

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 972742 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **972742**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C07C253/30
C07C255/50

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **17.11.1995**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **25.06.1997**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **27.08.1997**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(86) Kansainvälinen hakemus - **17.11.1995 PCT/US1995/014971**
Internationell ansökan - International
application

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

28.12.1994 US 365726

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Dow AgroSciences LLC, Corporation Trust Center, 1209 Orange Street, Wilmington, DE 19801, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Zettler, Mark W., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 •Tobey, Richard E., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

3 •Leng, Ronald B., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Liutoinvapaa menetelmä 2,6-difluoribentseenin valmistamiseksi

Lösningssmedelsfritt förfarande för framställning av 2,6-difluoribensoni tril

Liuotinvapaa menetelmä 2,6-difluoribentsonitriilin valmistamiseksi

Keksinnön ala

5 Tämä keksintö koskee menetelmää 2,6-difluoribentsonitriilin valmistamiseksi saattamalla 2,6-diklooribentsonitriili reagoimaan lähes vedettömän metallifluoridin kanssa ilman liuotinta, mutta faasinsiirtokatalyytin läsnä ollessa, sekä menetelmää, jossa katalyytti otetaan talteen
 10 ja käytetään uudelleen.

Keksinnön tausta

2,6-difluoribentsonitriili on käyttökelpoinen väli-
 tuote monilla eri teollisuusaloilla, erityisesti maata-
 louskemikaaliteollisuudessa. Väliuotteen valmistamiseksi
 15 on käytetty monia eri menetelmiä. GB-patenttijulkaisussa
 2 142 018B, Ishira Sangyo Kaisha Limited, 2,6-dikloori-
 bentsonitriili saatetaan reagoimaan kaliumfluoridin kanssa
 ilman liuotinta 200 - 450 °C:ssa paineessa. Tarkemmin Is-
 hiran patentissa tuodaan esille, että käytettävä paine on
 20 vähintään 21,5 kg/cm². Sen lisäksi, että liuotinta ei käy-
 tetä, Ishiran esille tuomassa menetelmässä ei käytetä ka-
 talyyttiä. JP-patenttijulkaisussa nro 87-114 939, Derwent-
 julkaisu nro 87-183 186 126, Sumitomo Chem. Industries,
 bentsonitriili saatetaan reagoimaan alkalimetallifluoridin
 25 ja maa-alkalimetallifluoridin kanssa ilman liuotinta ja
 lämpötilassa, joka on 100 - 250 °C.

JP-patentissa 90-004 580, Derwent-julkaisu nro 83-
 05838K/03, Dainippon Ink Chemical, tuodaan esille menetel-
 mää p-fluorinitrobentseenin valmistamiseksi saattamalla
 30 seos, jossa on KF:a ja alkalimetallifluoridia (jokin muu
 kuin KF) tai maa-alkalimetallifluoridia, reagoimaan kruu-
 nueetterikatalyytin ja p-kloorinitrobentseenin kanssa. JP-
 patenttijulkaisussa nro 89-1 013 037, Derwent-julkaisu nro
 89-059218/08, Ihara Chemical Industries, tuodaan esille
 35 halogenoidun aromaattisen yhdisteen valmistus alkalimetal-

lifuoridilla katalyyttien seosta käyttäen. Katalyyttiseos käsittää kvaternaarisen ammoniumsuolan ja/tai kvaternaarisen fosfoniumsuolan ja kruunueetterin ja/tai polyalkyleeniglykolin.

- 5 US-patentissa nro 4 226 811, Bayer Aktiengesellschaft, tuodaan esille menetelmä aromaattisen rengasfluoraturun yhdisteen valmistamiseksi saattamalla substituoitu klooribentseeni reagoimaan kaliumfluoridin kanssa kruunueetterikatalyytin ja liuottimen läsnä ollessa. US-patentissa nro 4 978 769, Bayer Aktiengesellschaft, tuodaan esille menetelmä aromaattisen fluoraturun yhdisteen valmistamiseksi käyttäen nukleofiilista vaihtoreaktiota johdetun yhdisteen, kuten 2,6-difluoribentsonitriilin ja KF:n välillä siten, että mukana on faasinsiirtokatalyyttiä ja jonkin alkuaineiden jaksollisen järjestelmäryhmien 3 - 5 metallin tai alaryhmien alkuaineiden suolaa. Esimerkkeinä tällaisista suoloista ovat kromisuolat ($\text{CrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), rautasuolat (FeCl_3), kobolttisuolat ($\text{CoCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), sinkkisuolat (ZnCl_2) ja antimonisuolat (SbCl_3).

- 20 US-patentissa nro 3 300 537, Bennett, joka siirrettiin National Smelting Companylle, tuodaan esille menetelmä halogeeniaromaattisten renkaiden muuttamiseksi, joissa ei ole aktivointiryhmää, kuten nitroa, fluoratuksi aromaattiseksi yhdisteeksi. Tämä reaktio suoritetaan kuivalla alkalimetallifluoridilla lämpötilaltaan erittäin korkeissa reaktio-olosuhteissa, 300 - 700 °C:ssa, käyttämättä liuotinta tai katalyyttiä korkeissa paineissa.

- 25 Edellä oleva menetelmä huomioon ottaen on erittäin toivottavaa saada menetelmä, joka voisi tuottaa suuria saantoja, olisi ympäristöllisesti edullinen ja lisäksi taloudellinen. Eräs edellä kuvatun kruunueetterikatalyytin käyttöön liittyvä ongelma on se, että ne ovat äärettömän kalliita, jolloin menetelmät eivät ole taloudellisia kaupallisessa tuotannossa.

Keksinnön yhteenveto

Keksintö koskee menetelmää 2,6-difluoribentsonitriilin (tästä eteenpäin DFBN) valmistamiseksi. DFBN valmistetaan saattamalla 2,6-diklooribentsonitriili (tästä eteenpäin DCBN) reagoimaan lähes vedettömän metallifluoridin kanssa lämpötilassa, joka on noin 160 - 300 °C. Reaktio suoritetaan faasinsiirtokatalyytin läsnä ollessa. Faasinsiirtokatalyytti on tavallisesti polyeetteri, tetrasubstituoitu fosfoniumsuola, tetrasubstituoitu ammoniumsuola tai kryptandi.

Vedetön metallifluoridi voidaan valmistaa tislamalla atseotrooppisesti reaktioseos tyhjössä, kuivaamalla uunissa korkeissa lämpötiloissa, sumutuskuivaamalla tai käyttäen näiden tekniikoiden yhdistelmää. On edullista kuivata metallifluoridi ilman liuotinta, sillä se on yleensä hygroskooppinen ja vaikeasti kuivattava. Toisena etuna liuottimen käyttämättömyydessä on se, että tuotteen/liuottimen erotusta ei tarvita. Metallifluoridi voi olla natriumfluoridi, cesiumfluoridi, kaliumfluoridi, rubidiumfluoridi tai kupari(1)fluoridi, joista kaliumfluoridi on edullinen. Katalyyttinä käytetään edullisesti polyeette-reitä, joista kruunueetterit ovat edullisin polyeetterityyppi.

Eräs reaktion välituote on 2-kloori-6-fluoribentsonitriili (tästä eteenpäin CFBN). CFBN voidaan kierrättää seuraaviin reaktioihin osana menossa olevaa valmistusmenetelmää. Muutosreaktiossa DCBN:stä DFBN:ksi ei muodostu ainoastaan CFBN:ää välituotteena, vaan syntyneessä reaktiotuoteseoksessa voi olla myös reagoimatonta DCBN:ää ja tervoja (eli biaryylieettereitä).

Kun halogenidimuutosreaktio on suoritettu, reagoimatonta metallifluoridi ja metallikloridisuola voidaan erottaa suodattamalla tai edullisemmin uuttamalla vedellä. Syntynyt metallifluoridi/metallikloridisuolaliuos dekantoidaan sitten orgaanisesta faasista, ja se voidaan ohjata

höyryhaihdutuslaitteen läpi mahdollisten jäljellä olevien haihtuvien orgaanisten aineiden talteen ottamiseksi. Reaktioseoksen DFBN voidaan sitten erottaa reaktiotuoteseoksesta tyhjäotislausemenetelmiä käyttäen. Kun haluttu DFBN on

5 poistettu reaktiotuoteseoksesta, syntynyt seos, joka sisältää CFBN:ää, reagoimatonta DCBN:ää, katalyyttiä, tervoa ja mahdollisesti jäljelle jäänyttä DFBN:ää, voidaan kierrättää takaisin reaktioastiaan (toinen seos). Koko menetelmä voidaan toistaa tarvittaessa.

10 DCBN, CFBN ja mahdollinen jäljelle jäänyt DFBN voidaan erottaa ja kierrättää, jolloin saadaan kolmas seos, joka käsittää tervoa ja katalyytin. Käytettävän katalyytin luonteesta ja arvosta riippuen katalyytti voidaan ottaa talteen lisäämällä seos liuottimeen, kuten alkoholiin,

15 orgaaniseen aromaattiseen tai nitriililiuottimeen, ja suodattamalla syntynyt liukenematon katalyytti pois. Voidaan myös käyttää muita menetelmiä joidenkin katalyyttien talteen ottamiseksi, kuten höyryhaihdutusta tai tislautusta.

