



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

252 941

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 04 05 86
(21) PV 3205-86.J

(51) Int. Cl. ⁴

C 07 C 49/04

(40) Zveřejněno 12 02 87
(45) Vydáno 1.6.1989

(75)
Autor vynálezu

ŠNAJDR PETR,
SEKYROVÁ OLGA,
SUDOROVÁ HANA, ÚSTÍ NAD LABEM

(54)

Způsob přípravy velmi čistého
4-methyl-2-pentanonu

Řešení se týká přípravy velmi čistého 4-methyl-2-pentanonu pro extrakci v analytické chemii, zvláště ve fotometrii, rektifikaci v koloně s alespon 15-ti teoretickými patry. Po dosažení teploty varu 4-methyl-2-pentanonu se oddělí přední frakce v množství 3 až 12 % vsádky a destilační zbytek činí aspon 5 % vsádky. Poměr zpětného toku při odběru přední frakce musí být alespon 12, při odběru produktu nejméně 6.

Vynález se týká způsobu přípravy velmi čistého 4-methyl-2-pentanonu rektifikací čistého nebo technického 4-methyl-2-pentanonu.

Při některých analytických stanoveních anorganických iontů se komplexy obsahující stanovovaný iont extrahují z vodné fáze organickými kyslíkatými látkami, jako jsou alkoholy nebo ketony. Oblíbeným extrakčním činidlem je 4-methyl-2-pentanon (methylisobutylketon, dále MIBK), používaný například při stanovení fosforu za přítomnosti wolframu podle Pakaluse (P. Pakalus, Anal. Chim. Acta 50, 103(1970).). Použije-li se k extrakci čistý MIBK, je nutné sestřít kalibrační křivku vždy současně s prováděním analýzy, neboť extrakční účinnost čistého MIBK se mění s časem. Důvodem je přítomnost malých množství vody a celé řady dalších látek (acetonu, isopropanolu, methylethylketonu, 2-butanolu, 2-methylpropanalu, 4-methyl-2-pentanolu, mesityloxiidu, 4-methyl-4-penten-2-onu, sek. dibutyléteru a dalších) v komerčním čistém MIBK. K extrakci se proto používá p.a. chemikálie, připravované rektifikací MIBK, při níž se nejprve oddělí azeotrop voda-MIBK, resp. voda-MIBK-isibutanol a potom se, po dosažení teploty 116,8°C, odebírá MIBK. Získá se sice vysoce čistý produkt (např. MIBK p.a. firmy Lachema má podle naší analýzy čistotu 99,58 %), avšak stále obsahující ve stopách řadu výše uvedených látek, zapříčiňujících proměnlivost extrakční účinnosti MIBK s časem.

Výše uvedenou nevýhodu odstraňuje způsob přípravy velmi čistého 4-methyl-2-pentanonu rektifikací čistého nebo technického 4-methyl-2-pentanonu podle tohoto vynálezu. Tento způsob spočívá v tom, že se v rektifikačním systému s nejméně 15-ti teoretickými patry po dosažení teploty varu 4-methyl-2-pentanonu s přesností $\pm 2,0^\circ\text{K}$ oddělí nejprve 3 až 12 % z výchozí hmotnosti vsádky 4-methyl-2-pentanonu při poměru zpětného toku 12 až 20, potom se odebírá frakce velmi čistého 4-methyl-2-pentanonu při poměru zpětného toku 6 až 13 a její odběr se ukončí, když hmotnost destilačního zbytku činí nejméně 5 %, s výhodou 10 až 15 % hmotnosti vsádky 4-methyl-2-pentanonu. Organická fáze z přední frakce a destilační zbytek mohou být použity pro technické účely, je však výhodné, když se přidají k další vsádce 4-methyl-2-pentanonu. Při tom se s výhodou postupuje tak, že se destilační zbytek před přidáním k další vsádce vypere s 4 až 10 % vodným roztokem hydroxidu sodného a potom vodou do neutrální reakce. Výhodou postupu podle vynálezu je vysoká čistota produktu, který jeví mimořádnou stabilitu extrakční účinnosti. Takové čistoty produktu lze sice dosáhnout také běžně užívaným postupem rektifikace, avšak pouze za cenu extrémě vysokých nákladů, neboť je třeba pracovat v koloně s několikanásobně větším počtem teoretických pater než při postupu podle vynálezu a s velmi vysokým poměrem zpětného toku.

K rektifikaci je nejvhodnější čistý MIBK, lze však použít i technickou chemikálii. V druhém případě je vhodné před rektifikací vyprat chemikálii se zředěným roztokem hydroxidu sodného, popřípadě kyseliny chlorovodíkové. Použití p.a. ketonu je sice možné, avšak zbytečné.

