

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

265 079

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 49/17

(21) PV 1680-87.K
(22) Přihlášeno 12 03 87

(40) Zveřejněno 12 01 89
(45) Vydáno 15 01 90

(75)
Autor vynálezu

ZBÍROVSKÝ MIROSLAV doc. ing. CSc.,
ČERVENÝ LIBOR ing. CSc.,
MARHOUL ANTONÍN, PRAHA,
KONEČNÝ VÁCLAV RNDr. CSc., BRATISLAVA

(54)

Způsob koncentrování 1-methoxy-2-propanonu
v jeho směsích s 1-methoxy-2-propanolem

(57) Způsob koncentrování 1-methoxy-
-2-propanonu v jeho směsích s 1-methoxy-
-2-propanolem rektifikací spočívá v tom,
že se rektifikace směsi provádí za sní-
ženého tlaku 80 až 1 kPa, s výhodou 50
až 5 kPa. 1-methoxy-2-propanon je důle-
žitým meziproduktem při výrobě pesticidů.

1-Methoxy-2-propanon /I/ je speciálním meziproduktem při výrobě pesticidů aj. Při jeho výrobě z 1-methoxy-2-propanolu /II/ dehydrogenací se po odstranění vedlejších produktů získávají obvykle jen zředěné roztoky ketonu I, nejčastěji asi 25 až 55 % hmot., ve výchozím nezreagovaném podílu alkoholu II. V některých případech je možno těchto roztoků použít přímo, často je však zapotřebí v nich koncentraci 1-methoxy-2-propanonu zvýšit. Obě uvažované složky I i II jsou kapalné, tepelně poměrně stabilní a jejich destilační dělení a tím obohacení by zdánlivě mělo být snadné. Ve skutečnosti tu jde o velmi obtížný problém daný podobností bodů varu obou složek, 116 °C a 118 °C za atmosférického tlaku a navíc tím, že se tyto složky chovají neideálně a při normálních rektifikacích přecházejí společně. Nelze tak proto získat ze zředěných směsí ketonu I jeho roztoky koncentrovanější než asi 62%, zbytek tvoří alkohol II. Problému dělení, resp. koncentrování 1-methoxy-2-propanonu v jeho směsích s 1-methoxy-2-propanolem byla věnována pozornost již v několika patentech.

Podle údajů US-pat. 2 170 855 se ze směsí látek I a II oddělí alkohol II tím, že se napřed přídavkem anhydridů kyselin, např. máselné, převede na příslušný ester, od kterého se pak keton I již snáze oddělí destilačně. Zbylý ester se ovšem musí pak zhydrolyzovat, a tím uvolněný alkohol II i kyselina izolovat a koncentrovat. Způsob je tedy komplikovaný spotřebou chemikálií i počtem operací. Jiný US-pat. 2 805 983 doporučuje ke směsi látek I a II přidat vhodný alifatický alkohol vytvářející s ketonem I azeotropickou směs, snáze oddělitelnou od složky II. Například propanol tvoří příslušnou směs s obsahem 40 % hmot. ketonu I, kterou je pak třeba dále změnou podmínek modifikovat na azeotrop asi 15%, přičemž se zbytek uvažovaného ketonu získá

atmosférickou rektifikací jako vysokoprocentní. Uvedený způsob tedy vyžaduje opět pomocné chemikálie i zařízení a operace. US-pat.č. 3 625 836 doporučuje jako levnější azeotropickou přísadu vodu, vytvářející s 1-methoxy-2-propanonem směs vroucí již při 93 °C a obsahující přibližně 70 % hmot. uvažovaného ketonu. Dělení od 1-methoxy-2-propanolu se tím však příliš nezjednodušuje, protože i ten tvoří s vodou azeotropickou směs, jen s bodem varu o málo vyšším, přibližně 96 °C. Kromě toho lze vodu z azeotropu s ketonem I odstranit pouze další azeotropickou destilací s benzenem, na samostatné koloně. Jiné, údajně efektivnější dělení ketonu I od alkoholu II uvádí MSR-pat.č. 2 526 748 a nezávisle též US-pat.č. 4 153 156, a to extrakční destilací s glykoly, případně s trioly až polyoly. Tyto přísady se uvádějí vrchem destilační kolony proti parám složek I a II, přičemž se extrahuje složka II a keton I destiluje. Jeho dosažitelná koncentrace v kondenzátech je závislá na množství extrakčního činidla /až 20krát větším, než je nástřik dělené směsi/, na účinnosti kolony /až 50 teoretických pater/ a na refluxním poměru /až 20:1/. V popisech zmíněných patentů se uvádějí dosahované koncentrace ketonu I většinou asi 91 až 96%, zbytky připadají na alkohol II. Je zřejmé, že přes vysokou technickou náročnost způsobu je i zde dosažení koncentrovaného 1-methoxy-2-propanonu velmi obtížné.

