

1700/90

KÖZZÉTÉTELI PÉLDÁNY



Eljárás enol-éterek elválasztására alkoholos reakcióelegyekből
HOECHST AG, Frankfurt am Main, NSZK

-54606-

A bejelentés napja: 1990. 08. 30.

Elsőbbsége: 1989. 08. 31. (P 39 28 774.2) DE

K I V O N A T

A találmány tárgya eljárás enol-éterek és vízben oldódó alkoholok elegyének szétválasztására extrahálás útján. A találmányra jellemző, hogy extrahálószerként valamely bázis hig vizes oldatát alkalmazzák az enol-éter/alkohol-elegy tömegére számítva legalább 1:0,5 arányban, előnyösen azonban 1 tömegrész szerves elegyre számítva 1,4-1,7 tömegrész vizes fázist alkalmazva. Az extrahálást folyamatosan vagy több lépcsőben végzik, az elméleti lépésszám legalább 2.

5700/80

A

KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY

16705 Co7C 43/15
Co7C 41/38
Co7C 21/04

-54606-

Képviselő:

Danubia Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.

ELJÁRAS ENOL-ÉTEREK ELVALASZTÁSARA ALKOHOLOS REAKCIOELEGYBÖL^{EK}
HOECHST AG, Frankfurt am Main, NSZK

Feltalálók: dr. MILDENBERGER Hilmar, Kelkheim/Tannus,
dr. LACHHEIN Stephen, Hofheim am Tannus,
dr. RITTNER Siegbert, Mörfelden,
dr. TETZLAFF Heribert, Frankfurt am Main,

NÉMET SZÖVETSÉGI KÖZTARSASAG

A bejelentés napja: 1990. 08. 30.

Elsőbbsége: 1989. 08. 31. (P 39 28 774.2)

NÉMET SZÖVETSÉGI KÖZTARSASAG

70290-1023 To

A találmány tárgya eljárás enol-éterek elválasztására alkoholos reakcióelegyekből.

Az enol-éterek fontos közbenső termékek ciklusos és heterociklusos vegyületek (például növényvédő szerek) szintézisében, továbbá allil-fenol-származékok allil-fenil-éterek Claisen-átrendeződésével történő előállításában. Ketonokból és például metanolból történő előállításuk során metanolos elegyként keletkeznek. A metanolos oldatból az enol-étert például csökkentett nyomáson végrehajtott desztillálás, ill. rektifikálás útján lehet eltávolítani (JP-A 75/96512, valamint J. Org. Chem. 40, (1981), 2532. old.).

Ha az enol-éter metanollal azeotróp elegyet képez, egyes esetekben az extrakciós desztillálást is lehet alkalmazni.. Ez azt jelenti, hogy magas forráspontú harmadik komponenst adnak a rendszerhez, a harmadik komponens a két szétválasztandó anyag egyikével a fenékben marad (DE-C 2 305 021, L. Berg, A. Yeh: AIChE Journal 31 (1985), 504. oldaltól kezdve). A desztillációs eljárások hátránya, hogy érzékeny enol-éterek részben vagy teljesen bomlanak.

Ismert, hogy metanol/enol-éter-elegyek laboratóriumi körülmények között végzett desztillációs tisztítása során néha sikerül a metanol egy részének az eltávolítása oly módon, hogy desztillálás előtt az elegyet híg KOH-oldattal mossák (J. Chem. Thermodynamics 5 (1973), 783. oldaltól kezdve). Desztillálni azonban mégis kell, ami a fent említett hátránnyal jár

A találmány feladata tehát olyan eljárás kifejlesztése volt, amellyel enol-éter/alkohol-elegyek ipari mértékben szétválaszthatók, és amely érzékeny enol-éter esetén is

alkalmazható.

A találmány tárgya tehát eljárás enol-éterek és vízben oldódó alkoholok szétválasztására extrakció útján. A találmányra jellemző, hogy extraháló szerként valamely bázis vizes oldatát alkalmazzuk 1 tömegrész enol-éter/alkohol-elegyre legalább 0,5, előnyösen legalább 1, a legelőnyösebben 1,4-1,7 tömegrész vizes fázist számítva és az extrahálást több lépcsőben vagy folyamatosan végezzük és az elemi lépésszám legalább kettő.

Alkalmas enol-éter minden olyan enol-éter, amely lényegében vízben nem oldódik, és az enol-éter/alkohol/víz-rendszer kritikus hőmérséklete (a heterogén tartomány megszűnésének hőmérséklete) alatt folyékony.