Keksinnön yksityiskohtainen kuvaus

20 Keksintö koskee menetelmää 2,6-difluoribentsonitriilin (tästä eteenpäin DFBN) valmistamiseksi. Keksinnön mukaan DFBN valmistetaan saattamalla 2,6-diklooribentsonitriili (tästä eteenpäin DCBN) reagoimaan lähes vedettömän metallifluoridin kanssa. Tavallisesti tämä halogeenivaihtoreaktio suoritetaan lämpötilassa, joka on noin 160 -

25 300 °C, noin ympäristön lämpötilassa. Reaktio suoritetaan faasinsiirtokatalyytin läsnä ollessa. Tässä käytettävällä termillä "faasinsiirtokatalyytti" tarkoitetaan katalyyttiä, joka lisää fluoridin pitoisuutta orgaanisessa faasis-

30 sa. Faasinsiirtokatalyytti valitaan tavallisesti ryhmästä, joka koostuu polyeettereistä; tetrasubstituoidusta fosfoniumsuolasta, tetrasubstituoidusta ammoniumsuolasta ja kryptandista. Polyeetterit ovat yleensä kruunueettereitä tai lineaarisia polyeettereitä.

Vedetön metallifluoridi voidaan valmistaa tislamalla reaktioseos atseotrooppisesti tyhjössä noin 110 °C:n lämpötilassa. Muita menetelmiä, kuten uunissa kuivaamista tyhjössä korkeissa lämpötiloissa tai sumutuskuivaamista tai näiden menetelmien yhdistelmää, voidaan käyttää metallifluoridin kuivaamiseksi. Metallifluoridi kuivataan sitten, että seos sisältää alle 0,1 paino-% vettä, edullisemmin alle 0,05 ja edullisimmin alle 0,01 paino-% vettä. Metallifluoridi voi olla natriumfluoridi, cesiumfluoridi, kaliumfluoridi, rubidiumfluoridi tai kupari(1)fluoridi, joista kaliumfluoridi on edullinen.

Katalyyttinä käytetään edullisesti polyeettereitä, joista kruunueetterit ovat edullisin polyeetterityyppi. 18-kruunu-6-eetterit ovat edullisia kruunueettereitä. Dibentso-18-kruunu-6-kruunueetteri on edullisin 18-kruunu-6-eetterityyppi, jota myy Parish Chemicals, Orem, Utah. Muita 18-kruunu-6-eettereitä voidaan myös käyttää katalyyttinä, kuten myös muita polymeeriä sisältäviä tai sisältämättömiä polyeettereitä. Ammoniumsuolat voivat olla kloridi- tai bromidisuoloja. Ammoniumsuola on tavallisesti fenyyli- trimetyyliammoniumkloridi, tetrapentyyliammoniumbromidi, Aliquat 335, joka tunnetaan 1-oktanaminiumina: N-metyyli-N,N-dioktilkloridi tai trioktyylimetyyliammoniumkloridi, didekyylitrimetyyliammoniumbromidi, tetradekyyli- trimetyyliammoniumbromidi tai Arquad 16/60, joka tunnetaan heksadekyylitrimetyyliammoniumbromidina. Fosfoniumsuolat voivat olla kloridi- tai bromidisuoloja. Käytettäviä fosfoniumsuoloja ovat tavallisesti 1-naftyyli- trimetyylitrifenyylifosfoniumkloridi, metoksimetyylitrifenyylifosfoniumkloridi, 4-nitrobentsyyli- trimetyylitrifenyylifosfoniumkloridi ja tetrafenyyli- fosfoniumkloridi. Voidaan myös käyttää kryptandeja, joissa on 6-heteroatomikruunujärjestelmä.

Valmistettaessa DFBN:ää noin 1 mooli DCBN:ää saate- taan reagoimaan noin 1 - 3 mooliekvivalentin kanssa metal- lifluoridia ja noin 0,001 - 0,5 mooliekvivalentin kanssa

katalyyttiä. Edullisemmin noin 1 mooli DCBN:ää saatetaan reagoimaan noin 1,5 - 2,5 mooliekvivalentin kanssa metallifluoridia ja noin 0,01 - 0,1 mooliekvivalentin kanssa katalyyttiä. Edullisemmin 1 mooli DCBN:ää saatetaan reagoimaan noin 1,8 - 2,2 mooliekvivalentin kanssa metallifluoridia ja noin 0,01 - 0,06 mooliekvivalentin kanssa katalyyttiä.

Reaktio suoritetaan tavallisesti lämpötilassa, joka on noin 160 - 300 °C, edullisemmin noin 190 - 260 °C, ja aedullisimmin noin 225 °C. Ammonium- ja fosfoniumsuolat voivat olla pysymättömiä mainituissa korkeissa lämpötiloissa. Siten tavallisesti reaktioiden lämpötilat eivät ole suurempia kuin noin 180 °C, kun katalyytteinä käytetään näitä suoloja; kuten esimerkeistä on kuitenkin nähtävissä, korkeampia lämpötiloja voidaan käyttää. Reaktioaika on tavallisesti noin 1 - 30 tuntia, edullisesti noin 10 - 24 tuntia. Reaktio suoritetaan tavallisesti noin ilmanpaineessa, joskin korkeampia paineita voidaan haluttaessa käyttää. Reaktioseoksen kiehumispiste on tavallisesti noin 200 - 235 °C, mutta se voi laskea reaktion edetessä. Siten, käytettäessä edellä mainittuja korkeampia lämpötiloja, reaktio voidaan suorittaa paineessa, joka on suurempi kuin ilmanpaine. Tämä pätee erityisesti silloin, jos reaktio suoritetaan suljetussa reaktioastiassa.

Reaktiossa muodostuu välituotetta, 2-kloori-6-fluoribentsonitriiliä. DFBN:n ja CFBN:n reaktiosaannot perustuvat käytettyyn DCBN:ään ja ovat noin 98 %. CFBN ja kaikki mahdollinen jäljelle jäänyt DFBN voidaan kierrättää seuraaviin reaktioihin osana menossa olevaa valmistusmenetelmää. Muutosreaktiossa DCBN:stä DFBN:ään ei muodostu ainoastaan CFBN:ää välituotteena, vaan syntyneessä reaktiotuoteseoksessa voi olla reagoimatonta DCBN:ää ja tervoa (eli biaryylieettereitä).

Edellä lueteltujen menetelmien lisäksi metallifluoridien kuivaaminen voidaan suorittaa yhdistämällä kata-

lyytti, DCBN, metallifluoridi ja bentsonitriiliyhdiste, joka on valittu ryhmästä, joka koostuu DFBN:stä, CFBN:stä ja näiden seoksista, reaktioastiassa ja kuumentaa seosta hitaasti palautusjäähdytyslämpötilaan tyhjössä. Lämpötila on tavallisesti korkeintaan noin 130 °C tyhjössä. Vaikka seoksen kuumennusaika ei ole kriittisen tarkka, tavallisesti seosta kuumennetaan noin 0,1 - 24 tuntia, edullisesti noin 1 - 10 tuntia. Lämpötila pidetään yllä noin puolen tunnin - 24 tunnin ajan, edullisesti noin 1 - 10 tunnin ajan, samalla kun tislataan noin 75 paino-% kaikista reaktioastiassa olevista DFBN- ja/tai CFBN-yhdisteistä. Tavallisesti käytetään tyhjötislausta bentsonitriiliyhdisteiden poistamiseen niin alhaisessa paineessa kuin mitä on käytännöllistä, tavallisesti absoluuttisessa paineessa, joka on noin 20 mmHg. Kuivaamisen jälkeen syntyneen seoksen lämpötila nostetaan sitten noin 160 - 300 °C:seen, jotta halogeenivaihtoreaktio etenee edellä kuvatulla tavalla. Vaihtoehtoisesti katalyytti ja DCBN voidaan lisätä reaktioastiaan sen jälkeen, kun metallifluoridi on kuivattu edellä kuvatulla tavalla.

Reaktiotuoteseos voidaan suodattaa reagoimattomien metallifluoridisuolojen ja muiden sivutuotesuolojen poistamiseksi. Edullisesti reaktiotuoteseos pestään vedellä näiden suolojen poistamiseksi. Tämä vesipesuvaihe tapahtuu tavallisesti noin 70 °C:ssa, joskin voidaan käyttää lämpötiloja, jotka ovat noin 35 - 100 °C. Syntynyt metallifluoridi/metallikloridisuolaliuos dekantoidaan sitten orgaanisesta faasista, ja sille voidaan suorittaa höyryhaihdutus mahdollisesti jäljellä olevien haihtuvien orgaanisten aineiden talteen ottamiseksi.

On edullista edelleen pelkistää orgaanisessa faasissa olevat ilmastetut suolat edellä olevan vesipesuvaiheen jälkeen, jotta voidaan estää ilmastettua metallifluoridia muodostamasta lisää tervaa tuotteen talteenottovaiheessa. Ilmastetut suolat voidaan poistaa toisella vesipe-

sulla. Edullisessa menetelmässä orgaanisessa faasissa olevien ilmastettujen suolojen pelkistämiseksi pestylle reaktiotuoteseokselle suoritetaan kaksivaiheinen vastavirtauutto suolapitoisuuden rajoittamiseksi orgaanisessa faasissa alle 0,5 paino-%:iin. Lisäetuna suolapitoisuuden alentamisessa on se, että minimoidaan kaikkien valmistusmenetelmässä käytettävien ruostumattomasta teräksestä valmistettujen välineiden korroosiota.

