

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 940265 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 940265

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C07C 47/198
C07C 45/64
C07C 47/19 (2006.01)

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 19.01.1994

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 19.01.1994

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 20.07.1994

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 13.06.2019

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

19.01.1993 FR 9300470

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Societe Francaise Hoechst, Tour Roussel-Hoechst, 1 Terrasse Bellini 92800 Puteaux, France, RANSKA, (FR)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Dressaire, Gilles, France, RANSKA, (FR)

2 • Schouteeten, Alain, France, RANSKA, (FR)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Jatkuvatoiminen menetelmä dimetoksietanaalin teolliseksi valmistamiseksi

Kontinuerligt förfarande för industriell framställning av dimetoxietanal

Jatkuvatoiminen menetelmä dimetoksietanaalin teolliseksi valmistamiseksi

Tämä keksintö koskee jatkuvatoimista menetelmää
5 dimetoksietanaalin teolliseksi valmistamiseksi.

Dimetoksietanaali, jota kutsutaan tästä eteenpäin
DME:ksi, on tunnettu formyyliolefinointimenetelmä, jolla
saadaan tuotteita, joilla on mielenkiintoisia fysiologisia
tai aromaattisia ominaisuuksia (E.J. COREY et al., J.
10 Amer. Chem. Soc., 1988, 110, 649 - 650; A. STAMBOULI et
al., Tetrahedron Letters, 1987, 27, 5301 - 02; US-patentit
nro 4 171 318 ja 4 011 233; CH-patentti nro 590 857; DE-
patentti nro 2 418 142, EP-patentti nro 0 246 646).

DME:tä voidaan valmistaa etenkin joko pelkistämällä
15 akroleiinin dimetyyliasetaaalin otsonidista (EP-patenttiha-
kemus nro 0 146 784) tai 2,3-dihydroksi-1,1,4,4-tetrame-
toksibutaanin hapettavalla katkaisulla (L.A YANOVSKAYA et
al, Izv. Akad.Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk, 1963, 857 - 65)
tai 1-asetoksi-1,2,2-trimetoksietaanin hallitulla hydro-
20 lyysillä (A. STAMBOULI et al., Tetrahedron Letters, 1986,
26, 4149 - 52), tai glyoksaalin monoasetalisaatiolla (EP-
patenttihakemus nro 0 249 530, A.STAMBOULI et al., Bull.
Soc. Chim. France, 1988, 95 - 100, ja H. SANGSARI et al.,
Synthetic Comm., 1988, 18, 1343). Nämä menetelmät ovat
25 kuitenkin vaikeita toteuttaa teollisesti niin suurissa
määrissä kuin siinä on puhe, ne ovat vaarallisia (akro-
leiinin dimetyyliasetaaalin otsonidin räjähdysvaara, ks.
De-patenttihakemus nro 2 514 001), kalliita kalliiden raa-
ka-aineiden käytön takia tai siksi, että reaktion lopuksi
30 tarvitaan tislauksella suoritettavia herkkiä puhdistuksia.

Näiden haittojen välttämiseksi hakija on keksinyt
jatkuvatoimisen, teollisen menetelmän DME:n valmistamiseksi
glyoksaalista vesiliuoksessa.

Keksinnön mukaan valmistetaan jatkuvasti vesiliuos-
35 ta, joka sisältää painosta enemmän kuin 60 % DME:tä, jonka

