en biopolyesterråvara.
6. Förfarande enligt ett eller flera av föregående patentkrav, **kännetecknat** av att depolymerisationen omfattar hydrolysen av biopolyestern i ett surt eller alkaliskt, polärt, organiskt lösningsmedel och/eller vatten och separeringen av de erhållna monomererna från resterande andel av ämnet.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Chem. Ind. vol. 81 (nro 17) p. 608-9.
Chemical Abstracts vol. 98, 107059.