DFBN voidaan sitten erottaa pestystä ja pesemättömästä reaktiotuoteseoksesta käyttäen tyhjötislausmenetelmiä. Jälleen paine pidetään niin alhaisena kuin se on käytännöllistä pitää, tavallisesti noin absoluuttisessa paineessa, joka on noin 20 mmHg. Tyhjöä pidetään yllä noin 1 - 12 tunnin, tavallisesti noin 8 tunnin ajan. Lämpötila pidetään noin 150 - 90 °C:ssa tänä aikana, tavallisesti noin 110 °C:ssa; jos reaktiotuoteseos on kuitenkin pesemättömä, lämpötila voi olla niinkin korkea kuin 230 °C. Kun haluttu määrä DFBN:ää on poistettu reaktiotuoteseoksesta, syntynyt seos, jossa on CFBN:ää, reagoimatonta DCBN:ää, jäljelle jäänyttä DFBN:ää, katalyyttiä ja tervoja, voidaan kierrättää takaisin reaktioastiaan. Tämä kierto voidaan toistaa, kunnes tervan poisto on riittävä.

Koska edulliset katalyytit ovat kalliita, näitä aineita käytettäessä on edullista käyttää katalyytin talteenottojärjestelmää. On myös edullista ainakin määrääjain poistaa syntyneitä tervoja reaktioastiasta, sillä ne lisääntyvät ajan kuluessa. Keksintö käsittää siten DFBN:n erottamisen reaktiotuoteseoksesta, jolloin saadaan toinen seos, joka käsittää CFBN:ää, reagoimatonta DCBN:ää, katalyytin ja reaktiosta syntyneet tervat, ja DCBN:n ja CFBN:n erottamisen toisesta seoksesta, jolloin saadaan kolmas seos, joka käsittää tervat ja katalyytin, ja erotettujen DCBN:n ja CFBN:n kierrättämisen takaisin reaktioastiaan.

DCBN ja CFBN erotetaan tavallisesti toisesta seoksesta käyttäen joko tyhjö- tai höyrytislaus (höyryhaihdu-

tus) -menetelmiä. Erotukseen käytetään edullisesti tyhjö-
 tislusmenetelmiä. Koska DCBN:n tislus voi olla tehoton-
 ta, on edullista antaa DCBN:n reagoida mahdollisimman lop-
 puun asti ennen tervan poisto- ja katalyytin talteenotto-
 5 toimenpiteitä. Jos käytetään höyrytislusta, syntynyt ve-
 sifaasi dekantoidaan syntyneestä orgaanisesta faasista, ja
 se voidaan sen jälkeen kaataa aktiivihiilisuodattimen läpi
 vesifaasissa mahdollisesti olevien orgaanisten aineiden
 poistamiseksi ennen pois heittämistä. Käytettäessä höyry-
 10 tislusta saadaan aikaan pienin mahdollinen kiehuminen,
 heterogeeninen atseotrooppi, jonka avulla höyrytislus
 voidaan tavallisesti suorittaa noin ilmanpaineessa ja noin
 100 °C:ssa. Kun höyryhaihdutustoimenpide on suoritettu,
 haihdutusastian pohjalla oleva orgaaninen faasi voi olla
 15 vaikea dekantoida vesifaasista, koska orgaanisen faasin
 jäätymispiste on tavallisesti hyvin lähellä noin 100 °C:n
 lämpötilaa. Valinnaisesti voidaan käyttää tehokasta sula-
 teliuotinta, kuten bifenyylifenyyllieetteriä (tästä eteen-
 päin BIPPE), jotta orgaanisessa faasissa olisi vähemmän
 20 viskoosia. Sulateliuotuksen käytön avulla dekantointitoi-
 menpide on helpompi suorittaa.

Toinen menetelmä reagoimattoman DCBN:n ja CFBN:n
 talteen ottamiseksi tervoista ja katalyytistä on suorittaa
 tyhjötislus siten, että mukana on tai ei ole sulateliuo-
 25 tinta. Suurimpana etuna tyhjötislauksessa on höyrytislauk-
 seen verrattuna se, että vältetään suhteellisen kylmän
 viskoosin nesteen tai puolikiinteän orgaanisen faasin de-
 kantoimiselta vedestä. Suurimpana haittana on se, että
 tyhjötislauksen lopussa saatavan orgaanisen faasin tila-
 30 vuus on erittäin pieni, vaikka käytetään sulateliuotinta.
 Suoritettaessa tyhjötislusta käytetään tavallisesti pie-
 nitilavuuksista esikuumenninta, joka voi toimia lämpöti-
 loissa, jotka ovat suurempia kuin noin 235 °C. Tyhjötis-
 laus suoritetaan tavallisesti noin 250 °C:ssa ja niin al-
 35 haisessa tyhjössä kuin mitä on käytännöllistä, esim. noin

20 mmHg:n absoluuttisessa paineessa. Voidaan käyttää kuumaa lauhdutinta, mikäli DCBN:ää on mukana suhteellisen suuria määriä; muutoin lauhdutin, joka voi toimia lämpötiloissa, jotka ovat noin 65 °C, voi olla riittävä estämään CFBN:ää jäätymästä. Tyhjötislauslaite käsitää edullisesti kolonnin takaisinvalumisen estävän tukipylvään tai lukon, joilla estetään DCBN:n ja CFBN:n häviöt tervoihin.

Valitun katalyytin arvosta ja sen talteenoton taloudellisuudesta riippuen talteenotto voi tapahtua höyryhaihdutus-, uutto-, tislaus- ja suodatusmenetelmillä. Katalyytti voidaan ottaa talteen kolmannelta seoksesta, joka sisältää tervoja (ja sulateliuottimen, mikäli sitä käytetään), höyryhaihduttamalla ja sen jälkeen tislamalla. Edullinen menetelmä on liuottaa tervat ja sulateliuotin sopivaan liuottimeen ja ottaa liukenematon katalyytti talteen suodattamalla. Koska jotkut ammonium- tai fosfoniumkatalyytit ovat helposti saatavilla olevia ja hinnaltaan edullisia, katalyyttiä ei tarvitse ottaa talteen katalyytti- ja tervaseoksesta, vaan sen sijaan seos tavallisesti heitetään pois.

Tervat voidaan liuottaa alkoholiin, orgaaniseen aromaattiseen tai nitriililiuottimeen, kuten metanoliin, asetoniin, asetonitriiliin, tolueeniin ja klooribentseeniin. Liuotin on edullisesti metanoli. Voidaan käyttää liuotin-tervasuhteita, joissa liuottimen suhde tervan painoon on noin 5:1 - 20:1, ja suhde, joka on noin 10:1, on tavallisimmin käytetty. Tervanuuttovaihe voidaan suorittaa lämpötilassa, joka on liuottimen jäätympisteeseen ja kiehumispisteeseen välillä, joskin tervan uutto suoritetaan tavallisesti kohtuullisissa lämpötiloissa, esim. noin 20 °C:ssa.

Liuotin liuottaa tervat ja sulateliuottimen, mutta katalyytti saostuu ulos liuotimesta. Katalyytti voidaan sen jälkeen ottaa talteen hyvin tunnettuja suodatusmenetelmiä käyttäen. Tällaisia menetelmiä voivat olla, mutta

eivät rajoitu näihin, sentrifugit ja paine- tai tyhjösuodattimet. Sopivia suodatuslaitteita ovat putki-, vaakatai pystytyyppiset levy- tai imusuodatintyyppiset suodattimet, joiden kapasiteetti on noin 25 ft³ ja joissa suodot-

5 kakkua (talteen otettua saostumaa) voidaan pestä. Talteen otettu katalyytti pestään tavallisesti orgaanisella liuot-

10 timella ja vedellä, kuivataan ja sen jälkeen palautetaan reaktioastiaan. Haluttaessa talteen otettu katalyytti voidaan ottaa talteen suodatuslaitteesta liuottamalla katalyytti lämpimään (esim. vähintään 60 °C) DFBN-, DCBN-, CFBN-virtaan tai näiden yhdistelmään, ja sen jälkeen palauttaa liuotettu katalyyttivirta reaktioastiaan. Liuotin ei ainoastaan liuota tervoja, vaan toimii myös laimentime-

15 na fluoridipitoisuuden alentamiseksi tervavirrassa, joka sopivasti heitetään pois.

Esimerkit

Esimerkki 1

Osa A: DCBN:n fluoraus KF:llä

230 g (165 ml) DFBN:ää, 203 mg (3,5 moolia) kuivaa

20 KF:a ja 285 g (1,66 moolia) DCBN:ää laitettiin 1 000 ml:n neljäkaulaiseen lasipyörökolviin ja sisältöä kuumennettiin. Kolvi oli varustettu lauhduttimella, mekaanisella sekoittajalla ja lämmönlähteellä. Lauhdutin asennettiin reaktioastian (kolvi) ja typpilähteen väliin. Kun KF oli

25 lisätty DFBN:ään ja DCBN:ään, reaktioseosta ei voitu sekoittaa, ennen kuin lämpötila oli 140 °C. Astia kuumennettiin 150 °C:seen. Reaktion alussa DCBN:n konsentraatio oli 55,3 painoprosenttia (tästä eteenpäin paino-%). DFBN-konsentraatio oli 44,7 paino-%. Ei ollut mitään merkkiä, että reaktio olisi edennyt, sillä DCBN:n konsentraatio ei

30 muuttunut 1,5 tunnin aikana. Tässä vaiheessa lisättiin 3 g tris(dioksa-3,6-heptyyli)aminofaasinsiirtokatalyyttiä. Astian lämpötila nostettiin 170 °C:seen. Kun reaktioaikaa oli kulunut 24 tuntia, DCBN:n konsentraatio oli 45 paino-%, CFBN-konsentraatio oli 8 paino-% ja DFBN-tuotteen

