

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
28. Oktober 2010 (28.10.2010)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/122073 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
B01D 3/40 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/055297

(22) Internationales Anmeldedatum:
21. April 2010 (21.04.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
09158388.0 21. April 2009 (21.04.2009) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **LANXESS DEUTSCHLAND GMBH** [DE/DE]; Q18, 51369 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KUHLMANN, Sven** [DE/DE]; Mauenheimer Str. 133, 50733 Köln (DE). **WEBER, Hans-Martin** [DE/DE]; Carl-Duisberg-Str.321, 51373 Leverkusen (DE). **DUMMERSDORF, Hans-Ulrich** [DE/DE]; Ahornweg 15a, 51399 Burscheid (DE). **HALLENBERGER, Kaspar** [DE/DE]; Vincent-van-Gogh-Str. 44, 51375 Leverkusen (DE). **PFOHL, Oliver** [DE/DE]; Wilhelms Allee 17, 22587 Hamburg (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **LANXESS DEUTSCHLAND GMBH**; LIP-IPR, Gebäude, Q18, 51369 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: METHOD FOR SEPARATING AROMATIC COMPOUNDS

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR TRENNUNG AROMATISCHER VERBINDUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for separating mixtures of substances by distillation using ionic liquids as extracting agents.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur destillativen Trennung von Stoffgemischen unter Einsatz von Ionischen Flüssigkeiten als Extraktionsmittel.



WO 2010/122073 A1

Verfahren zur Trennung aromatischer Verbindungen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur destillativen Trennung von Stoffgemischen unter Einsatz von Ionischen Flüssigkeiten als Extraktionsmittel.

5 Die Rektifikation ist ein in der Technik verbreitet angewandte Methode um Stoffgemische voneinander zu trennen. Der erforderliche Aufwand für die Trennung eines Stoffgemisches bei der Rektifikation wird durch den sogenannten Trennfaktor α , dem Verhältnis der Verteilungskoeffizienten der beteiligten Komponenten wiedergegeben. Je höher der Abstand des Trennfaktors vom Wert eins ist, desto wirtschaftlicher lässt sich in der Regel das Stoffgemisch trennen.

10 Viele Stoffgemische, deren Komponenten nur geringe Siedepunktsunterschiede aufweisen oder gar Azeotrope bilden, sind durch konventionelle Rektifikation nur schwer bzw. gar nicht trennbar. Dies trifft beispielsweise auf die Trennung von Stellungsisomeren wie insbesondere von Stellungsisomeren mehrfach substituierter aromatischer Verbindungen zu. In solchen Fällen wird dem zu trennenden Stoffgemisch typischerweise ein selektiver Zusatzstoff, ein
15 sogenannter Entrainer zugesetzt, der über selektive Wechselwirkungen mit den Komponenten des Stoffgemisches das Dampf-Flüssig-Phasengleichgewicht in der Art beeinflusst, dass bessere Trennfaktoren erreicht werden, als ohne Zusatz der Entrainer. Typischerweise sinkt dadurch der Energie- bzw. Kostenaufwand für die Trennung eingesetzten Stoffgemisches. In jüngster Zeit sind auch ionische Flüssigkeiten als Entrainer Gegenstand von Untersuchungen
20 geworden (siehe auch DE 10136614 A, DE 10154052 und Chem. Ing. Tech. 2003, 75, 1148-1149).

Aus der Literatur ist eine Vielzahl von Entrainern für die Trennung von aromatischen Verbindungen bekannt.

25 So beschreibt DE 10251191 A die Verwendung von Alkyl- und Alkylenphosphaten sowie Phosphinoxiden zur Trennung von Gemischen enthaltend m- und p-Dichlorbenzol, wobei Trennfaktoren von bis zu 1,23 erreicht werden. Weiterhin werden andere, allerdings weniger geeignete Entrainer offenbart.

- 2 -

EP 1 372 807 A beschreibt die Verwendung von ionischen Flüssigkeiten wie beispielsweise Imidazolium-tetrafluoroboraten, -hexafluorophosphaten, -trifluormethylsulfonylimiden und Methansulfonaten für die Trennung von aliphatischen Verbindungen.

5 Vor dem Hintergrund des vorstehend genannten Standes der Technik bestand die Aufgabe, ein Verfahren bereitzustellen, mit dem aromatische Verbindungen besonders effizient getrennt werden können.

Gegenstand der Erfindung ist nun ein Verfahren zur Trennung von Mischungen aromatischer Verbindungen mittels extraktiver Rektifikation, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die Rektifikation in Gegenwart einer oder mehrerer Ionischer Flüssigkeiten durchgeführt wird.

10 Unter Ionischen Flüssigkeiten sind im Sinne der Erfindung Verbindungen zu verstehen, die mindestens ein Kation oder eine kationische Gruppe und mindestens ein Anion oder eine anionische Gruppe aufweisen, insgesamt jedoch ladungsneutral sind, und einen Schmelzpunkt unter 200°C aufweisen.