Az enol-éterek előnyösen a 2-(C₁-C₄-alkoxi)-C₃-C₁₆-alk-1-én-vegyületek, így 2-metoxi-, 2-etoxi-, 2-propoxi-, 2-izopropoxi-, 2-n-butoxi-, 2-izobutoxi-, 2-terc-butoxi-, 2-szek-butoxi-alkén-származékok, különösen előnyös a 2-metoxi-3-metil-1-butén.

Vízben oldódó alkoholként elsősorban metanol, etanol, izopropanol, n-butanol, izobutanol jöhet szóba, a metanolt előnyben részesítjük. A találmány szerinti eljárásban előnyösen olyan enol-éter/alkohol-elegyeket használunk fel, amelyek az enol-éter előállításakor keletkeznek; a megfelelő ketálról lehasítják az alkoholt, és a feldolgozás során keletkeznek az elegyek, főleg enol-éter és alkohol azeotróp elegyei.

A találmány szerinti eljárás során extraháló szerként előnyösen szervetlen és/vagy szerves bázis vizes oldatát alkal-

mazzuk , amelyeknek a pH értéke 7 és 12 közötti. A koncentráció általában 10^{-4} és 1N, előnyösen 10^{-4} és 10^{-1} N közötti.

Alkalmas extraháló szerek az alkálifém-hidroxidok, így NaOH és KOH, oldható karbonátok, így alkálifém-karbonátok (pl. Na_2CO_3 , K_2CO_3) vagy $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, és alkáliföldfém-hidroxidok, így $\text{Ba}(\text{OH})_2$ és $\text{Ca}(\text{OH})_2$ hig oldatai. Alkalmazhatók továbbá a szerves bázisok, így aminokpl. tercier aminok, mint amilyen a trietil-amin, trimetil-amin, etil-dimetil-amin oldatai. Előnyben részesítjük a 0,0005-1 n, előnyösen 0,0005-0,002 n koncentrációjú NaOH- vagy KOH-oldatot, valamint a 0,005-1 N, előnyösen 0,005-0,02 N koncentrációju vizes Na_2CO_3 -, K_2CO_3 - vagy trietilamin-oldatot.

A találmány szerinti eljárás foganatosításakor például úgy járunk el, hogy az enol-éter és alkohol szétválasztani kívánt elegyét a megfelelő mennyiségű extraháló szerrel erélyesen összekeverjük, utána a fázisok szétválásáig állni hagyjuk. A fázisok ismert berendezésekkel történő elválasztása után a folyamatot egyszeresen vagy többszörösen ismételjük, a kívánt tisztaság eléréséig. A vizes fázissal kivitt enol-éter mennyiségének csökkentése érdekében a többlépcsős extrahálást ellenáramban végezzük. A többlépcsős eljárás szakaszos, féig folyamatosan vagy folyamatosan kivitelezhető. Az enolétertől, a fázisok mennyiségi arányától és hőmérséklettől függően már két elválasztási művelet után akár a 99,8 %-ot meghaladó tisztaságú enol-étert nyerhetünk. A hőmérséklet gyakorlati okokból leginkább 10-30 °C, különösen előnyös a szobahőmérséklet, de elvileg az elegy olvadáspontja és a kritikus pont (a heterogénfázisú tartomány megszűnése) közötti tartomány bármelyik hőmérséklete alkalmas; alacsony hőmérsékleten az elválasztás rendszerint valamennyivel jobb.

Az elválasztás minőségét a K_D eloszlási tényező határozza meg, amely definiálható valamely anyag enoléter-fázisbeli koncentrációja és vizes fázisbeli koncentrációja közötti arányként. Az enol-éter/alkohol elegy szétválasztásához szükséges ráfordítás a $\beta = K_D(\text{enol-éter})/K_D(\text{alkohol})$ szétválasztási tényezővel határozható meg. Ez a tényező a szükséges lépések számával valamint a fázisok mennyiségi arányával kapcsolatban szolgálhat mérőszámként az extrahálás megvalósításakor.

Az enol-éter/alkohol elegyek extrahálási szétválasztásának leggazdaságosabb módja a többlépéses ellenáramu elosztatás. Az extrahálás megvalósításához minden szokásos extraháló készülék (pl. kolonna, keverő-ülepítő, Graesser féle extraktor, centrifugális extraktor) alkalmas.

A találmány szerinti kimélő extrakciós eljárás egy további előnye az, hogy az alkohol eltávolításának fokát a lépések számával tetszőlegesen lehet szabályozni. A gyengén bázikus vizes oldat ezen túlmenően az enol-éter ketállá bomlását is akadályozza.

A vizes-alkoholos fázissal együtt az extrakcióból kilépő csekély mennyiségű (0,5 tömeg%-nál kevesebb) enol-éter desztillációval visszanyerhető alkohol és enol-éter azeotróp elegyének alakjában. Ezt az azeotróp elegyet az eljárás extrakciós lépésébe visszatáplálhatjuk.