puhtaus on yli 98,5 % lähes kvantitatiivisella saannolla
 käytetystä glyoksaalista menetelmällä, jolle on tunnus-
 omaista, että glyoksaalin vesiliuos, joka sisältää noin
 70 % painosta glyoksaalia, saatetaan jatkuvatoimisesti
 5 reagoimaan 8 - 12 moolin kanssa metanolia käytettyä gly-
 oksaalimoolia kohti kationinvaihtohartsin läsnä ollessa,
 jossa on happomuodossa olevia sulfoniryhmiä, sitten saatu
 neutraali reaktioseos, joka sisältää painosta alle 1,5 %
 glyoksaalia, tislataan ensimmäisen kerran normaalipainees-
 10 sa, jotta saadaan talteen yli 90 % muuttumattomasta meta-
 nolista, joka käytetään uudelleen, sitten tislataan toisen
 kerran alle 10 ± 2 kPa:n paineessa vesiseoksen eristämi-
 seksi, joka sisältää suurimman osan muodostuneesta DME:stä
 ja 1,1,2,2-tetrametoksietaanista (jota kutsutaan tästä
 15 lähtien TME:ksi), menetelmälle on myös tunnusomaista, että
 tämä seos, joka laimennetaan vedellä niin, että veden mo-
 laarinen suhde TME:hen on 29 ± 4 , tislataan alle 19 kPa:n
 paineessa poistamaan kolonnin päästä tulevista fraktioista
 vesiseos, joka sisältää yli 98,5 % läsnäolevasta TME:stä,
 20 ja valmistamaan näin MDE:n vesiliuosta, jonka puhtaus on
 yli 98,5 %, joka haluttaessa konsentroidaan alennetussa
 paineessa halutun DME-konsentraation saamiseksi ja että
 samanaikaisesti näiden toimien yhteydessä vesiseosta, joka
 sisältää TME:tä sekä tislauskolonnista peräisin olevaa
 25 tislaustähdettä, joka sisältää pääasiallisen osan DME:stä,
 käsitellään kuumana jatkuvatoimisesti happomuodossa ole-
 van, sulfoniryhmiä sisältävän kationinvaihtohartsin läsnä-
 ollessa vesi-metanoli-glyoksaali-seoksen valmistamiseksi,
 josta haihdutetaan metanoli, joka käytetään uudelleen
 30 edellä talteenotetun metanolin kanssa ennen kuin siitä on
 puolet uudelleenkäytetty lähtöaineen glyoksaalin vesi-
 liuoksen kanssa sen jälkeen, kun sen glyoksaalikonsentraa-
 tio on säädetty noin 70 %:iin painosta haihduttamalla
 alennetussa paineessa, ja puolet käytetty uudelleen TME:tä
 35 sisältävän vesiseoksen kanssa.

Keksinnön parhaissa toteutusolosuhteissa edellä kuvattu jatkuvatoiminen prosessi on toteutettu seuraavalla tavalla:

5 A) Glyoksaalin reaktio metanolin kanssa suoritetaan jatkuvatoimisesti normaalipaineessa:

- 60 ± 5 °C:n lämpötilaan termostoidussa kolonnissa;

10 - noin 1 mmoolin glyoksaalin suodatuksella vesiliuoksessa x tunnin ajan y ml:lla kationinvaihtohartsia, jossa on sulfoniryhmiä happomuodossa, ja jonka vaihtokapasiteetti on 3 ± 2 meq/ml, kun x ja y ovat positiivisia lukuja ja pienempiä kuin 10, niin että $xy = 1$, edullisesti $x = y = 1$.

15 B) Reaktioliuoksen puhdistus suoritetaan:

- jatkuvatoimisesti neutraalissa pH:ssa;

20 - eristämällä ensin haihduttamalla muuttumaton metanoli, joka sitten käytetään uudelleen, tislaamalla sitten alle 10 ± 2 kPa:n paineessa ja noin 75 °C:ssa yli 75 paino % muodostuneesta DME:stä ja TME:stä, joka on jäljelle jääneeseen veteen ja metanoliin sekoittuneena, samanaikaisesti tislausjätteestä otetaan talteen muuttumaton glyoksaali, sekä jäljelle jääneet DME ja TME;

25 - laimentamalla edellinen tisle, joka sisältää pääosan muodostuneesta DME:stä, vedellä niin, että veden molaarinen suhde TME:hen on noin 29 ± 1 , sitten tislaamalla se alennetussa paineessa alle 70 ± 5 °C:n lämpötilassa, jolloin saadaan talteen 99 ± 1 % siinä olevasta TME:stä jäljelle jääneen veden ja metanolin seoksessa;

30 - eristämällä muodostunut TME vesiseoksena, joka sisältää painosta noin 50 - 75 % vettä;