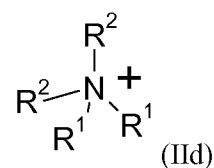
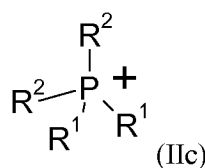
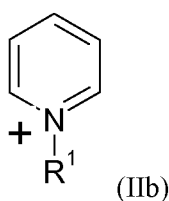
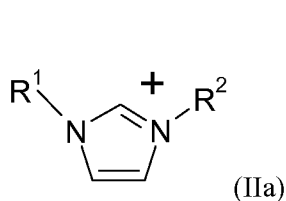
Bevorzugte Ionische Flüssigkeiten sind solche, die ein organisches Kation aufweisen.

15 Besonders bevorzugte Ionische Flüssigkeiten sind solche der Formel (I)



in der

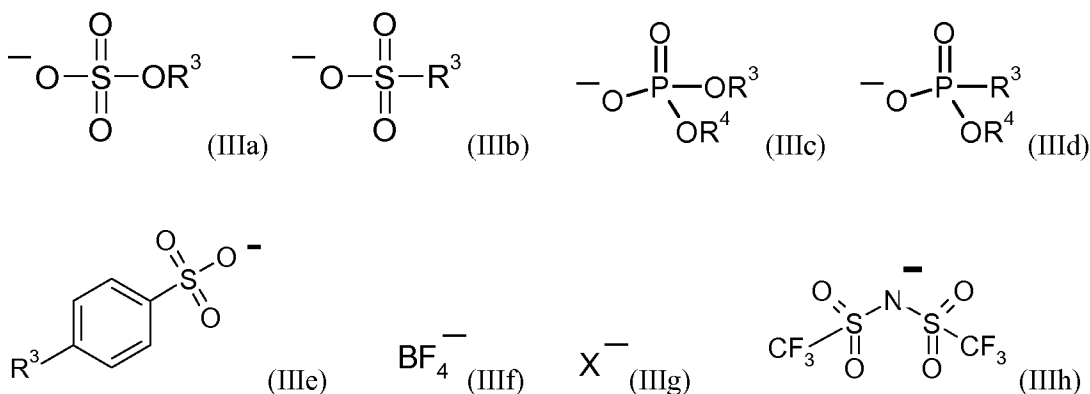
$[K^+]$ für ein Kation steht, das ausgewählt ist aus der Gruppe der Formeln (IIa) bis (IId)



20 und

$[A^-]$ für ein Anion steht, das ausgewählt ist aus der Gruppe der Formeln (IIIa) bis (IIIg)

- 3 -



in denen

- 5 jeder einzelne der Reste R^1 und R^2 sowie R^3 und R^4 jeweils völlig unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl-, C_5 - C_{14} -Aryl, C_6 - C_{20} -Arylalkyl -oder C_2 - C_{12} -Alkylen stehen oder, soweit es die jeweilige Formel zulässt R^1 und R^2 beziehungsweise R^3 und R^4 zusammen und unabhängig von gegebenenfalls weiteren vorhandenen Resten R^1 und R^2 beziehungsweise R^3 und R^4 für C_2 - C_{12} -Alkylen oder C_2 - C_{12} -Alkenylen stehen.

- 10 Ganz besonders bevorzugte Ionische Flüssigkeiten sind solche der Formel (I) in denen $[\text{K}^+]$ für ein Kation der Formel (IIa) steht und $[\text{A}^-]$ für ein Anion der Formel (IIIc) steht wobei

R^1 und R^2 sowie R^3 und R^4 jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl-, C_5 - C_{14} -Aryl, C_6 - C_{20} -Arylalkyl -oder C_2 - C_{12} -Alkylen stehen oder R^1 und R^2 bzw. R^3 und R^4 zusammen für C_2 - C_{12} -Alkylen oder C_2 - C_{12} -Alkenylen stehen.

- 15 C_1 - C_{12} -Alkyl beziehungsweise C_2 - C_{12} -Alkylen beziehungsweise C_2 - C_{12} -Alkylen beziehungsweise C_2 - C_{12} -Alkenylen bedeutet jeweils unabhängig einen geradkettigen, ganz oder teilweise cyclischen, verzweigten oder unverzweigten C_1 - C_{12} -Alkyl beziehungsweise C_2 - C_{12} -Alkylen beziehungsweise C_2 - C_{12} -Alkylen beziehungsweise C_2 - C_{12} -Alkenylen, wobei die genannten Reste gegebenenfalls weiterhin durch C_1 - C_4 -Alkoxyreste substituiert sein können.

Gleiches gilt für den nichtaromatischen Teil eines C_6 - C_{20} -Arylalkyl-Restes.