35

konsentraatio oli 40 paino-%. 48 tunnin kuluttua DCBN:n konsentraatio oli 40 paino-%, CFBN-konsentraatio oli 13 paino-% ja DFBN-tuotteen konsentraatio oli 48,7 paino-%. Lisättiin sitten 2 g 18-kruunu-6-katalyyttiä. 72 tunnin kuluttua DCBN:n konsentraatio oli 18 paino-%, CFBN-konsentraatio oli 27 paino-% ja DFBN-tuotteen konsentraatio oli 51 paino-%. Koska reaktio eteni hitaasti, lisättiin vielä 2,8 g 18-kruunu-6-katalyyttiä. 96 tunnin kohdalla DCBN:n konsentraatio oli 1 paino-%, CFBN-konsentraatio oli 16 paino-% ja DFBN-tuotteen konsentraatio oli 80 paino-%. 120 tunnin kohdalla lähtöaine saatettiin reagoimaan, CFBN-konsentraatio oli 7 paino-% ja DFBN-tuotteen konsentraatio oli 89 paino-%. 146 tunnin kohdalla CFBN-konsentraatio oli 3 paino-% ja DFBN-tuotteen konsentraatio oli 93 paino-%. 150 tunnin kohdalla CFBN-konsentraatio oli 2 paino-% ja DFBN-tuotteen konsentraatio oli 97 paino-%. Reaktiotuoteseoksen annettiin jäähtyä 55 °C:seen, lisättiin 1 100 ml vettä ja seoksen faasit erotettiin. Syntyneen suolaliuoksen (kylläinen suolaliuos) konsentraatio oli 14 paino-%. Pestyä tuotetta oli 457,5 g, 96,4 paino-% DFBN:ää, laskettu saanto oli 460 g, 95,8 %:n saanto perustuen DCBN-lähtöaineseen ja DFBN-tuotteeseen, jota syötettiin.

Osa B: DFBN-tuotteen höyryhaihdutus

Suurin osa vaiheen A tuotteesta (453 g, 96,4 paino-% DFBN:ää) laitettiin yhden litran nelikaulapyörökolviin. Kolvi varustettiin lyhyellä vigraux-kolonnilla, lauhduttimella, höyryn vastaanottoputkella ja lämmönlähteellä. Höyryn vastaanottoputkea jäähdytettiin jää/vesihauteessa. DFBN:n höyrytislaus kesti neljä tuntia, ja se suoritettiin, jotta saatiin selville mahdollinen tuotehäviö, mikäli tämä menetelmävaihe liitettäisiin menetelmäsarjaan faasin poiston sijaan. DFBN-tisle erotettiin vedestä, sulatettiin ja otettiin talteen taarattuun näytepulloon. Tisle painoi 403 g ja käsitti 98,4 paino-% DFBN:ää. DFBN:n laskettu saanto oli 430 g, joka oli 93,6

paino-% perustuen DFBN-lähtöaineeseen, jota syötettiin tislauksastiaan. Veden tislaukskolonni painoi 1 925 g, ja jäljelle jäänyt vesi tislauksastiassa painoi 117 g. Höyrytislauksessa yhteensä käytetty vesi oli 2 042 g. Tislauksastia sisälsi pienen määrän (16 g) DFBN:ää, joka ei tislautunut kolonnin yli. Pieni määrä eutektistä seosta, jossa oli 80 paino-% DFBN:ää ja 16 paino-% CFBN:ää, erotettiin kiinteytyntä DFBN-tuotetta sisältävän astian yläosasta.

10

Esimerkki 2**DCBN:n fluoraus KF:lla**

15

462 g (330 ml) 3,32 moolia) DFBN:ää ja 285 g (1,66 moolia) DCBN:ää laitettiin 1 000 ml:n neljäkaulaiseen (Monel 400) sylinterimäiseen kolviin, jossa oli neljä sisäistä väliseinää. Kolvi oli varustettu kahdella lauhduttimella, mekaanisella sekoittajalla, jossa oli kaksi päällekkäistä sekoittajaa, sekä lämmönlähteellä. Toinen lauhdutin asennettiin reaktioastian (kolvi) ja typenpoistoputken väliin. 205 g (3,5 moolia) KF:a lisättiin reaktioseokseen sen jälkeen, kun astia oli kuumennettu 170 °C:seen. Lämpötilansäädin asetettiin 170 °C:seen ja lisättiin 4 g 18-kruunu-6-katalyyttiä (0,5 paino-% perustuen DFBN:n ja reagoivien aineiden painoon). Reaktion alussa DCBN:n konsentraatio oli noin 38,3 paino-%. Neljän tunnin kuluttua DCBN-konsentraatio oli 23,3 paino-%. CFBN-konsentraatio oli 12,3 paino-%, DFBN-tuotteen konsentraatio oli 60 paino-%. Sekoitussnopeus säädettiin arvoon 300 rpm. 18 tunnin kohdalla DCBN-konsentraatio oli 5,5 paino-%, CFBN-konsentraatio oli 18,2 paino-% ja DFBN-tuotteen konsentraatio oli 74,7 paino-%. Sekoitussnopeutta nostettiin arvoon 400 rpm. 24 tunnin kohdalla DCBN-konsentraatio oli 3,3 paino-%, CFBN-konsentraatio oli 16 paino-% ja DFBN-tuotteen konsentraatio oli 78,3 paino-%. 40 tunnin kohdalla DCBN-konsentraatio oli 1,4 paino-%, CFBN-konsentraatio oli 14 paino-% ja DFBN-tuotteen konsentraatio oli 82 paino-%. Sekoi-

35

tusnopeutta nostettiin arvoon 1 000 rpm ja sitten se hiljennettiin arvoon 600 rpm, koska moottori ei pystynyt ylläpitämään suurempaa nopeutta. 48 tunnin kohdalla CFBN-konsentraatio oli 3 paino-% ja DFBN-tuotteen konsentraatio oli 93 paino-%, ja lisättiin 3,6 g 18-kruunu-6-eetterikatalyyttiä, jolloin katalyyttiä oli lisätty yhteensä 7,6 g (1,02 paino-% perustuen DFBN:ään sekä reagoivien aineiden painoon). 64 tunnin kohdassa CFBN-konsentraatio oli 1,4 paino-% ja DFBN-tuotteen konsentraatio oli 98 paino-%. Reaktiotuotteiden seoksen annettiin jäähtyä 35 °C:seen yön yli.

Seuraavana päivänä seos höyrytislattiin esimerkissä 1 kuvatulla tavalla. Kaikki orgaaniset aineet (DFBN) tislautuivat 2,5 tunnissa. Syntynyt reaktioastiasta saatu KCl/KF-suolaliuos (kylläinen suolaliuos) värjäytyi kullankeltaisesta saostumasta. Suolan konsentraatio laskettiin 30 paino-%:ksi. DFBN-tisla erotettiin vesitisleestä, sulatettiin ja otettiin talteen taarattuun näytepulloon. DFBN-tisla painoi 630,5 g ja sen puhtaus oli 98,4 %. Tislautunut vesi painoi 2 592 g. Talteen otetun DFBN:n kokonaispaino oli 626,7 g (4,5 moolia), ja talteen otetun CFBN:n kokonaispaino oli 10,2 g (0,07 moolia). DFBN:n ja CFBN:n saanto oli 93 % teoreettisesta painosta.

Esimerkki 3

DCBN:n fluoraus KF:lla

462 g (3,32 moolia) (330 ml) DFBN:ää ja 285 g (1,66 moolia) DCBN:ää laitettiin 1 000 ml:n neljäkaulaiseen (Monel 400) sylinterimäiseen kolviin, jossa oli neljä sisäistä väliseinää. Kolvi oli varustettu kahdella lauhduttimella, mekaanisella sekoittajalla, jossa oli kaksi päällekkäistä sekoittajaa, sekä lämmönlähteellä. Toinen lauhdutin asennettiin reaktioastian (kolvi) ja typenpoistoputken väliin. Lämmönsäädin asetettiin 150 °C:seen. 205 g (3,5 moolia) KF:a lisättiin reaktioseokseen, kun lämpötila oli 150 °C. Reaktioseosta jauhettiin suurinopeuksisessa rouhi-

messa (18 000 rpm) kaksi minuuttia KF-kiteiden koon pienentämiseksi. Rouhimisen jälkeen lisättiin 10 g 18-kruunu-6-katalyyttiä (1,0 mooli-% perustuen KF:iin). Reaktion alussa DCBN:n konsentraatio oli noin 38,3 paino-%, CFBN-konsentraatio oli 4,8 paino-% ja DFBN-tuotteen konsentraatio oli noin 63,1 paino-% ja sekoitusnopeus säädettiin arvoon 500 rpm. 18 tunnin kuluttua lähtöainetta oli 14 paino-%, CFBN-konsentraatio oli 14 paino-% ja DFBN-tuotteen konsentraatio oli 71,1 paino-%, ja sekoitusnopeus säädettiin arvoon 400 rpm. 24 tunnin kohdalla DCBN-konsentraatio oli 7,1 paino-%, CFBN-konsentraatio 17 paino-% ja DCBN-konsentraatio 1,4 paino-%, CFBN-konsentraatio oli 9,7 paino-% ja DFBN-tuotteen konsentraatio oli 87,8 paino-%. Sekoitusnopeus säädettiin suuremmaksi arvoon 1 000 rpm ja laskettiin sitten arvoon 500 rpm, sillä moottori ei kyennyt ylläpitämään suurempaa nopeutta. 48 tunnin kohdalla CFBN-konsentraatio oli 12 paino-% ja DFBN-tuotteen konsentraatio oli 84,5 paino-% ja lisättiin 2 g 18-kruunu-6-katalyyttiä. 64 tunnin kohdalla CFBN-konsentraatio oli 8,4 paino-% ja DFBN-tuotteen konsentraatio oli 90,3 paino-%. 72 tunnin kohdalla CFBN-konsentraatio oli 6,9 paino-% ja DFBN-tuotteen konsentraatio oli 91 paino-%. 88 tunnin kohdalla CFBN-konsentraatio oli 4,5 paino-% ja DFBN-tuotteen konsentraatio oli 94 paino-%. 96 tunnin kohdalla CFBN-konsentraatio oli 2,5 paino-% ja DFBN-tuotteen konsentraatio oli 97,2 paino-%. 120 tunnin kohdalla CFBN-konsentraatio oli 2 paino-% ja DFBN-tuotteen konsentraatio oli 98 paino-%.