35 - hajottamalla kuumana happomuodossa olevia sulfoniryhmiä sisältävän kationinvaihtohartsin läsnäollessa edellä eristetty TME:n vesiliuos vesi-metanoli-glyoksaali-seoksena, josta metanoli erotetaan haihduttamalla ja joka sitten käytetään uudelleen, sitten puolesta jäljelle jää-

neestä liuoksesta ylimäärän kanssa vettä niin, että saadaan glyoksaalin vesiliuos, joka sisältää noin 70 % painosta vettä ja joka sitten myös käytetään uudelleen, toinen puoli käytetään uudelleen hajotusliuokseen;

5 - suorittamalla edellä kuvattu hajotus samanlaisessa kolonnissa kuin edellä käytettiin glyoksaalin reaktiossa metanolin kanssa, joka kolonni on termостоitu 80 ± 5 °C:n lämpötilaan ja täytetty samalla kationinvaihtohartsilla;

10 - lisäämällä TME:n hajotuskolonnein toisaalta tislusjäännös, joka sisältää reagoimatonta glyoksaalia ja jäljelle jäänyttä DME:tä ja TME:tä ja toisaalta puolet hydrolyysiliuoksesta, joka on peräisin tästä hajotuksesta, sen jälkeen kun haihduttamalla muodostunut metanoli on
15 otettu talteen.

Puhdas DME voidaan eristää vesiliuoksestaan haihduttamalla vesi alennetussa paineessa mahdollisesti kolmasosan kanssa orgaanista liuotinta, joka muodostaa veden kanssa atseotrooppisen seoksen, jonka jälkeen tislataan
20 haluttaessa alennetussa paineessa. DME on väritöntä liuosta, joka polymeroituu helposti ja tislautuu 59 ± 2 °C:ssa $5,3 \pm 0,3$ kPa:n paineessa.

Seuraava esimerkki valaisee keksintöä sitä mitenkään rajoittamatta. Ellei toisin mainita ilmoitetut prosenttiluvut ovat painoprosentteja.
25

Esimerkki 1

R1-kolonnissa, joka on varustettu kaksoisvaipalla ja jonka halkaisija on 80 cm ja pituus 250 cm ja joka on termостоitu 60 ± 3 °C:seen kuumavesikierrolla ulkopuolises-
30 sessa astiassa ja joka sisältää 1 000 l happomuodossa olevia sulfoniryhmiä sisältävää kationinvaihtohartsia, jonka vaihtokapasiteetti on 3 ± 2 meq/ml, kierrätetään normaali-
paineessa ja vakionopeudella 467 kg/h seosta, joka sisältää molaarisissa suhteissa 83,45 % metanolia, 9,60 % vettä
35 ja 6,95 % glyoksaalia. Kolonnin ulostulon kohdalla neut-

raali reaktioliuos, joka sisältää painosta ainakin 1,5 % reagoimatonta glyksaalia, tislataan C1 kolonnissa, jotta saadaan talteen noin 92 % läsnäolevasta metanolista, joka kerätään 2 - 5 % vettä sisältävänä seoksena, sitten se

5 tislataan 11 kPa:n paineessa C2 haihduttajassa, jossa kerätään glyksaalin asetaaleja sisältävät fraktiot kolonnin päästä, jäljelle jäänyt metanoli ja alle 0,05 % glyksaalia, jotka veden kanssa suoritettun tislauksen jälkeen tislataan uudelleen jatkuvatoimisesti 125 ± 30 kg/h

10 17 kPa:n paineessa C3-kolonnissa, jonka päästä kerätään vesiseos, joka sisältää metanolia ja noin 99 % jäljelle jääneestä TME:stä ja kolonnin tyvestä 430 moolia/h puhtaudeltaan yli 98,75 % DME:tä vesiliuoksessa, joka haluttaessa voidaan konsentroida kolonnissa C4, jolloin saadaan

15 vesiliuos, joka sisältää 70 % DME:tä, joka puhtaus on yli 98,75 %.