- 20 C_1 - C_{12} -Alkyl steht beispielsweise für Methyl, Ethyl, 2-Methoxyethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, neo-Pentyl, 1-Ethylpropyl, cyclo-Hexyl, cyclo-Pentyl, n-Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-

Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, n-Heptyl, n-Octyl, Adamantyl, die isomeren Menthyle, n-Nonyl, n-Decyl oder n-Dodecyl.

C₁-C₄-Alkoxy steht beispielsweise für Methoxy, Ethoxy, 2-Methoxyethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, sec.-Butoxy oder tert.-Butoxy.

C₂-C₁₂-Alkenyl steht beispielsweise für Vinyl, 1-Propenyl, iso-Propenyl, 1-Butenyl, 2-Butenyl, 1-Pentenyl, 2-Pentenyl, 2-Methyl-1-butenyl, 2-Methyl-2-butenyl, 3-Methyl-1-butenyl, 1-Hexenyl, 1-Heptenyl, 1-Octenyl oder 2-Octenyl.

C₅-C₁₄-Aryl bedeutet jeweils unabhängig einen heteroaromatischen Rest mit 5 bis 14 Gerüstkohlenstoffatomen, in denen keines, ein, zwei oder drei Gerüstkohlenstoffatome pro Cyclus, im gesamten Molekül mindestens jedoch ein Gerüstkohlenstoffatom, durch Heteroatome, ausgewählt aus der Gruppe Stickstoff, Schwefel oder Sauerstoff, substituiert sein können, vorzugsweise jedoch für einen carbocyclischen aromatischen Rest mit 6 bis 14 Gerüstkohlenstoffatomen.

Bevorzugte Beispiele für carbocyclische aromatische Reste mit 6 bis 14 Gerüstkohlenstoffatomen sind zum Beispiel Phenyl, Naphtyl, Phenanthrenyl, Anthracenyl oder Fluorenyl, heteroaromatische Reste mit 5 bis 14 Gerüstkohlenstoffatomen in denen keines, ein, zwei oder drei Gerüstkohlenstoffatome pro Cyclus, im gesamten Molekül mindestens jedoch ein Gerüstkohlenstoffatom, durch Heteroatome, ausgewählt aus der Gruppe Stickstoff, Schwefel oder Sauerstoff, substituiert sein können sind beispielsweise Pyridinyl, Oxazolyl, Benzofuran-yl, Dibenzofuran-yl oder Chinolinyl.

Weiterhin kann der carbocyclische aromatische Rest oder heteroaromatische Rest mit bis zu fünf gleichen oder verschiedenen Substituenten pro Cyclus substituiert sein, die ausgewählt sind aus der Gruppe Chlor, Fluor, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Halogenalkyl und C₁-C₁₂-Alkoxy.

Besonders bevorzugt steht C₅-C₁₄-Aryl für Phenyl.

Gleiches gilt für den aromatischen Teil eines C₆-C₂₀-Arylalkyl-Restes. Bevorzugt steht C₆-C₂₀-Aryl für Benzyl.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Verbindungen der Formel (I) zur Trennung aromatischer Verbindungen.

Besonders bevorzugt steht jeder einzelne der Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 jeweils unabhängig voneinander oder jeweils identisch für einen Rest aus der Reihe: Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Hexyl, 2-Ethylhexyl oder n-Octyl.

Beispielhafte Verbindungen der Formel (I) sind 1-Methylimidazolium-hydrogensulfat, 1-Ethyl-3-Methylimidazolium-hydrogensulfat, 1,3-Dimethylimidazolium-methylsulfat, Ethyl-Pyridinium-tetrafluoroborat, 1,3-Dimethylimidazolium-methylhydrogenphosphat, 1,3-Dimethylimidazolium-dimethylphosphat, 1-Ethyl-3-methylimidazolium-dimethylphosphat, 1,3-Diethyl-imidazolium-diethylphosphat, 1-Ethyl-3-methylimidazolium-diethylphosphat, 1-Methylimidazolium-methylhydrogenphosphonat, 1-Ethyl-3-methylimidazolium-methylsulfat, Tetrabutylphosphonium-chlorid, 1,3-Dimethylimidazolium-ethylsulfat, Allylimidazolium-bromid, 1-Ethyl-3-methylimidazolium-tosylat, Tributyl-tetradecylphosphonium-chlorid, 1-Butyl-4-methylpyridinium-tetrafluoroborat, 1-Butyl-3-methylimidazolium 2-(2-methoxyethoxy)ethyl-sulfat sowie 1-Hexyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid.

Ganz besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (I) sind 1,3-Dimethylimidazolium-dimethylphosphat, 1-Ethyl-3-methylimidazolium-dimethylphosphat, 1,3-Diethyl-imidazolium-diethylphosphat und 1-Ethyl-3-methylimidazolium-diethylphosphat.

Die Verbindungen der Formel (I) und ihre Herstellung sind grundsätzlich bekannt und beispielsweise in *Ionic Liquids in Synthesis*, 2nd Ed., 2007, Wiley-VCH, Weinheim (Hrsg. Wasserscheid und Welton) offenbart.

