



SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) KUULUTUSJULKAISU UTLÄGGNINGSSKRIFT 71925

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) Nähtäväksiapanon 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 terpener

(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 terpener till α -metyl-metylstyrener och cymener, varvid åtminstone ett terpen, vilket valts bland mono- och bi-cykliska, omättade kol-väten med formeln $C_{10}H_{16}$, kontaktas med alkali-metallhydroxidkatalysator på ett underlag vid en temperatur av 300-500 °C.

Menetelmä terpeenien muuttamiseksi

Tämä keksintö koskee menetelmää terpeenien taloudelliseksi muuttamiseksi α -metyylimetyylistyreeneiksi ja symeeneiksi 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, hiilivetyraaka-aineena. Tämän keksinnön mukaisessa menetelmässä terpeenit muutetaan α -metyylimetyylistyreeneiksi (tästä edes DMS) saattamalla vähintään yksi terpeeni, joka on mono- tai bisyklinen tyydyttämätön hiilivety, jonka kaava on $C_{10}H_{16}$, kosketukseen kantoaineella olevan alkalimetallihydrosidikatalysaattorin kanssa lämpötilassa $300-500^{\circ}C$.

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

Tärpätin koostumus määräytyy puulajin mukaan. Tärpätin kromatogrammi toimii hyvänä "sormenjälkenä" eri puulajien tunnistamiseksi.

Vaikka tärpätistä on tunnistettu yli kolmekymmentä yhdistettä, vain muutamilla niistä on kaupallista merkitystä, so. ne voidaan erottaa hyvin puhtaina myöhempää käyttöä varten. α -pineeniä, β -pineeniä, β -fellandreenia ja dipenteeniä on useimpien puulajien balsami- tai sulfaattitärpäteissä 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 lukuisia reaktioita, joihin kuuluvat hydrautuminen, isomeroituminen, polymeroituminen, hapettuminen, halogenoituminen, esteröityminen ja dehydrautuminen.

On tehty ja tehdään tänäkin päivänä tutkimuksia, jotka koskevat suurten kemikaalimäärien tuottamista ei-maaöljypohjaisista tähteistä. Puut, erityisesti havupuut, muodostavat uudistuvan lähteen, joka voidaan jauhaa lastuiksi, joista uutetaan hartseja ja terpeenejä. Terpeenit ovat siten uudistuva lähde, jota voidaan käyttää korvaamaan nykyinen maaöljypohjainen useimpien teollisuuden hiilivetyjen lähde. Tärpätti tai terpeeniseos eivät kuitenkaan itsessään muodosta kaupallisesti merkittävää hiilivetylähdettä. Siksi prosessi, jolla on helppo muuttaa terpeenit tai tärpätti-raaka-aine arvokkaaksi tai kaupallisesti paremmaksi yhdisteeksi, on hyvin toivottava.

Viime aikoina on lukuisissa julkaisuissa kuvattu tärpätin muuttamista erilaisiksi kemiallisiksi yhdisteiksi lukuisia reaktio-olosuhteita ja katalysaattoreita käyttäen. Tarkemmin ilmaistuna Mizrahi ja Nigam [J. Chromatog. 25 (1966) 230 - 241] kuvaavat seitsemän monoterpeenin dehydrausta para-symeeniksi katalyyttista dehydrausta käyttäen kaasukromatografissa tapahtuvassa reaktiossa hyvin pienessä mittakaavassa. Mizrahi ja Nigam käyttivät alumiinioksidilla olevaa platinaa p-symeenin valmistamiseksi hiilivedyistä.

On kuvattu myös kaasufaasissa tapahtuvaa pineenin dehydrausta p-symeeniksi hiilellä olevaa platinaa käyttäen [J. Chem. Soc. (1940) 1139 - 1147]. Lisäksi on erilaisia terpeenejä, joihin kuuluu limoneeni, dehydrattu p-symeeniksi rikkiä käyttäen. Katso Pinder, A. R. "The Chemistry of Terpenes", Wiley 1960, 43. Substituoitua α -metyyli-reeniä on myös valmistettu dehydraamalla vastaavaa alkoholia hapolla-katalysoiden [Chemical Week, heinäkuu 30 (1980) 25].

Missään aiemmassa julkaisussa ei kuitenkaan kuvata tai ehdoteta menetelmää terpeenien muuttamiseksi DMS:ksi saattamalla vähintään yksi terpeeni, joka on mono- tai bisyklinen tyydyttymätön hiilivety, jolla on kaava $C_{10}H_{16}$, kosketukseen kantoaineella olevan alkalimetallihydroksidikatalysaattorin kanssa lämpötilassa 300-500°C katalysaattorin läpi tunnissa virranneen nestetilavuuden ja katalysaat-

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

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

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
 10 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,
 15 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, fenyylimididihappojen ja ftaalihappojen korvaavia monomeereja, var-
 25 ten.