C3-kolonnin päästä saadut fraktiot sekoitetaan jatkuvatoimisesti osaksi kolonnin C2 juuresta ja osaksi 50 % kolonnin C5 juuresta saatavista fraktioista, sitten seos

20 johdetaan kolonniin R2, joka on samanlainen kuin kolonni R1 ja sisältää saman määrän happomuodossa olevaa kationinvaihtohartsia ja joka on termостоitu 85 ± 2 °C:seen kuuma-vesikierrolla. Kolonnin R2 ulostulosta saadaan seos, joka ei sisällä kuin vettä, glyksaalia ja metanolia, joka tislataan kolonnissa C5, jonka päästä erotetaan yli 99 %

25 seoksessa olevasta metanolista ja 1 - 5 % vettä ja kolonnin juuresta glyksaalin ja veden seos, josta puolet käytetään uudelleen kolonnissa R1 sen jälkeen, kun se on konsentroitunut kolonnissa C6 70 % glyksaalin vesiliuoksen valmistamiseksi; näin siis glyksaalista käytetään uudelleen

30 noin 565 moolia/h. Kolonnien C1 ja C5 päistä kerätyt metanoli-vesiseokset yhdistetään ja tislataan sitten kolonnissa C7, jonka päästä kerätään noin 11,1 kmoolia/h metanolia, joka käytetään uudelleen kolonnissa R1. Näin saadaan

35 jatkuvatoimisesti DME:tä, jonka puhtaus on yli 98,75 %

vesiliuoksena yli 99 %:n saannolla kulutetusta glyoksaa-
lista laskettuna.

- 5 Kolonnia C6 syötetään jatkuvatoimisesti noin
63 kg/h 40 %:lla (paino%) glyoksaalin vesiliuoksella, eli
noin 434 moolia/h, ja kolonnia C7 syötetään noin 29 kg/h
(905 moolia/h) metanolilla, jolloin saadaan noin 430 moo-
lia /h DME:tä vesiliuoksena, joka voidaan joko laimentaa
vedellä tai konsentroida alennetussa paineessa halutun
DME-konsentraation saamiseksi.

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä dimetoksietaanalin jatkuvatoimiseksi valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että glyoksaalin vesiliuos, joka sisältää noin 70 % painosta glyoksaalia, saatetaan jatkuvatoimisesti reagoimaan 8 - 12 metanolimoolin kanssa käytettyä glyoksaalimoolia kohti kationinvaihtohartsin läsnäollessa, jossa on happomuodossa olevia sulfoniryhmiä, sitten saatu neutraali reaktioseos, joka sisältää painosta alle 1,5 % glyoksaalia, tislataan ensimmäisen kerran normaalipaineessa, jotta saadaan talteen yli 90 % muuttumattomasta metanolista, joka käytetään uudelleen, sitten tislataan toisen kerran alle 10 ± 2 kPa:n paineessa vesiseoksen eristämiseksi, joka sisältää suurimman osan muodostuneesta dimetoksietaanalista ja 1,1,2,2-tetrametoksietaanista, ja että tämä seos, joka laimennetaan vedellä niin, että veden molaarinen suhde 1,1,2,2-tetrametoksietaaniin on 29 ± 4 , tislataan alle 19 kPa:n paineessa poistamaan kolonnin päästä tulevista fraktioista vesiseos, joka sisältää yli 98,5 % läsnäolevasta 1,1,2,2-tetrametoksietaanista ja valmistamaan näin dimetoksietaanalin vesiliuosta, jonka puhtaus on yli 98,5 %, joka haluttaessa konsentroidaan alennetussa paineessa halutun dimetoksietaanalikonsentraation saamiseksi ja että samanaikaisesti näiden toimien yhteydessä vesiseosta, joka sisältää 1,1,2,2-tetrametoksietaanisia sekä tislauskolonnista peräisin olevaa tislaustähdettä, joka sisältää pääasiallisen osan dimetoksietaanalista ja 1,1,2,2-tetrametoksietaanista, käsitellään kuumana jatkuvatoimisesti happomuodossa olevan, sulfoniryhmiä sisältävän kationinvaihtohartsin läsnäollessa vesi-metanoliglyoksaali-seoksen valmistamiseksi, josta haihdutetaan metanoli, joka käytetään uudelleen edellä talteenotetun metanolin kanssa ennen kuin siitä on puolet uudelleen käytetty lähtöaineen glyoksaalin vesiliuoksen kanssa sen jälkeen, kun sen glyoksaalikonsen-