Der Begriff aromatische Verbindungen umfasst im Sinne der Erfindung alle Verbindungen enthaltend cyclische aromatische Reste, die zu mindestens 95 % vorzugsweise zu mindestens 99 % thermisch unzersetzt bei irgendeiner Temperatur von 250°C oder weniger und irgendeinem Druck von mehr als 0,1 hPa, bevorzugt 0,5 hPa destilliert werden können.

C_5 - C_{14} -Aryl bedeutet jeweils unabhängig einen heteroaromatischen Rest mit 5 bis 14 Gerüstkohlenstoffatomen, in denen keines, ein, zwei oder drei Gerüstkohlenstoffatome pro Cyclus, im gesamten Molekül mindestens jedoch ein Gerüstkohlenstoffatom, durch Heteroatome, ausge-

wählt aus der Gruppe Stickstoff, Schwefel oder Sauerstoff, substituiert sein können, vorzugsweise jedoch für einen carbocyclischen aromatischen Rest mit 6 bis 14 Gerüstkohlenstoffatomen.

- 5 Bevorzuge Beispiele für carbocyclische aromatische Reste mit 6 bis 14 Gerüstkohlenstoffatomen sind zum Beispiel Phenyl, Naphtyl, Phenanthrenyl, Anthracenyl oder Fluorenyl, heteroaromatische Reste mit 5 bis 14 Gerüstkohlenstoffatomen.

- 10 Als Mischungen aromatischer Verbindungen eignen sich insbesondere Mischungen, die im Wesentlichen Stellungsisomere mehrfach substituierter aromatischer Verbindungen enthalten, wie beispielsweise Mischungen, die im Wesentlichen enthalten: m- und p-Dichlorbenzol; m- und p-Kresol; m- und p-Xylol; m- und p- Chlortoluol; m- und p-Nitrotoluol; m- und p-Nitrochlorbenzol; m- und p-Trifluormethoxynitrobenzol, 1,2,3- und 1,2,4-Trichlorbenzol; 2,4- und 2,5-Dichlortoluol; 2,4- und 2,6-Dichlortoluol; 2,5- und 2,6-Dichlortoluol; 2,4- und 2,6-Dinitrotoluol; 2,3- und 3,4-Dichlornitrobenzol; 2,3- und 3,4-Dichloranilin oder Styrol und Ethylbenzol.

- 15 Bevorzugt sind Mischungen, die im Wesentlichen m- und p-Dichlorbenzol enthalten.

Das jeweilige Verhältnis der zu trennenden Komponenten im Ausgangsgemisch ist dabei prinzipiell nicht begrenzt. Der Begriff „im Wesentlichen“ soll hierbei bedeuten, dass der Anteil sonstiger Komponenten über die zwei zu trennenden Komponenten hinaus 0 bis 20, bevorzugt 0 bis 10 Gew.-% und besonders bevorzugt 0 bis 5 Gew.-% betragen kann.

- 20 Besonders bevorzugt eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren zur Trennung von m- und p-Dichlorbenzol.

- 25 Im Allgemeinen wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, dass die in die Extraktionskolonne eingespeiste, zu trennende Mischung auf eine Temperatur gebracht wird oder aufweist die in Abhängigkeit vom gewählten Kolonnendruck zwischen 20 und 150°C und vorzugsweise zwischen 80 und 120°C liegt. In einer bevorzugten Ausführungsform liegt die Sumpftemperatur in der Rektifikationskolonne bei 180°C oder weniger, besonders bevorzugt bei 130°C oder weniger.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Trennung in einer Rektifikationskolonne durchgeführt, wobei der Druck am Kolonnenkopf im Allgemeinen und abhängig vom zu

trennenden Gemisch beispielsweise im Bereich von 5 bis 500 hPa und bevorzugt 5 bis 200 hPa betragen kann.

Die Druckdifferenz zwischen Kolonnensumpf und Kolonnenkopf kann beispielsweise 0 bis 200, bevorzugt 0 bis 100 hPa betragen.

- 5 Die Anzahl der theoretischer Trennstufen kann beispielsweise 5 bis 1000, vorzugsweise 20 bis 200 betragen.

Das Gewichtsverhältnis von Rücklauf zu Destillatentnahme kann beispielsweise 0,5:1 bis 20:1, besonders bevorzugt 2:1 bis 8:1 betragen.

- 10 Das Gewichtsverhältnis von Verbindungen der Formel (I) zur Menge des zu trennenden Stoffgemisches, das der Rektifikationskolonne zugeführt wird, kann beispielsweise 2:1 bis 40:1, bevorzugt 2:1 bis 8:1 betragen.