Reaktioseoksen annettiin jäähtyä 45 °C:seen, lisättiin 700 ml vettä ja seoksen faasit erotettiin. Syntyneen suolaliuoksen suolapitoisuus oli 27 paino-%. Pesty orgaaninen tuote painoi 645 g ja oli 98-prosenttisesti puhdasta DFBN:ää (saanto 91,3 %).

Esimerkki 4**Valmistukset**

Seuraavia menetelmiä ja välineitä käytettiin hyväksi esimerkissä 4:

5 1. Glykoli/vesikiertohaude, joka pumppaa sopivasti temperoitua liuosta tislaukskolonnin läpi lauhduttimen ja tisleen talteenottoastian kautta aineiden jäätyksen estämiseksi.

10 2. Yläpuolinen sekoitusjärjestelmä lasitavaroille, joka käsittää hiotusta lasista valmistetun sekoitusvarren sekä teflonista valmistetun Ace TRUBORE -sekoituslaakerin, joka käsittää sisäisen teflonlaakerin, nailonholkin ja FETFE "O" -renkaan, nailonlukkomutterin, teflonisen "O"-rengaskiinnityssinkilän ja Ace-ruuvikierteisen lasiadapterin. Tämän kokoonpanon toivottiin kestävän tyhjöä 0,1 mm:iin asti ja estävän haihtuvien orgaanisten aineiden vuotoa korkealämpötilaisen reaktion aikana.

15 3. Uunikuivattuja ruostumattomasta teräksestä valmistettuja putkia hankittiin ravistelupöydän käytön yhteydessä.

20 4. Hankittiin esilämmitetty koeputkireaktorijärjestelmä.

25 250 ml:n kolmikaulapyörökolviin, joka oli varustettu yläpuolisella sekoittajalla ja vaipallisella tislauslaitteistolla (tyhjövaippa, 10-kerroksinen Oldershaw-kolonne, jossa vaipallinen haarakappale ja tisleen keräysastia), laitettiin 42 g DFBN:ää (sulatteena). Sisältö lämmitettiin 60 °C:seen, jonka jälkeen lisättiin 141 g (0,9 moolia) CFBN:ää, 86 g (0,5 moolia) DCBN:ää, 8,0 g IPN:ää (sisäinen standardi), 9,1 g (0,025 moolia) dibentso-18-kruunu-6-kruunueetterikatalyyttiä ja 65 g (1,1 moolia) KF:a. Seoksen kokonaispaine ennen tislautusta oli 351,5 g. Järjestelmään johdettiin tyhjö ja sen paine alennettiin hitaasti ≤ 10 torriin. Samalla kun haluttu paine muodostui, vettä tislautui voimakkaasti järjestelmästä. Kun ha-

30

35

luttu paine oli saavutettu, astian lämpötilaa lisättiin, kunnes liuos kiehui rauhallisesti palautusjäähdytyslämpötilassa (lämpötila ≤ 110 °C). Kun järjestelmän oli annettu tasapainottua 10-kerroksisen Oldershaw-kolonnin kautta, 5 palautusjäähdytysjakokappale, joka oli asetettu palautusjäähdytysuhdearvoon 5:1, laitettiin päälle ja 36 g DFBN:ää otettiin talteen yläpuolelta 2 - 3 tunnin aikana. Seoksen kokonaispaino tislauksen jälkeen oli 316 g. Ilmanpaine saatiin takaisin järjestelmään typen avulla, ja 10 reaktioseoksen lämpötila säädettiin arvoon 100 °C. Seoksesta otettiin sitten näytteitä ja ne analysoitiin neste-kromatografoimalla, ja vesi tarkastettiin Karl Fisherin titrauslaitteistossa käyttäen seuraavaa menetelmää:

Kahta 15 cm:n kertakäyttölasipipettiä (joista toisesta 15 pipetistä kärki katkaistu pois ja toiseen injisoitu pieni suodatinpaperitulppa) ja 20 ml:n astiaa kuumennettiin noin 60 °C:seen lämpötykillä. Ehjä pipetti laitettiin 20 ml:n astiaan lähelle reaktiokokoonpanoa ja rikottua pipettiä käytettiin poistamaan 1 - 2 ml:n näyte seoksesta. 20 Näyte siirrettiin nopeasti ehjään pipettiin ja pipetti, astia ja liuos vietiin nopeasti titrauslaitteeseen. Pipetin kumia käytettiin apuna työnnettäessä lämmin liuos suodatinpaperitulpan läpi ja pipetin varsiosa ja neljä pisaraa (60 mg) nestettä lisättiin AquastarTM-titrauslaitteeseen. 25

Kun seos oli todettu kuivaksi, liuoksen lämpötila nostettiin 200 °C:seen, jolloin reaktio saattoi alkaa. Reaktion aikana seoksen vaaleankeltainen väri muuttui kullankeltaisesta vaaleanruskeaksi. Jotkut KF- ja KCl-suolat muodostivat kuoren reaktioseoksen pinnan yläpuolelle. 30 Reaktioseoksesta otettiin aika ajoin näytteitä ja analysoitiin neste- tai kaasukromatografoimalla. Reaktion lopussa helposti sekoitettavissa oleva seos jäähdytettiin 100 °C:seen ja kaadettiin yhden litran muoviseen erotus- 35 suppiloon, johon oli etukäteen lisätty 250 - 500 ml vettä

(esilämmitetty 80 °C:seen). Kaksifaasiseosta ravisteltiin ja sitten faasien annettiin erottua noin 1 - 3 minuutin ajan. Pohjalla oleva orgaaninen kerros erotettiin sitten yläpuolella olevasta vesikerroksesta. Pieni kiintoainetta sisältävä kerros havaittiin kerrosten välillä, ja se ohjattiin mukaan orgaaniseen kerrokseen. Jäljellä olevan kullankeltaisen vesikerroksen yläpuolella havaittiin pieniä kerääntymiä orgaanista ainetta. Kun erotus oli päättynyt, kummankin kerroksen orgaanisen aineen pitoisuudet määritettiin. Orgaaninen faasi sisälsi noin 90 g DFBN:ää, 130 g CFBN:ää, 20 g DCBN:ää, 9 g katalyyttiä, 3 g erilaisia biaryylieetteriepäpuhtauksia ja sisäistä standardia. Orgaaninen seos palautettiin sitten reaktioastiaan seuraavaa kierrosta varten.

Esimerkki 5

Kierros nro 2

Esimerkin 4 aikaisemmasta reaktiosta saatu orgaaninen aine siirrettiin 250 ml:n kolmikaulaiseen pyörökolviin, joka oli varustettu yläpuolisella sekoittajalla ja vaipallisella tisluslaitteistolla (tyhjövaippa, 10-kerroksinen Oldershaw-kolonne, vaipallinen haarakappale ja tisleen keräysastia). Sisältö lämmitettiin 60 °C:seen, jonka jälkeen järjestelmä saatettiin tyhjöön, ja järjestelmän paine alennettiin hitaasti noin 10 torriin ja osa DFBN:ää, joka oli muodostunut edellisessä reaktiossa (73,5 grammaa, 0,52 moolia) poistettiin tislaamalla. Tämä tislus myös kuivasi tehokkaasti järjestelmää valmistettaessa sitä seuraavaan DCBN:n ja KF:n lisäykseen. Kun DFBN-tuote oli poistettu, tyhjö poistettiin typellä ja reaktioastiaan lisättiin DCBN:ää (86 g, 0,5 moolia) ja KF:a (65 g, 1,1 moolia). Järjestelmää kuivattiin edelleen tyhjötislaamalla jäljellä oleva DFBN ja noin 1 paino-% CFBN:ää. Kun sisältö oli kuiva (< 100 ppm vettä Karl Fisher -titrauslaitteessa määritettynä), se kuumennettiin 200 °C:seen 18 - 24 tunniksi. Kun reaktio oli päättynyt, reaktiotuoteseos käsi-

telttiin esimerkissä 4 kuvatulla tavalla suolojen poistamiseksi ja orgaaninen faasi sisälsi noin 70 g DFBN:ää, 120 g CFBN:ää, 40 g DCBN:ää, 9 g katalyyttiä, 6 g seosta, jossa oli kolmea biaryylieetteriepäpuhtautta ja sisäistä standardia.

Esimerkki 6

30 kierroksen simulointi (suhteessa tervoihin)

Terva-aine (20 g:n seos, jossa oli fluorattuja ja kloorattuja biaryylieettereitä) yhdistettiin 200 g:n (1,44 moolia) kanssa DFBN:ää, 56 g:n (0,326 moolia) kanssa DCBN:ää, 41,6 g:n (0,74 moolia) kanssa KF:a, 8,0 g:n kanssa dibentso-18-kruunu-6-katalyyttiä ja sisäisen standardin kanssa 500 ml:n kolmikaulapyörökolvissa, joka oli varustettu yläpuolisella sekoittajalla ja vaipallisella tisluslaitteistolla (tyhjövaippa, 10-kerroksinen Oldershaw-kolonne, vaipallinen haarakappale ja tisleen keräysastia). Noin 50 ml DFBN:ää poistettiin tyhjötislaamalla, minkä jälkeen tyhjö rikottiin typellä ja seosta kuumennettiin 200 °C:ssa 14 tuntia. Seos jäädytettiin sitten 60 °C:seen ja kaadettiin 260 g:aan vettä (esilämmitetty 60 °C:seen). Kerrokset erotettiin ja tuote analysoitiin niistä. Orgaaninen kerros sisälsi 40,5 g (0,29 moolia) lisää DFBN:ää, 49 g (0,32 moolia) CFBN:ää, 0 g DCBN:ää, 8,0 g dibentso-18-kruunu-6-katalyyttiä ja 2,9 g lisää biaryylieetteritervoja.