A desztillálással történő feldolgozás során az alkohol-enol-éter azeotróp mellett az extrahált alkohol legnagyobb részét is elválaszthatjuk a vizes fázistól. Az így tisztított vizes fázist körfolyamatban vezetjük, azaz újból felhasználhatjuk extraháló szerként.

A vizes-alkoholos fázis desztillálással történő feldolgozása, az enol-éter/alkohol-azeotróp visszavezetése és a vizes bázis recirkuláltatása együttesen azt eredményezi, hogy az eljárás végtermékei csak a kiindulási elegyben lévő, de most már szétválasztott komponensek, azaz enol-éter és alkohol. Az enol-éter tisztasági fokát az ellenáramú eljárás lépcsői számának a fokozásával tetszőlegesen emelhetjük.

A vizes-alkoholos fázis desztillálása és az enol-éter-maradványok visszavezetése főleg akkor előnyös, ha az alkohol metanol. Vizzel elegyedő egyéb alkoholok esetén előfordulhat, hogy az alkohol a vízzel azeotróp elegyet képez, ami a vizes alkoholos elegy desztillálását és így a vizes fázis újra felhasználását nehezíti.

100 °C feletti forráspontú alkoholok esetén a bázikus oldat előállításához só jellegű bázist lehetőleg ne használunk, mert az ilyen bázis a desztillálás során átmehet az alkoholba. Ezért ilyen esetben inkább folyékony szerves bázist használunk.

Az eljárást az alábbi 4 kiviteli példával ismertetjük, anélkül azonban, hogy az eljárási feltételeket a példákban bemutatottakra korlátoznánk.

1.

51,07 t% 2-metoxi-3-metil-1-butén és 48,93 t% metanol elegyének a szétválasztása háromlépcsős ellenáramú extrahálás útján (lökésszerű extrahálás Watanabe és Morikawa szerint), szobahőmérsékleten, a szerves elegy és a bázisként alkalmazott 0,001 N NaOH 1 : 1,45 tömegaránya mellett. Az elválasztás után a 2-metoxi-3-metil-1-butén 99,83 t%-os, és max. 0,02 t% metanolt és 0,15 t% vizet tartalmaz. A vizes fázis

25,18 t% metanolt és 0,41 t% 2-metoxi-3-metil-1-butént (I jeű vegyületet) tartalmaz.. A tömegmérleget az alábbi táblázat mutatja.

1. táblázat Háromlépcsős ellenáramú extrahálás a Watanabe orikawa elv szerint, amely a 100 %-os hatásfokú folyamatos ellenáramú extrahálásával azonos eredményt ad.

	Extrahálás előtt		Extrahálás után	
	kiind.	elegy. lúg	szerves	vizes fázis
tömeg, g	136,88	197,99	68,93	265,94
enol-éter. t%	51,07	-	99,83	0,41
metanol, t%	48,93	-	< 0,02	25,18
viz, t%	-	4,100	0,15	74,41

2.

Az 1. példa szerinti elegyet választjuk szét, de négylépcsős folyamatos ellenáramú extrahálással. Laboratoriumi keverő-leülepitőkből felépített kaszkádot használunk. Az elválasztás szobahőmérsékleten történik. Az enoléter/metanol-elegy és a 0,01 N nátrium-karbonát-oldat közötti tömegarány 1:1,7, és a szerves fázis 57,8 t% 2-metoxi-3-metil-1-buténből és 42,2 t% metanolból áll. Az elválasztás után a szerves fázis 99,91 t% (I) jelű vegyületet, legfeljebb 0,01 t% metanolt és 0,08 t% vizet tartalmaz. A vizes fázis 19,7 t% metanolt és 0,39 t% 2-metoxi-3-metil-1-butént tartalmaz.

3.

Az 1. példa szerinti elegyet szétválasztjuk laboratóriumi Karr-kolonnában (25 mm átmérőjű, 2 m magasságú lengő fe- nekű kolonna, az elméleti lépcsők száma 5), szobahőmérsékle-

ten, az enoléter/metanol-elegy és a 0,01 N vizes trietil-amin-oldat tömegaránya = 1:1,5 mellett. A kiindulási elegy 52,3 t% (I) jelű vegyületet és 47,7 t% metanolt tartalmaz. Elválasztás után az enoléter 99,89 t%-os, és 0,02 t% vizet tartalmaz, míg a vizes fázisban 20,4 t% metanol és 0,45 t% (I) jelű vegyület van. A trietil-amin egy része átmegy az enoléterbe, ezt bomlás ellen stabilizálva.

4.