- 15 Zur Rückgewinnung der Verbindungen der Formel (I) erfolgt zum Beispiel durch destillative Abtrennung vom restlichen Produkt. Vorzugsweise erfolgt die destillative Abtrennung in zwei Trennstufen ohne Rücklauf. Dabei wird in der ersten Trennstufe bei einem Druck im Bereich von 5 bis 200 hPa und bevorzugt 5 bis 50 hPa das restliche Produkt weitestgehend abgetrennt, wobei unter dem Begriff „weitestgehend“ hierbei eine mehr als 90%-ige Abtrennung, vorzugsweise eine mehr als 95%-ige Abtrennung zu verstehen ist. In einer zweiten Trennstufe erfolgt danach eine weitere Abtrennung bei einem niedrigeren Druck als in der ersten Trennstufe von beispielsweise 1 bis 20 hPa und bevorzugt 1 bis 5 hPa. Die Kondensation der Produktbrüden findet zweckmäßigerweise nach einer Entspannung auf beispielsweise 5 bis 200 hPa und bevorzugt 5 bis 50 hPa statt.
- 20

Der besondere Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, dass in effizienter Weise Mischungen aromatischer Verbindungen derart voneinander getrennt werden können, dass die einzelnen Komponenten mit hohen Reinheiten erhalten werden können.

Beispiele

Trennung von Dichlorbenzol-Gemischen

Folgende Koeffizienten von Aktivitätsfaktoren wurden mit Hilfe des Programms COSMO-RS ermittelt, das dem Fachmann anerkanntermaßen zur Vorhersage von thermodynamischen

5 Stoffdaten verhilft:

Kation	Anion	γ (m-DCB)/ γ (p-DCB) @ 150°C Cosmo-RS *
1-Methylimidazolium	HSO ₄	1,24
2-Ethylimidazolium	HSO ₄	1,20
1,3-Dimethylimidazolium	MeSO ₄	1,20
N-Ethylpyridinium	BF ₄	1,19
1,3-Dimethylimidazolium	MeHPO ₄	1,19
1,3-Dimethylimidazolium	Me ₂ PO ₄	1,18
1,3-Dimethylimidazolium	MeHPO ₃	1,18
1-Ethyl-3-methylimidazolium	MeSO ₃	1,18
Tetra-n-butylphosphonium	Cl	1,17
1-Ethyl-3-methylimidazolium	EtSO ₄	1,17
1-Allylimidazolium	Bromid	1,17
1-Ethyl-3-methylimidazolium	Tosylat	1,16
Tributyl-tetradecylphosphonium	Chlorid	1,16
1,3-Diethyl-imidazolium	Et ₂ PO ₄	1,16
1-Butyl-4-methylpyridinium	BF ₄	1,14
1-Butyl-3-methylimidazolium	MDEGSO ₄	1,14

* unendliche Verdünnung

Daten zur Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Extraktionsmittel sind in nachfolgender Tabelle zusammengestellt. Diese Trennfaktoren wurden bei 120°C nach der Headspacemethode gemessen (siehe auch Verfahrenstechnik 8 (1974), 12, 343-347)

Die Messungen wurden bei einer Konzentration in der Flüssigkeit von 10 Mol-% m-Dichlorbenzol, 10 Mol-% p-Dichlorbenzol und 80 Mol-% Extraktionsmittel ausgeführt. Zum Vergleich der Wirksamkeit dieser Extraktionsmittel sind auch die entsprechenden Messwerte von Triethylphosphat und Sulfolan in der Tabelle aufgenommen worden.

5	Extraktionsmittel	Trennfaktor
	1,3-Diethylimidazolium-diethylphosphat	1,34
	1,3-Ethylmethyylimidazolium-dimethylphosphat	1,31
	1,3-Dimethyylimidazolium-dimethylphosphat	1,29
	1,3-Ethylmethyylimidazolium-diethylphosphat	1,27
10	Triethylphosphat	1,23
	Sulfolan	1,14

Die Prüfungen zeigen, dass die erfindungsgemäßen Extraktionsmittel im Vergleich zum Stand der Technik ebenbürtig oder überlegen sind.

- 15 Weitere Untersuchungen haben gezeigt, dass die erfindungsgemäßen Extraktionsmittel eine hohe thermische Stabilität zeigen auch in Gegenwart von Rost und anderen Schwermetallverbindungen.

Destillationsbeispiel

- 20 Eine Extraktionskolonne mit 100 theoretischen Trennstufen wurde mit dem zu trennenden Gemisch bestehend aus 58 Gew.-% m-Dichlorbenzol und 38 Gew.-% p-Dichlorbenzol mit einer Temperatur von 100°C und dem Extraktionsmittel 1,3-Diethylimidazolium-diethylphosphat mit einer Temperatur von 60°C gespeist. Dabei wurde der Entrainer oberhalb der des Dichlorbenzol-Gemisches eingespeist. Das Verhältnis von Dichlorbenzol zu Entrainer lag bei 1:5.