traatio on säädetty noin 70 %:iin painosta haihduttamalla alennetussa paineessa, ja puolet käytetty uudelleen 1,1,-2,2-tetrametoksietaania sisältävän vesiseoksen kanssa.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että se suoritetaan 1 mmoolin glyoksaalin suodatuksella vesiliuoksessa x tunnin ajan y ml:lla kationinvaihtohartsia, jossa on happomuodossa olevia sulfoniryhmiä ja jonka vaihtokapasiteetti on 3 ± 2 meq/ml, kun x ja y ovat positiivisia lukuja ja pienempiä kuin 10, niin että $xy = 1$.

3. Jommankumman patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että se suoritetaan suodattamalla 1 ml:n kationinvaihtohartsin läsnäollessa, joka sisältää happomuodossa olevia sulfoniryhmiä ja jonka kapasiteetti on 3 ± 2 meq/ml/tunti mmoolia kohti käytettyä glyoksaalia.

4. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että glyoksaalin reaktio vesiliuoksessa metanolin kanssa suoritetaan 60 ± 5 °C:n lämpötilassa.

5. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että glyoksaalin vesiliuoksen ja metanolin välisen reaktion tuottaman raakavesiliuoksen puhdistus suoritetaan poistamalla peräkkäin muutumaton metanoli, jäljelle jäänyt glyoksaali ja lopuksi muodostunut 1,1,2,2-tetrametoksietaani.

6. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että 1,1,2,2-tetrametoksietaani poistetaan reaktioliuoksesta tislamalla vesi-1,1,2,2-tetrametoksietaaniseoksesta.

7. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että muodostunut 1,1,2,2-tetrametoksietaani hajotetaan vesiliuoksessa glyoksaaliksi ja metanoliksi kationinvaihtohartsin läsnäollessa, joka sisältää happomuodossa olevia sulfoniryhmiä.

8. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ennen 1,1,2,2-tetrametoksietaanin poistamista reaktioliuoksesta, se laimennetaan vedellä niin, että veden molaarinen suhde 1,1,2,2-tetrametoksietaaniin on 29 ± 4 .

5

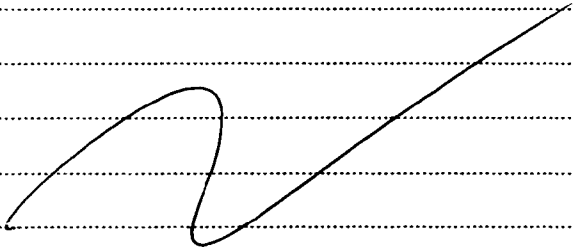
PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

Patentti- ja innovaatiolinja

TUTKIMUSRAPORTTI

HAKEMUSNUMERO	LUOKITUS
940265	C07C 47/198, 45/64
☐ jatkuu kääntöpuolella	

TUTKITTU AINEISTO
Patenttivirastojen julkaisut FI, SE, NO, DK, DE, CH, EP, WO, GB, US
C07C 45/64, 47/198
C07C 41/50, 41/56 - 41/58
☐ jatkuu kääntöpuolella
Muu aineisto
EPO, NO Viitejulkaisut
☐ jatkuu kääntöpuolella

VIITEJULKAISUT		
Kategoria*)	Julkaisun tunnistetiedot	Koskee vaatimuksia
		
☐ jatkuu kääntöpuolella		
*) X Patentoitavuuden kannalta merkittävä julkaisu yksinään tarkasteltuna Y Patentoitavuuden kannalta merkittävä julkaisu, kun otetaan huomioon tämä ja yksi tai useampi samaan kategoriaan kuuluva julkaisu A Yleistä tekniikan tasoa edustava julkaisu, ei kuitenkaan patentoitavuuden este		
Päiväys	Tutkija	
9.11.2001	