Příklad 1

252 941

V laboratorní destilační koloně o průměru 40 mm a délce 1800 mm, plněné Raschigovými kroužky 4,5 x 5mm se rektifikují 2 l čistého MIBK(firmy Loba Fein Chemie). Po dosažení teploty 115°C v hlavě kolony se při poměru zpětného toku $R=18$ oddělí 180 ml a potom se při $R=12$ odebírá frakce velmi čistého MIBK. Její odběr se ukončí, když objem kapaliny ve vařáku kolony poklesne na 200 ml. Získá se 1,57 l velmi čistého MIBK. Analýzou na plynovém chromatografu Chrom 5 se zjistí, že vedle MIBK obsahuje pouze 0,26 % sekundárního dibutyléteru a 0,04 % 4-methyl-4-penten-2-onu. Při postupu běžnou rektifikací se srovnatelný produkt připraví na koloně s 40-ti teoretickými patry, zatím co při postupu podle vynálezu má kolona pouze 15 teoretických pater.

Příklad 2

V laboratorní koloně o průměru 30 mm a výšce 1200 mm, plněné porcelánovými sedélky 4 x 4 mm se rektifikují 2 l čistého MIBK. Po dosažení teploty 115,5°C v hlavě kolony se při poměru zpětného toku $R=15$ oddělí 70 ml a potom při poměru zpětného toku $R=7$ se odebírá frakce velmi čistého MIBK. Její odběr se ukončí, když objem kapaliny ve vařáku kolony poklesne na 120 ml. Získá se 1,78 l velmi čistého MIBK s obsahem 0,17 % sek. dibutyléteru a 0,04 % 4-methyl-4-penten-2-onu.

Extrakční účinnost produktu je velmi stabilní, jak plyne z porovnání v následující tabulce, kde jsou tabelovány absorbance MIBK po extrakci molybdatovanadátosforečnanového komplexu při stanovení fosforu podle Pakaluse v závislosti na čase pro obsah fosforu ve vzorku 50 ug. t značí čas od počátku pokusu, v němž bylo měření provedeno, A je označení pro čistý MIBK firmy Loba Fein Chemie, B značí MIBK p.a. firmy Lachema a C značí keton připravený postupem podle vynálezu.

t/dny	0	1	4	10
A	0,222	0,173		
B	0,210		0,199	0,195
C	0,202		0,196	0,200

Příklad 3

252 941

V laboratorní destilační koloně o průměru 24 mm a délce 600 mm, plněné kanthalovými spirálkami 2 x 2 mm se rektifikuje 200 ml čistého MIBK(firmy Loba Fein Chemie). Po dosažení teploty 115,5°C v hlavě kolony se při poměru zpětného toku $R=20$ oddělí 24 ml a potom se při poměru zpětného toku $R=12$ odebírá frakce velmi čistého MIBK, jejíž odběr se ukončí, když objem kapaliny ve vařáku kolony poklesne na 30 ml. Získá se 135 ml velmi čistého MIBK, v němž byly plynovou chromatografií nalezeny pouze stopy sek. dibutyléteru a 4-methyl-4-penten-2-onu. Destilační zbytek se dvakrát vypere vždy s 2 ml 2M vodného roztoku hydroxidu sodného a třikrát s 5 ml dionizované vody. Z přední frakce se oddělí vodná fáze(necelých 0,5ml) a organická fáze se spolu s vypraným destilačním zbytkem přidá k další vsádce.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

252 941

1. Způsob přípravy velmi čistého 4-methyl-2-pentanonu rektifikační čistého nebo technického 4-methyl-2-pentanonu, vyznačený tím, že se v rektifikačním systému s nejméně 15-ti teoretickými patry po dosažení teploty varu 4-methyl-2-pentanonu v hlavě systému s přesností $\pm 2,0$ K oddělí nejprve 3 až 12 % z výchozí hmotnosti vsádky 4-methyl-2-pentanonu při poměru zpětného toku 12 až 20, potom se odebírá frakce velmi čistého 4-methyl-2-pentanonu při poměru zpětného toku 6 až 13 a její odběr se ukončí, když hmotnost destilačního zbytku činí nejméně 5 %, s výhodou 7 až 10 %, hmotnosti vsádky 4-methyl-2-pentanonu.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se organická fáze z přední frakce a destilační zbytek přidají k další vsádce 4-methyl-2-pentanonu.
3. Způsob podle bodu 2, vyznačený tím, že se destilační zbytek před přidáním k další vsádce vypere s 4 až 10 % vodným roztokem hydroxidu sodného a potom vodou do neutrální reakce.