Esimerkki 7

Tervan puhdistussarjasta talteen otetun dibentso-18-kruunu-6-katalyytin käyttö

Talteen otettu dibentso-18-kruunu-6-katalyytti (4,85 g, 0,01 moolia) yhdistettiin kierrätetyn orgaanisen seoksen kanssa (28 g DFBN:ää, 56 g CFBN:ää ja 10 g DCBN:ää), lisättiin edelleen DCBN:ää (46,3 g, 0,27 moolia), KF:a (33 g, 0,57 moolia) ja sisäistä standardia 250 ml:n kolmikaulapyörökolvissa, joka oli varustettu yläpuolisella sekoittajalla ja vaipallisella tisluslaitteistol-

la (tyhjövaippa, 10-kerroksinen Oldershaw-kolonni, vaipallinen haarakappale ja tisleen keräysastia). Noin 50 ml DFBN:ää poistettiin tyhjötislaamalla, minkä jälkeen tyhjö rikottiin typellä ja seosta kuumennettiin 210 - 220 °C:ssa 11 tuntia, se jäädytettiin 80 °C:seen ja pestiin esimerkiksi 6 kuvatulla tavalla. Lopullinen orgaaninen kerros sisälsi noin 25,5 g (0,18 moolia) DFBN:ää, 49 g (0,32 moolia) CFBN:ää, 12 g (0,07 moolia) DCBN:ää, 5,3 g dibentso-18-kruunu-6-katalyyttiä ja 2,7 g biaryylieetteritervoja.

10

Esimerkki 8**Katalyytin seulontaesimerkit****Osa A: Seulontamenetelmässä käytetty laitteisto**

15

Useita katalyyttejä seulottiin käyttäen putkireaktorikoejärjestelmää. Kuuttatoista putkea (1/2" x 10,25", korkillisia), jotka oli asetettu päällekkäin kahden valsatun alumiinitelan väliin (9,125" x 10,25"), kuumennettiin neljällä Chromalox^R-sähkökuumennuspatruunalla, kaksi kummassakin telassa. Koko kokoonpano asetettiin ravistelupöydälle (Eberback 6005, jossa oli räjähdysten kestävä moottori ja 6040-kalusterasia) sekoitusta varten ja lämpötilaa säädettiin käyttäen tunnettuja laitteita. Tällä laitteistolla voitiin seuloa kuusitoista katalyyttiä/olosuhdetta yhdellä kertaa, mikä helpotti seulontaa merkittävästi.

20

25

Osa B: Seulonnassa käytetty menetelmä

30

35

Varattiin kolme putkea kutakin seulottavaa katalyyttiä kohden ja putkiin laitettiin halutut aineet (DCBN, KF, katalyytti ja DFBN). Viisitoista putkea laitettiin valsattujen alumiinitelosten väliin ja niitä kuumennettiin ennalta sovitussa lämpötilassa 12 tuntia. Yksi putki otettiin sitten ulos kustakin kolmen putken joukosta, jonka jälkeen jäljellä olevia putkia kuumennettiin vielä 12 tuntia toisessa ennalta sovitussa (korkeammassa) lämpötilassa. Tämän kierroksen lopussa otettiin toinen putki kustakin putkijoukosta ja jäljelle jääneitä putkia kuumennet-

5 tiin kolmannessa (korkeammassa) ennalta sovitussa lämpötilassa loput 12 tuntia. Viimeiset putket otettiin pois tältä kierrokselta. Kussakin putkessa oleva tuoteseos liuotettiin asetonitriiliin KCl:n ja jäljellä olevan KF:n saostamiseksi. Syntyneestä asetonitriililiuoksesta otettu näyte analysoitiin sitten neste- tai kaasukromatografi-

Osa C: Esimerkki putkireaktorissa käytetystä katalyytistä (kuivaustoimenpiteet ja sisäinen standardi)

10 206 g DFBN:ää ja 64 g KF:a laitettiin puhtaaseen, 500 ml:n kolmikaulapyörökolviin, joka oli varustettu yläpuolisella sekoittajalla ja 15-kerroksisella Oldershaw-kolonnilla, jossa oli tyhjötislauskolonni. Sitten tislattiin 36 g DFBN:ää palautusjäähdytyssuhteessa 5:1 (1 yli, 5 takaisin reaktioastiaan) 100 °C:ssa (10 torr). Kun tislau-

15 oli päättynyt, tyhjö poistettiin ja reaktioastian näyte suodatettiin ja titrattiin mukana olevan veden määrittämiseksi Karl Fisher -titrauslaitteessa (tulokset olivat jatkuvasti < 100 ppm H₂O). Tähän liuokseen lisättiin sisäinen standardi (IPN, 6,42 g) ja DCBN:ää (86 g). Otettiin jäl-

20 leen näyte reaktioastiasta ja se titrattiin veden määrittämiseksi Karl Fisher -titrauslaitteistoa käyttäen (oli tärkeää esilämmittää pipetit noin 50 °C:seen ennen näytteen ottoa, jotta näyte ei jäänyt ennen sen injisoimista Karl Fisher -titrauslaitteeseen). Tätä perusseosta käytettiin kaikissa tässä esimerkeissä kuvatuissa kvantitatiivisissa seulontakokeissa. Putket valmistettiin alla kuvatulla tavalla:

30 Kaksi puhdasta ruostumattomasta teräksestä valmistettua putkea, joissa oli päissä korkit, punnittiin yksitellen ja taarattiin, minkä jälkeen kumpaankin laitettiin 2,5 - 5 mooli-% katalyyttiä. 5 ml:n tasamäärät (noin 5,5 g) edellä valmistettua reaktioliuosta pipetoitiin sitten kumpaankin putkeen (liuos ja laajahuukoiset pipetit

35 piti lämmittää pipettien seinämien jäätyksen estämiseksi

siirron aikana). Putket suljettiin korkeilla ja korkit kiristettiin noin 40 paunaan käyttäen momenttiavainta ja ruuvipuristinta. Putket punnittiin jälleen ja toinen putki kustakin joukosta laitettiin putkireaktorijärjestelmään yhdessä kuuden samalla tavalla valmistetun putken kanssa (eri katalyyttejä tai pelkkiä putkia). Putkia kuumennettiin 200 °C:ssa 12 tuntia, minkä jälkeen ne poistettiin ja korvattiin kunkin putkisarjan toisella putkella. Toista putkisarjaa kuumennettiin 220 °C:ssa 12 tuntia, ne jäähdytettiin ja poistettiin. Putket jäähdytettiin ja punnittiin, jotta voitiin varmistua, ettei vuotoa ollut tapahtunut. Kunkin putki avattiin sitten ja lisättiin asetonitriiliä sisällön suspendoimiseksi. Sisällöt tyhjennettiin putkista jälkikäsitteilyn aikana. KF:n annettiin asettua ja tasamäärä laimennettiin asetonitriilillä ja injisoitiin kaasukromatografiin. Toinen tasamäärä laimennettiin 40 paino-%:lla asetonitriilin vesiliuoksella ja injisoitiin nestekromatografiin. Kunkin tuoteseoksen komponentit kvantitoitiin sitten käyttäen toistokerroininformaatiota.

Osa D: Tutkittu katalyytti

Kruunuyhdisteet						
	* Katalyytti	Aika	Lämpö-tila	Muutos-%	DFBN paino-%	CFBN paino-%
5	Dibentso-18-C-6	12 h	180°C	76,16	36,54	28,57
		12 h	200°C	90,49	40,31	31,21
		12 h	220°C	98,07	54,19	24,93
	12-C-4	12 h	180°C	56,58	34,79	13,75
		12 h	200°C	77,57	36,25	26,47
		12 h	220°C	72,02	33,87	24,68
	15-C-5	12 h	180°C	87,99	40,14	31,22
		12 h	200°C	94,52	42,19	28,76
		12 h	220°C	95,85	44,93	28,15
10	Disykloheksano-18-C-6	12 h	180°C	89,51	39,17	30,00
		12 h	200°C	97,60	48,62	23,79
		12 h	220°C	98,89	54,07	20,79
	18-C-6	12 h	180°C	89,45	50,03	37,32
		12 h	200°C	97,75	55,29	27,07
		12 h	220°C	99,90	52,23	18,60
15	* Lyhenteiden merkitykset vastaavassa järjestyksessä:					
	- Dibentso-18-C-6 = Dibentso- (B,K) (1,4,7,10,13,16) -heksaoksaoksasyklo-oktadekiini: 6,7,9,10,17,18,20,21-oktahydro-					
	ro-;					
	- 12-C-4 = 1,4,7,10-tetraoksasyklododekaani;					
20	- 15-C-5 = 1,4,7,10,13-pentaoksasyklopentadekaani;					
	- Disykloheksano-18-C-6 = 2,5,8,15,18,21-heksaoksatriisyklo-(20.4.0.09,14) -heksakosaani;					
	- 18-C-6 = 1,4,7,10,13,16-heksaoksasyko-oktadekaani.					