Podstatně jednodušší způsob účelného koncentrování 1-methoxy-2-propanonu v jeho směsích s 1-methoxy-2-propanolem, který je předmětem tohoto vynálezu spočívá v tom, že se výchozí směsi uvažovaných složek I a II dělí rektifikací za snížených tlaků v rozmezí 80 až 1 kPa, s výhodou 50 až 5 kPa. Zjistili jsme totiž, že za snížených tlaků se tvoří azeotropické směsi, které mají vyšší koncentraci ketonu I, než je tomu za tlaku atmosférického. Tím je možno poměrně snadno získat destiláty obohacené ketonem I, přibližně na 70 až 90 % hmot., v závislosti na složení výchozích směsí, na sníženém tlaku a na rektifikačním zařízení. Rozhodující při koncentrování ketonu I v jeho směsích s alkoholem II podle tohoto vynálezu je reálná potřeba pro to či ono použití ketonu, není tedy účelné vždy usilovat o dosažení nejvyšší koncentrace. Tím je možno poměrně široce volit kon-

krétní provedení podle potřeby a s ohledem na co nejmenší investiční i provozní náklady. Při uvažovaných rektifikacích se tvoří vždy azeotropy s minimem bodu varu. Prakticky to znamená, že všechen keton I přítomný v jeho výchozích zředěných roztocích 1-methoxy-2-propanolu může přejít ve formě azeotropu při nižším bodu varu než nakonec samotný methoxypropanol. Rozdíly bodů varu jsou zde i za snížených tlaků pochopitelně malé a proto ostrost rozdělení azeotropů od uvažovaného alkoholu II závisí na účinnosti rektifikace. Výhodou způsobu podle tohoto vynálezu však je, že se uspokojivého dělení dosahuje již i na poměrně jednodušších kolonách, s nižším počtem teoretických pater, než by odpovídalo obecným předpokladům dle rozdílu bodů varu. Projeví se to jen určitým snížením obsahu 1-methoxy-2-propanonu v destilátech, což však pro různá použití není na závađu, jak bylo již zmíněno.

Jako typické příklady jsou uvedeny závislosti, které byly zjištěny mezi koncentracemi methoxypropanonu v azeotropických směsích a tlakem při rektifikacích jeho výchozí směsi s methoxypropanolem /49 % I a 51 % II/ na středně účinné koloně /8 TP/ za rovnovážných stavů:

tlak při rektifikaci	bod varu "azeotropů"	složení "azeotropů"	
		hmot. %	
kPa	°C	I	II
101,3	115	62,1	37,9
80,0	107	72,2	27,8
53,3	94	75,2	24,8
26,6	76	77,7	22,3
13,3	58	80,6	19,4
6,6	43	82,4	17,6
3,6	31	84,2	15,8
1,8	19	87,4	12,6

/Pozn.: Pojem "azeotrop" je zde uvažován z praktického hlediska/

Příklad 1

Podíl reakční směsi po částečné dehydrogenaci 1-methoxy-2-propanolu a po oddělení vedlejších produktů atmosférickou desti-

laci, obsahoval 49 hmot. % 1-methoxy-2-propanonu /I/ a 51 % výchozího alkoholu /II/. Směs byla rektifikována za tlaku 6,6 kPa na koloně s náplní z pletiva /22 TP při délce 90 cm a průměru 3 cm/ při refluxním poměru 8 až 12:1, kdy průměrné prosazení bylo 70 g výchozí směsi za hodinu. Destiláty bylo kondenzováno vodou a zbytek par ve vymrazováku při -55°C . Složení podílů bylo kontrolováno chromatografickou analýzou. Z 1000 g výchozí směsi bylo takto získáno:

1. frakce 571 g, s b.v. 42 až 43°C , s obsahem 82,1 % I a 17,9 % II,
 2. frakce 78 g, s b.v. 43 až 45°C , s obsahem 22,7 % I a 77,3 % II,
 - dest. zbytek 340 g s obsahem 1,1 % I a 98,9 % II.
- Ztráty při destilaci činily 11 g.

1. Frakce byla přímo použita k reakci ketonu I v navazující výrobě. Frakce 2 byla přidána k další rektifikaci zředěných směsí I a II. Destilační zbytek byl použit k dehydrogenaci.

Příklad 2

200 g výchozí kapalně směsi obsahovalo 29,8 hmot. % ketonu I, 64,2 % alkoholu II a 6 % vedlejších produktů. Z této směsi bylo napřed za atmosférického tlaku na koloně /13 TP, délka 60 cm, průměr 1,5 cm/ oddestilováno 7,3 g níže vroucích vedlejších produktů s body varu přibližně do 70°C . Pak byl tlak v koloně snížen na 30 kPa a za refluxního poměru 6 až 12:1 a prosazení 35 až 45 g hod^{-1} /dle fáze rektifikace/ bylo získáno:

1. frakce 71,0 g, s b.v. 77 až 80°C , s obsahem 74,3 % I a
25,7 % II,
2. frakce 33,8 g, s b.v. $80,3$ až 84°C , s obsahem 18,3 % I a
81,7 % II,
3. frakce 81,3 g, s b.v. 84 až 86°C , s obsahem 0,05 % I a
99 % II,

dest. zbytek 4,8 g /hlavně výše vroucí vedlejší produkty/.

Ztráty při destilaci činily 1,8 g.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob koncentrování 1-methoxy-2-propanonu v jeho směsích s 1-methoxy-2-propanolem rektifikací, vyznačený tím, že se rektifikace směsi provádí za snížených tlaků 80 až 1 kPa, s výhodou 50 až 5 kPa.