Esimerkkejä alkalimetallihydroksidikatalyssaattoreista, 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 alkalimetallihydroksidikatalyssaattoria. Alkalimetallihydroksidin tukeminen kantoaineella
 35 on tarpeellista, sillä siten saadaan aikaan katalyssaattorin 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 laskettuna). 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 $200-400^\circ\text{C}$. Kuivauksen jälkeen kantoaineen annetaan jäähtyä noin 100°C :een ja sitten lisätään vastaava määrä alkalimetallihydroksidia

astiassa, jossa on mekaaninen sekoitus, suojavaasua käyttäen. Käytetyssä lämpötilassa metallihydroksidi jakautuu tasaisesti kantoaineelle. Lisäksi voidaan alkalimetallihydroksidia dispergoida kantoaineelle vesiliuoksena. Haluttaessa voidaan katalysaattori käsitellä lisäksi korkeissa lämpötiloissa käsittelyn 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 käyttämisestä 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 reaktiosynteemin 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 hiilihapojää-asetoni-hauteessa ennen kaasukromatografista ja NMR-analyysiä. Tärpätin ja DMS:n herkkyydet 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-symeenit
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 kuiv- vattu 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 kuiv- vattu 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 kuivat- tu 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 katalysaattorit ja menetelmä muuttavat helposti p-symeenin DMS:ksi. Ajot 3 ja 4 edustavat edullisinta katalysaattoria, katalysaattorin valmistustapaa ja edullisimpia reaktio-olosuhteita.

Esimerkki 3

Vertailuesimerkki

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

Taulukko III

<u>Vertailutiedot</u>		<u>Vertailutiedot</u>			<u>Symeenin</u>		<u>DMS:n muodostumisen</u>	
<u>Ajo n:o</u>	<u>Katalyysaattori</u>	<u>Syöttö</u>	<u>Reaktio- lämpötila</u>	<u>LHSV</u>	<u>konversio (%)</u>	<u>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	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>
α -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	-
α -fellandreeni	4,6	1,8	0,6
α -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
α ,p-dimetyylistyreeni	0,5	0,1	1,5
tuntematon	0,2	-	-
kamferi	0,8	-	-
alkoholit	2,5	-	0,7
Kaikkiaan	99,9	100,0	99,4
	=====	=====	=====

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.

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

Taulukko IV

<u>Ajo n:o</u>	<u>Katalyysaattori ja paine reaktio- torissa</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 limoneeni katalyysaattori, (teknilli- paine reaktio- rissa 50 mmHg alle norm.paineen	450°C	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 limoneeni katalyysaattori	450°C	450°C	0,48	59	-	-	34	-

Taulukko IV (jatkuu)

<u>Ajo n:o</u>	<u>Katalyysaattori ja paine reaktoris- torissa</u>	<u>Syöttö</u>	<u>Reaktio- lämpötila</u>	<u>LHSV</u>			<u>Saanto (%)</u>		
							<u>p-symeeni</u>	<u>o-symeeni</u>	<u>DMS 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, kuivattu 400°C:ssa N ₂ :ssa	limoneeni	450°C	0,48	90	-	5	-	-
11)	10% KOH/Al ₂ O ₃ 4 m ² /g, kuivattu 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, kuivattu 400°C:ssa N ₂ :ssa	limoneeni	450°C	0,48	91	-	5	-	-
13)	20% KOH/Al ₂ O ₃ 234 m ² /g, kuivattu 400°C:ssa N ₂ :ssa	limoneeni	450°C	0,48	83	-	13	-	-
14)	10% KOH/MgO 17 m ² /g, kuivattu 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	12
16)	Ajon 3 mukainen katalyysaattori	S-3	300°C	0,48	54	-	1	33	33

71925

Taulukko IV (jatkuu)

<u>Ajo n:o</u>	<u>Katalysaattori ja paine reaktori- torissa</u>	<u>Syöttö</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>
17)	Ajon 3 mukainen katalysaattori	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-fenyyl-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 katalyysaattoreita, 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-
metyylistyreneiksi, 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°C.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n -
10 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.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä terpeenien
muuttamiseksi α -metyylimetyylistyreneiksi, t u n n e t t u
15 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 m²/g, olevan alkalimetallihydroksidikatalysaattorin kans-
sa lämpötilassa 300-475°C.

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

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

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä terpeenien
muuttamiseksi α -metyylimetyylistyreneiksi, t u n n e t t u
sistä, että saatetaan vähintään yksi terpeeni, joka on mono-
30 tai bisyklinen tydyttymätön hiilivety, jonka kaava on $C_{10}H_{16}$,
kosketukseen kantoaineella olevan alkalimetallihydroksidi-
katalysaattorin kanssa lämpötilassa 300-500°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 -metyylimetyylistyreneiksi, 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 $\propto$ -metyylimetyylistyreneiksi, 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 $\propto$ -metyylimetyylistyreneiksi, 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 $\propto$ -metyylimetyylistyreneiksi 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.

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.

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 m²/g, vid en temperatur av 300-475°C.

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.

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.

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.

7. 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 terpenen är α -pinen, β -pinen, limonen, p-mentan (cis- eller trans-isomer), terpinolen, terpinen, mentadien eller Δ -3-karen.

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 -metylmetylstyrenener, 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 α -metylmetylstyrenener, 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 -metylmetylstyrenener 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

-