- 25 Der Druck am Kolonnenkopf beträgt 100 hPa und im Kolonnensumpf 140 hPa. Das Extraktionsmittel verliess den Kolonnensumpf mit einer Temperatur von 158°C. Im Sumpfstrom waren mehr als 99 Gew.-% des eingesetzten p-Dichlorbenzol und weniger als 50 Gew.-% des eingesetzten m-Dichlorbenzol enthalten. Im Kopfstrom der Kolonne wurde hochreines Zielprodukt mit einem Gehalt von mehr als 99 Gew.-% m-Dichlorbenzol
30 entnommen, wobei das Rücklaufverhältnis (Rückflussmenge/Destillat) bei 6:1 lag.

Patentansprüche

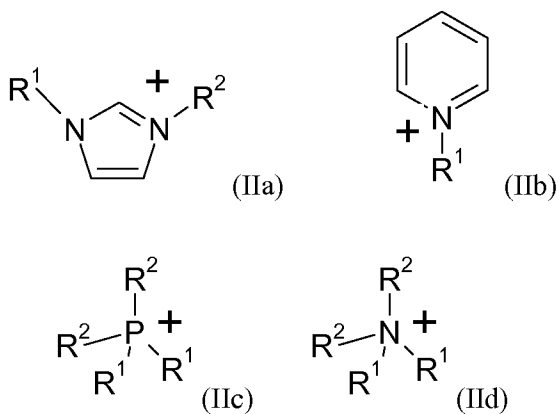
1. Verfahren zur Trennung von Mischungen aromatischer Verbindungen mittels extraktiver Rektifikation, dadurch gekennzeichnet, dass die Rektifikation in Gegenwart einer oder mehrerer Ionischer Flüssigkeiten durchgeführt wird.
- 5 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Ionische Flüssigkeiten solche der Formel (I) eingesetzt werden



in der

[K⁺] für ein Kation steht, das ausgewählt ist aus der Gruppe der Formeln (IIa) bis (IId)

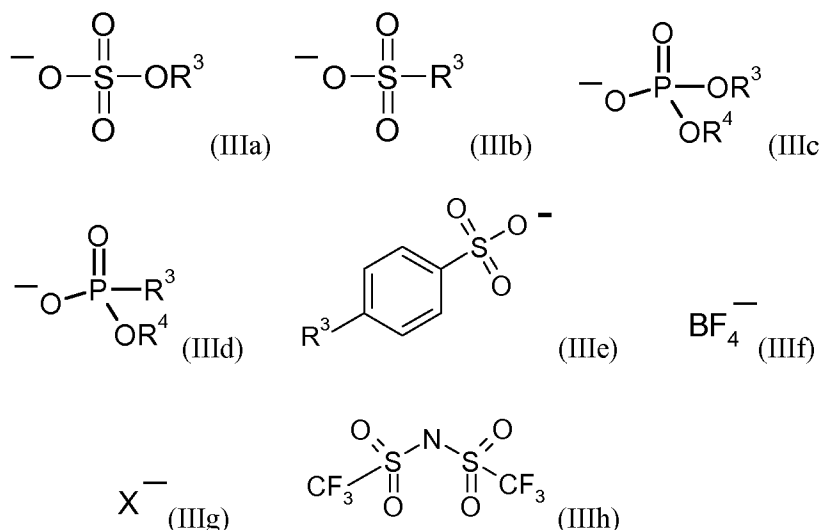
10



und

[A⁻] für ein Anion steht, das ausgewählt ist aus der Gruppe der Formeln (IIIa) bis (IIIg)

15



in denen

- 5 die Reste R^1 und R^2 sowie R^3 und R^4 jeweils völlig unabhängig voneinander für Wasserstoff, $\text{C}_1\text{--C}_{12}$ -Alkyl-, $\text{C}_5\text{--C}_{14}$ -Aryl, $\text{C}_6\text{--C}_{20}$ -Arylalkyl -oder $\text{C}_2\text{--C}_{12}$ -Alkylen stehen oder, soweit es die jeweilige Formel zulässt R^1 und R^2 beziehungsweise R^3 und R^4 zusammen und unabhängig von gegebenenfalls weiteren vorhandenen Resten R^1 und R^2 beziehungsweise R^3 und R^4 für $\text{C}_2\text{--C}_{12}$ -Alkylen oder $\text{C}_2\text{--C}_{12}$ -Alkenylen stehen.

- 10 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Ionische Flüssigkeiten solche der Formel (I) eingesetzt werden, in der

$[\text{K}^+]$ für ein Kation der Formel (IIa) und

$[\text{A}^-]$ für ein Anion der Formel (IIIc) steht und

in der

- 15 R^1 und R^2 sowie R^3 und R^4 jeweils unabhängig voneinander für $\text{C}_1\text{--C}_{12}$ -Alkyl-, $\text{C}_5\text{--C}_{14}$ -Aryl, $\text{C}_6\text{--C}_{20}$ -Arylalkyl -oder $\text{C}_2\text{--C}_{12}$ -Alkylen stehen oder R^1 und R^2 bzw. R^3 und R^4 zusammen für $\text{C}_2\text{--C}_{12}$ -Alkylen oder $\text{C}_2\text{--C}_{12}$ -Alkenylen stehen.