Négylépcsős centrifugális extraktorba (LX 124 típusú, gyártja: Robatel cég, fordulatszáma: 2900 mp^{-1}) 81,5 t% enolétert és 18,5 t% metanolt tartalmazó elegyet táplálunk óránként 10 kg mennyiségben. Elválasztás után az enol-éter 99,93 t%-os, 0,07 t%-nál kevesebb metanolt tartalmaz.

A, B, C összehasonlító példák

Az extrakciós elválasztási eljárás hatékonyságát az eloszlási tényezővel és a szétválasztási tényezővel bizonyítjuk. Az eljárás a következő: mintegy fele-fele arányban 2-metoxi-3-metil-1-butén/metanol-elegyből és extrahálószerből (0,001 N NaOH) álló keveréket szobahőmérsékleten erélyesen összekeverünk (így egyensúlyi állapotba hozzuk a rendszert), majd hagyjuk szétválni a fázisokat, majd elválasztjuk és elemezzük. Az összehasonlító példák eredményeit a 2. táblázat foglalja össze. A példák azt mutatják, hogy egylépcsős eljárással az alkoholt nem lehet kellően az enol-éterből eltávolítani akkor sem, ha a vizes fázis részarányát szélsőségesen növeljük.

2. táblázat: Tömegmérleg, eloszlási tényező (K_D), elválasztási tényező enol-éter és metanol elegyének szétválasztásakor. Vizes fázis: 0,001 N NaOH

	A	B	C

Kiindulási elegy			
- tömege, g	39,80	19,74	15,75
- enoléter-tart. t%	50,00	50,00	50,00
- metanol-tart. t%	50,00	50,00	50,00
Vizes lúg			
- tömege, g	49,83	49,80	79,50
- víztartalma t% kb.	100	100	100

elválasztás utáni			
szerves fázis			
- tömege, g	19,76	19,74	15,75
- enolétertart. t%	99,14	99,54	99,72
- metanoltart. t%	0,63	0,28	0,14
- víztartalma, t%	0,23	0,18	0,14
elválasztás utáni			
vizes fázis			
- tömege, g	69,87	59,76	87,48
- enoléter-tart. t%	0,44	0,23	0,15
- metanoltart. t%	28,30	16,47	8,99
- víztartalma t%	71,26	83,30	90,86

K_D (enoléter)	230	430	660
K_D (metanol)	0,022	0,017	0,016
K_D (viz)	0,0032	0,0022	0,0015

β	10 000	25 000	41 000

Az eloszlási tényező valamely anyag

$$K_D = \frac{\text{koncentrációja az enoléteres fázisban}}{\text{koncentrációja a vizes fázisban.}}$$

Az elválasztási tényező:

$$\beta = \frac{K_D (\text{enoléter})}{K_D (\text{metanol})}$$

Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás enol-éterek és vízben oldódó alkoholok extrahálás útján történő szétválasztására. azzal jellemezve, hogy extraháló szerként valamely bázis vizes oldatát alkalmazzuk 1 tömegrész enol-éter/alkohol-elegyre legalább 0.5 tömegrész vizes fázist számítva és az extrahálást több lépcsőben vagy folyamatosan végezzük és az elméleti lépésszám legalább kettő.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás. azzal jellemezve, hogy 2-(C₁-C₄-alkiloxi)-C₃-C₉-alk-1-én és C₁-C₄-alkohol elegéből indulunk ki.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás. azzal jellemezve, hogy enol-éter és alkohol azeotróp elegyből indulunk ki.

4. Az 1-3. igénypont bármelyike szerinti eljárás. azzal jellemezve, hogy 1 tömegrész enol-éter/alkohol-elegyre 1,4-1,7 tömegrész vizes fázist alkalmazunk.

5. Az 1-4. igénypontok bármelyike szerinti eljárás. azzal jellemezve, hogy bázis vizes oldataként NaOH, KOH, Ba(OH)₂ vagy Ca(OH)₂ vagy amin hig vizes oldatát alkalmazzuk.

6. Az 1-5. igénypontok bármelyike szerinti eljárás. azzal jellemezve, hogy a vizes fázis pH-értéke 7 és 14 közötti.

7. Az 1-6. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az extrahálást többlépcsősen és az ellenáram elve szerint végezzük.

8. Az 1-7. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az extrahálást 10-30 °C-on végezzük



- 12 -

9. Az 1-8. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, az-
zal jellemezve, hogy az extrahálás során keletkező vizes-alko-
holos finomítvány fázist desztilláljuk és az azeotróp alko-
hol/enol-éter elegyet, valamint az alkohol zömétől mentesített
vizes fázist visszavezetjük az extrahálásba.

10. Az 1-9. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, az-
zal jellemezve, hogy a vízben oldódó alkohol metanol.

A meghatalmazott:

Alra német

[Signature]

DANUBIA
Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.
9.

[Signature] *iproni*