Ammoniumsuolat

	* Katalyytti	Aika	Lämpö-tila	Muutos-%	DFBN paino-%	CFBN paino-%
5	Ph(CH ₃) ₃ NCI	12 h	180°C	51,43	33,88	13,89
		12 h	200°C	77,10	35,26	27,54
		12 h	220°C	85,11	35,55	28,15
	(C ₅ H ₁₁) ₄ NBr	12 h	180°C	69,39	32,22	24,20
		12 h	200°C	80,16	38,43	28,32
		12 h	220°C	85,72	39,62	32,19
	Aliquat 336*	12 h	180°C	88,22	35,58	32,17
		12 h	200°C	89,03	34,54	30,86
		12 h	220°C	92,04	36,07	30,11
10	(C ₁₂ H ₂₅)Me ₃ NBr	12 h	180°C	92,26	43,97	31,70
		12 h	200°C	94,68	45,30	26,95
		12 h	220°C	94,47	47,92	27,28
	CH ₃ (CH ₂) ₁₃ N(CH ₃) ₃ Br	12 h	180°C	91,02	37,62	32,11
		12 h	200°C	91,44	38,35	26,36
		12 h	220°C	94,33	28,89	48,06
	ARQUAD 16/60 (C ₁₆ H ₃₃)N(CH ₃) ₃ Br	12 h	180°C	68,37	21,82	26,96
		12 h	200°C	75,19	17,17	26,42
		12 h	220°C	73,67	18,79	26,52

- * Lyhenteiden merkitykset vastaavassa järjestyksessä:
- fenyyli-*trimetyyliammonium*kloridi
 - tetra-*pentetyyliammonium*bromidi
 - Aliquat 336 = 1-oktanaminium: N-metyyli-n,n-dioktiili-*kloridi* tai trioktyylimetyyliammoniumkloridi;
 - dodekyyli-*trimetyyliammonium*bromidi;
 - tetra-*dekyyli-*trimetyyliammonium*bromidi*;
 - Arquad 16/60 = heksadekyyli-*trimetyyliammonium*bromidi.

Fosfoniumsuolat

30

*Katalyytti	Aika	Lämpö-tila	Muutos-%	DFBN paino-%	CFBN paino-%
(1-naftyyylimetyyli) Ph ₃ PCI	12 h	180°C	40,02	32,03	1,73
	12 h	200°C	47,15	29,33	5,05
	12 h	220°C	58,60	29,79	16,37
(metoksimetyyli) Ph ₃ PCI	12 h	180°C	42,55	28,28	1,33
	12 h	200°C	51,25	33,27	12,06
	12 h	180°C	39,63	31,65	1,97
(3-nitrobentsyyli) Ph ₃ PBr	12 h	200°C	46,68	34,95	5,35
	12 h	220°C	56,95	25,20	11,29
	12 h	180°C	47,69	26,14	5,77
Ph ₄ PCI	12 h	200°C	56,75	26,86	11,57
	12 h	220°C	64,96	27,04	19,92

- * Lyhenteiden merkitykset vastaavassa järjestyksessä:
- 1-naftyyli-*metyyli*-trifenyyli-*fosfonium*kloridi;
 - metoksi-*metyyli*-trifenyyli-*fosfonium*kloridi;
 - 3-nitro-*bentsyyli*-trifenyyli-*fosfonium*bromidi;
 - tetra-*fenyyli-*fosfonium*kloridi*.

Lineaariset polyeetterit

	*Katalyytti	Aika	Lämpö- tila	Muutos- %	DFBN paino-%	CFBN paino-%
5	IGEPAL CO-990	12 h	180°C	63,64	28,02	23,94
		12 h	200°C	80,58	33,20	31,07
		12 h	220°C	93,52	43,81	31,54
	BRIJ 30	12 h	180°C	39,97	33,85	02,51
		12 h	200°C	50,49	32,96	10,74
		12 h	220°C	61,80	30,87	18,93
	IGEPAL CA 520	12 h	180°C	40,34	34,54	02,60
		12 h	200°C	59,84	34,36	16,15
		12 h	220°C	57,12	34,18	14,31
	HEPTA EG MDE	12 h	180°C	41,71	32,64	04,84
		12 h	200°C	49,41	32,66	10,11
		12 h	220°C	59,10	31,68	17,96
10	TRITON X-114	12 h	180°C	40,46	33,90	04,30
		12 h	200°C	49,66	33,60	11,26
		12 h	220°C	63,77	33,33	23,21
	NONA EG MDE	12 h	180°C	47,85	34,07	07,77
		12 h	200°C	47,26	32,93	08,06
		12 h	220°C	69,77	31,54	24,27
	IGEPAL CA 210	12 h	180°C	38,04	35,90	0
		12 h	200°C	64,76	53,82	06,48
		12 h	220°C	37,66	31,76	09,55
	IGEPAL CA 720	12 h	180°C	57,41	29,36	18,10
		12 h	200°C	74,50	32,48	27,91
		12 h	220°C	83,93	34,74	31,48
15	POLYGLY-4000	12 h	180°C	43,34	33,47	05,00
		12 h	200°C	53,78	33,58	12,59
		12 h	220°C	69,13	35,09	23,88
	POLYGLY-E 3350 NF	12 h	180°C	53,85	32,63	12,84
		12 h	200°C	73,24	33,10	24,47
		12 h	220°C	89,51	38,89	30,35
	TRITON X-114	12 h	180°C	40,46	33,90	04,30
		12 h	200°C	49,68	33,60	11,28
		12 h	220°C	63,77	33,33	23,21
	TETRA EG DI-P-Tosylaatti	12 h	180°C	40,26	33,25	02,31
		12 h	200°C	46,82	27,81	06,92
		12 h	220°C	49,45	30,11	06,52
20	TETRA EG DME	12 h	180°C	44,88	34,71	04,76
		12 h	200°C	60,53	23,85	18,99
		12 h	220°C	74,20	18,93	23,52
	NONA EG DME	12 h	180°C	39,36	31,17	04,40
		12 h	200°C	61,14	31,01	19,15
		12 h	200°C	61,14	31,01	19,15

	12 h	220°C	64,91	30,24	23,45
POLYGLY-E 4500 NF	12 h	180°C	85,56	34,40	15,55
	12 h	200°C	81,30	39,04	30,40
	12 h	220°C	93,84	46,00	31,31
TETRA EG-BIS(9-kinelyyli)E	12 h	180°C	69,88	28,08	25,50
	12 h	200°C	82,90	25080	29,91
	12 h	220°C	94,80	36,20	27,08

5

* Lyhenteiden merkitykset vastaavassa järjestyksessä:

- Igepal Co-990 = (nonyylifenoksi-polyetyleenioksidi);
- Brij 30 = poly(oksi-1,2-etaanidiyyli), -alfa-dodekyyli-
omega-hydroksi-;
- 10 - Igepal CA 520 = poly(oksi-1,2-etaanidiyyli), -alfa-
[1,1,3,3-tetrametyyllibutyli)fenyyli]-omega-hydroksi-
(keskim. molekyylipaino = 520);
- Heptaetyleeniglykolimonodekyylietteri;
- Triton x-114 = Polyglycol E-350, 4-(1,1,3,3-tetrametyy-
libutyli)fenyylietteri;
- 15 - Nonoetyleeniglykolimonodekyylietteri;
- Igepal CA 210;
- Igepal CA 720 = sama kuin Igepal CA 520 paitsi, että sen
keskim. molekyylipaino on suurempi;
- 20 - Polyetyleeniglykoli - 4000 keskim. molekyylipaino;
- Polyetyleeniglykoli - 3350 keskim. molekyylipaino, ei
syötäväksi kelpaava;
- Triton X-114 = katso edellä;
- Tetraetyleeniglykolidi-p-tosylaatti;
- 25 - Tetraetyleeniglykolidimetyylietteri;
- nonaetyleeniglykolidimetyylietteri;
- polyetyleeniglykoli - 4500 keskim. molekyylipaino, ei
syötäväksi kelpaava;
- Tetraetyleeniglykoli-bis(8-kinonyyli)etteri.
- 30 NF - ei syötäväksi kelpaava;
- EG - etyleeniglykoli;
- DME - dimetyylietteri;
- Ph - fenyyli;
- Me - metyyli.

35

Esimerkki 9

**Dibentso-18-kruunu-6-eetterikatalyytin talteenotto
höyryhaidutusta käyttäen (höyrytislaus) bentsonitriiliyh-
disteiden talteenottamiseksi ja käyttäen metanolia liuot-
timena**

40

Saatiin 195 g:n näyte todellista reaktiotuoteseos-
ta. DB-18, osittain muutettu CFBN ja tervat on tässä seok-
sessa kierrätetty kolmen halogenidimuutoksreaktion kautta.
Alla olevassa taulukossa annetaan koe ja tämän reaktio-
seoksen painot.

Todellinen reaktioseos, joka käytettiin DB-18:n talteenottoon

	Komponentti	paino-% (LC-koe)	Grammat
5	DFBN	28,4	55,3
	CFBN	46,6	90,9
	DCBN	14,2	27,7
	Sisäinen standardi	3,0	5,9
	DB-18	3,1	6,0
10		4,7	9,2

jossa LC = nestekromatografia.