- 20 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in der Formel (I) die Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 jeweils unabhängig voneinander oder jeweils identisch für einen Rest aus der Reihe: Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Hexyl, 2-Ethylhexyl oder n-Octyl stehen.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen der Formel (I) ausgewählt sind aus der Gruppe: 1,3-Dimethylimidazolium-dimethylphosphat, 1-Ethyl-3-methylimidazolium-dimethylphosphat, 1,3-Diethyl-imidazolium-diethylphosphat und 1-Ethyl-3-methylimidazolium-diethylphosphat.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Mischungen aromatischer Verbindungen Mischungen verwendet werden, die im Wesentlichen Stellungsisomere mehrfach substituierter aromatischer Verbindungen enthalten.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Sumpftemperatur in der extraktiven Rektifikation 180°C oder weniger beträgt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Anzahl der theoretischer Trennstufen bei der extraktiven Rektifikation 5 bis 1000 beträgt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis von Rücklauf zu Destillatentnahme bei der extraktiven Rektifikation 0,5:1 bis 20:1 beträgt.
10. Verwendung von Ionischen Flüssigkeiten zur Trennung aromatischer Verbindungen.
11. Verwendung von Ionischen Flüssigkeiten gemäß Formel (I) nach einem der Ansprüche 2 oder 3 zur Trennung aromatischer Verbindungen

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/055297

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B01D3/40
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B01D C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EP0-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2005/019137 A (BASF AG [DE]; MAASE MATTHIAS [DE]; BUDICH MANUEL [DE]; GROSSMANN GEORG) 3 March 2005 (2005-03-03)	1,2,4,7-11
Y	page 4, line 27; claims 1,8,9 page 9, lines 9-11	3,5
X	WO 02/30878 A (UNIV BELFAST [GB]; EARLE MARTYN JOHN [GB]; KATDARE SUHAS PRABHAKAR [GB]) 18 April 2002 (2002-04-18)	1,6,10
	page 3, lines 13-15; claims 1,4,10,11,17; table 1	
	----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 July 2010

Date of mailing of the international search report

30/07/2010

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Weber, Christian

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2010/055297

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KATO R ET AL: "Activity coefficients at infinite dilution of various solutes in the ionic liquids [MMIM]<+>[CH3SO4]<->, [MMIM]<+>[CH3OC2H4SO4]<->, [MMIM]<+>[(CH3)2PO4]<->, [C5H5NC2H5]<+>[(CF3SO2)2N]<-> and [C5H5NH]<+>[C2H5OC2H4OSO3]<->" FLUID PHASE EQUILIBRIA, ELSEVIER, vol. 226, 10 December 2004 (2004-12-10), pages 37-44, XP004917574 ISSN: 0378-3812 Seite 44 Konklusionstable 1	3,5
A	EP 1 854 786 A (BP P L C [GB]) 14 November 2007 (2007-11-14) paragraph [0016]; claims 1,9,14	1-11
A	US 2003/125599 A1 (BOUDREAU LAURA C [US] ET AL) 3 July 2003 (2003-07-03) * abstract; claim 30	1-11
A	DE 10 2007 041416 A1 (BASF SE [DE]; UNIV SIEGEN [DE]) 5 March 2009 (2009-03-05) * abstract paragraphs [0016], [0024], [0068]; claims 1,4	1-11
A	WO 02/074718 A (BASF AG [DE]; ARLT WOLFGANG [DE]; SEILER MATTHIAS [DE]; JORK CARSTEN []) 26 September 2002 (2002-09-26) cited in the application * abstract	1-11
A	DE 101 54 052 A1 (CARL V OSSIETZKY UNI OLDENBURG [DE]) 10 July 2003 (2003-07-10) cited in the application * abstract; claims 1,4; figures 1,3,5,6	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/055297

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2005019137 A	03-03-2005	AT 395316 T CN 1826302 A DK 1648845 T3 EP 1648845 A1 ES 2305787 T3 JP 2006528599 T KR 20060076269 A US 2007193952 A1	15-05-2008 30-08-2006 01-09-2008 26-04-2006 01-11-2008 21-12-2006 04-07-2006 23-08-2007
WO 0230878 A	18-04-2002	AT 284384 T AU 9396901 A CA 2425168 A1 DE 60107706 D1 DE 60107706 T2 EP 1324982 A1 JP 4348079 B2 JP 2004511461 T US 2004242932 A1	15-12-2004 22-04-2002 18-04-2002 13-01-2005 15-12-2005 09-07-2003 21-10-2009 15-04-2004 02-12-2004
EP 1854786 A	14-11-2007	NONE	
US 2003125599 A1	03-07-2003	AU 2002360834 A1 WO 03059483 A2	30-07-2003 24-07-2003
DE 102007041416 A1	05-03-2009	EP 2188233 A2 WO 2009027250 A2	26-05-2010 05-03-2009
WO 02074718 A	26-09-2002	AT 279248 T AU 2002304855 A1 BR 0208176 A CA 2440528 A1 CN 1524006 A EP 1372807 A2 ES 2231699 T3 JP 2004525924 T MX PA03007633 A TW 248828 B US 2004133058 A1	15-10-2004 03-10-2002 23-03-2004 26-09-2002 25-08-2004 02-01-2004 16-05-2005 26-08-2004 04-12-2003 11-02-2006 08-07-2004
DE 10154052 A1	10-07-2003	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/055297

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. B01D3/40

ADD.

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

B01D C07C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2005/019137 A (BASF AG [DE]; MAASE MATTHIAS [DE]; BUDICH MANUEL [DE]; GROSSMANN GEORG) 3. März 2005 (2005-03-03)	1,2,4, 7-11
Y	Seite 4, Zeile 27; Ansprüche 1,8,9 Seite 9, Zeilen 9-11	3,5
X	WO 02/30878 A (UNIV BELFAST [GB]; EARLE MARTYN JOHN [GB]; KATDARE SUHAS PRABHAKAR [GB]) 18. April 2002 (2002-04-18)	1,6,10
	Seite 3, Zeilen 13-15; Ansprüche 1,4,10,11,17; Tabelle 1	
	----- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. Juli 2010

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

30/07/2010

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Weber, Christian

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/055297

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	KATO R ET AL: "Activity coefficients at infinite dilution of various solutes in the ionic liquids [MMIM]<+>[CH3SO4]<->, [MMIM]<+>[CH3OC2H4SO4]<->, [MMIM]<+>[(CH3)2PO4]<->, [C5H5NC2H5]<+>[(CF3SO2)2N]<-> and [C5H5NH]<+>[C2H5OC2H4OSO3]<->" FLUID PHASE EQUILIBRIA, ELSEVIER, Bd. 226, 10. Dezember 2004 (2004-12-10), Seiten 37-44, XP004917574 ISSN: 0378-3812 Seite 44 KonklusionTabelle 1	3,5
A	EP 1 854 786 A (BP P L C [GB]) 14. November 2007 (2007-11-14) Absatz [0016]; Ansprüche 1,9,14	1-11
A	US 2003/125599 A1 (BOUDREAU LAURA C [US] ET AL) 3. Juli 2003 (2003-07-03) * Zusammenfassung; Anspruch 30	1-11
A	DE 10 2007 041416 A1 (BASF SE [DE]; UNIV SIEGEN [DE]) 5. März 2009 (2009-03-05) * Zusammenfassung Absätze [0016], [0024], [0068]; Ansprüche 1,4	1-11
A	WO 02/074718 A (BASF AG [DE]; ARLT WOLFGANG [DE]; SEILER MATTHIAS [DE]; JORK CARSTEN []) 26. September 2002 (2002-09-26) in der Anmeldung erwähnt * Zusammenfassung	1-11
A	DE 101 54 052 A1 (CARL V OSSIETZKY UNI OLDENBURG [DE]) 10. Juli 2003 (2003-07-10) in der Anmeldung erwähnt * Zusammenfassung; Ansprüche 1,4; Abbildungen 1,3,5,6	1-11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/055297

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2005019137 A	03-03-2005	AT 395316 T CN 1826302 A DK 1648845 T3 EP 1648845 A1 ES 2305787 T3 JP 2006528599 T KR 20060076269 A US 2007193952 A1	15-05-2008 30-08-2006 01-09-2008 26-04-2006 01-11-2008 21-12-2006 04-07-2006 23-08-2007
WO 0230878 A	18-04-2002	AT 284384 T AU 9396901 A CA 2425168 A1 DE 60107706 D1 DE 60107706 T2 EP 1324982 A1 JP 4348079 B2 JP 2004511461 T US 2004242932 A1	15-12-2004 22-04-2002 18-04-2002 13-01-2005 15-12-2005 09-07-2003 21-10-2009 15-04-2004 02-12-2004
EP 1854786 A	14-11-2007	KEINE	
US 2003125599 A1	03-07-2003	AU 2002360834 A1 WO 03059483 A2	30-07-2003 24-07-2003
DE 102007041416 A1	05-03-2009	EP 2188233 A2 WO 2009027250 A2	26-05-2010 05-03-2009
WO 02074718 A	26-09-2002	AT 279248 T AU 2002304855 A1 BR 0208176 A CA 2440528 A1 CN 1524006 A EP 1372807 A2 ES 2231699 T3 JP 2004525924 T MX PA03007633 A TW 248828 B US 2004133058 A1	15-10-2004 03-10-2002 23-03-2004 26-09-2002 25-08-2004 02-01-2004 16-05-2005 26-08-2004 04-12-2003 11-02-2006 08-07-2004
DE 10154052 A1	10-07-2003	KEINE	