161 g bentsonitriilejä höyryhaihdutettiin reaktio-
 tuoteseoksesta, jolloin saatiin tumma nestemäinen öljyfaa-
 15 si, joka oli melko kirkkaan vesifaasin pohjalla. 28,6 g
 haihdutettuja orgaanisia aineita (pohjalla oleva orgaani-
 nen faasi) dekantoitiin kolviin, jossa oli 250 g metano-
 lia. Tervaa uutettiin kolme tuntia 20 °C:ssa sekoittaen
 magneettisekoitussauvalla. Katalyyttifaasi suodatettiin,
 20 pestiin noin 10 grammalla metanolia ja kuivattiin. Metano-
 li haihdutettiin suodoksesta ja huuhdeltiin. Talteen otet-
 tu katalyytti painoi 5,1 g ja sen määräksi todettiin 98,2
 paino-%. Kuivattu suodosjäännös painoi 23 g ja se sisälsi
 noin 4,5 paino-% DB-18:aa. Arvioitu katalyytin saanto oli
 25 noin 83 paino-% laskettaessa sekä suoduskakun että suodok-
 sen mukaan. Talteen otetun katalyytin laatu vahvistettiin
 käyttäen sitä seuraavassa halogenidimuutosreaktiossa, kat-
 so esimerkki 7. Sekä kinetiikka että saanto todettiin lä-
 hes samaksi kuin käytettäessä uutta katalyyttiä.

30 Esimerkki 10

Dibentso-18-kruunu-6-eetterikatalyytin talteenotto
 tyhjötislaamalla bentsonitriiliyhdisteitä kolonnin käsit-
 tävässä tisluslaitteistossa

35 Synteettinen seos, jossa oli 15 g puhdasta dibent-
 so-18-kruunu-6-katalyyttiä, joka oli hankittu Aldrich Che-

micalandista, 41,4 g tervoja (fluorattuja ja kloorattuja biaryylieettereit) lisättiin 80 g:aan seosta, jossa oli DFNB:ää ja CFBN:ää. Tämä seos lisättiin kolmikaulaiseen pyörökolviin, joka oli varustettu yläpuolisella sekoittajalla ja vaipallisella tisluslaitteistolla (tyhjövaippa, 10-kerroksinen Oldershaw-kolonne, vaipallinen haarakappale ja tisleen keräysastia). Paine alennettiin noin 5 mmHg:n absoluuttiseksi paineeksi ja bentsonitriilit tislattiin pois tislaukskolonnin kautta. Kokeen aikana kävi ilmi, että kolonnissa pysymisen vuoksi suuri määrä bentsonitriilejä palautui takaisin tislaukskolviin, kun tyhjö poistettiin. Tämän minimoimiseksi tyypeä johdettiin tislaukskolviin kolonnin puhdistamiseksi. Kävi ilmi, että suurin osa bentsonitriileistä oli tislautunut, kun astian lämpötila oli saavuttanut noin 230 °C:n lämpötilan. Arviolta 5 - 10 g bentsonitriilejä palautui takaisin reaktioastiaan. Tislauksessa kolvin pohjalle jääneet aineet (noin 54 g) jäähdytettiin noin 120 °C:seen ja siirrettiin sitten 350 g:aan liuotinta, jossa oli 96 paino-% metanolia, 3 paino-% acetonia ja 1 paino-% vettä. Suspensiota sekoitettiin noin kaksi tuntia, sitten se suodatettiin, pestiin 50 g:lla metanolia ja kuivattiin sitten. Suodokset haihdutettiin myös kuiviin. Syntynyt suodoskakku painoi 30,1 g ja sen todettiin käsittävän 60,2 paino-% katalyyttiä. Suodos painoi 20,2 g ja se sisälsi 3,7 paino-% katalyyttiä ja arvioitu katalyyttisaanto oli 96 paino-%. Katalyytin heikko puhtaus johtui todennäköisesti tervasta, jota käytettiin tässä kokeessa. Nestekromatografian kromatogrammeissa näkyi merkittävästi korkeampia tasoja myöhemmin eluoituneita tervoja kuin mitä tyyppillisesti oletetaan muodostuvan valmistettaessa DFBN:ää keksinnön mukaisesti. Nämä myöhemmin eluoituneet tervat ovat saattaneet olla biaryylieetterien trimeerejä ja tetrameerejä (eli korkeamman molekyylipainon omaavia tervoja). Tällaisilla korkeamman molekyylipainon omaavilla tervoilla on taipumus liueta huonommin metano-

liin kuin tervoilla, joiden odotetaan muodostuvan valmistettaessa DFBN:ää keksinnön mukaisesti.

5 Uskotaan, että konsentroitujen tervojen kontaminoituminen korkeammissa lämpötiloissa voi johtaa joidenkin korkeamman molekyylipainon omaavien tervojen muodostukseen. Siksi tiivis tislausjärjestelmä voisi olla edullinen suurennettaessa tämän talteenottomenetelmän mittakaavaa. Voi olla myös edullista asentaa vesilukko kolonnin pohjalle kolonniin jäävien bentsonitriilien keräämiseksi tai
10 niiden tyhjentämiseksi toiseen astiaan. Näin voitaisiin välttää tarpeettomilta bentsonitriilihäviöiltä tervan puhdistusvirtaan.

Luonnollisesti tulee ymmärtää, että edellä kuvattuihin edullisiin suoritusmuotoihin voidaan tehdä monia
15 muutoksia ja muunnelmia, mukaan lukien esimerkeissä käytetyt yksittäiset katalyytit. Keksinnön menetelmä ei rajoitu tässä lueteltuihin esimerkkeihin, mutta se voi käsittää, se tulee voida tulkita tässä esitettyjen yksityiskohtaisten selvitysten avulla. Edellä olevan kuvauksen tarkoituksena on siten olla valaiseva, ei niinkään keksintöä rajoittava, ja tulee ymmärtää, että tämän keksinnön suoja-
20 piiri on tarkoitus määritellä seuraavissa patenttivaatimuksissa, mukaan lukien kaikki täysin vastaavat vaatimukset.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä 2,6-difluoribentsonitriilin valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että saatetaan 2,6-diklooribentsonitriili reagoimaan oleellisesti vedettömän metallifluoridin kanssa lämpötilassa noin 160 - 300 °C, sekä faasinsiirtokatalyytin läsnä ollessa, mutta ilman liuotinta.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että faasinsiirtokatalyytti on polyeetteri, tetrasubstituoitu fosfoniumsuola, tetrasubstituoitu ammoniumsuola tai kryptandi.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polyeetterikatalyytti on kruunueetteri tai lineaarinen polyeetteri.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kruunueetterikatalyytti on 18-kruunu-6-kruunueetteri, 15-kruunu-5-kruunueetteri, dibentso-18-kruunu-6-kruunueeteri tai disykloheksano-18-kruunu-6-eetteri.

5. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ammoniumsuola on fenyyli-trimetyyliammoniumkloridi, tetrapentyyliammoniumbromidi, trioktyylimetyyliammoniumkloridi, dodekyylitrimetyyliammoniumbromidi, tetradekyyli-trimetyyliammoniumbromidi tai heksadekyylitrimetyyliammoniumbromidi.

6. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että fosfoniumsuola on 1-naftyyli-metyylitrifenyylifosfoniumkloridi, metoksimetyylitrifenyylifosfoniumkloridi, 3-nitrobentsyyli-trifenyylifosfoniumkloridi tai tetrafenyyli-fosfoniumkloridi.

7. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reaktio suoritetaan noin ilmanpaineessa.

8. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reaktiolämpötila on 190 - 260 °C.

5 9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reaktiolämpötila on noin 225 °C.

10 10. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että metallifluoridi on valittu ryhmästä, joka koostuu seuraavista: natriumfluoridi, cesiumfluoridi, kaliumfluoridi, rubidiumfluoridi ja kupari(I)fluoridi.

11. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että metallifluoridi on kaliumfluoridi.

15 12. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että

20 a) saatetaan 2,6-diklooribentsonitriili reagoimaan oleellisesti vedettömän alkalimetallifluoridin kanssa reaktioastiassa lämpötilassa 160 - 300 °C, sekä faasin-siirtokatalyytin läsnä ollessa, mutta ilman liuotinta, jolloin saadaan ensimmäinen seos, joka käsittää 2-kloori-6-fluoribentsonitriiliä, 2,6-difluoribentsonitriiliä, reagoimatonta 2,6-diklooribentsonitriiliä ja katalyyttiä ja reaktiosta syntyneitä tervoja;

25 b) erotetaan 2,6-difluoribentsonitriili ensimmäisestä seoksesta, jolloin saadaan toinen seos, joka käsittää 2-kloori-6-fluoribentsonitriiliä, reagoimatonta 2,6-diklooribentsonitriiliä, katalyyttiä ja reaktiosta syntyneitä tervoja; ja

30 c) kierretetään toinen seos reaktioastiaan.

13. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 11 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että se käsittää seuraavat vaiheet:

35 a) saatetaan 2,6-diklooribentsonitriili reagoimaan oleellisesti vedettömän alkalimetallifluoridin kanssa

reaktioastiassa lämpötilassa, joka on välillä noin 160 ja noin 300 °C, sekä faasinsiirtokatalyytin läsnä ollessa, mutta ilman liuotinta, jolloin saadaan ensimmäinen seos, joka käsittää 2-kloori-6-fluoribentsonitriiliä, 2,6-di-
 5 fluoribentsonitriiliä, reagoimatonta 2,6-diklooribentsonitriiliä ja katalyyttiä ja reaktiosta syntyneitä tervoja;

b) erotetaan 2,6-difluoribentsonitriili ensimmäisestä seoksesta, jolloin saadaan toinen seos, joka käsittää 2-kloori-6-fluoribentsonitriiliä, 2,6-diklooribentsonitriiliä, tervat ja katalyytin; ja
 10

c) erotetaan 2,6-diklooribentsonitriili ja 2-kloori-6-fluoribentsonitriili toisesta seoksesta, jolloin saadaan kolmas seos, joka käsittää tervat ja katalyytin, ja kierrätetään erotettu 2,6-diklooribentsonitriili ja
 15 2-kloori-6-fluoribentsonitriili reaktioastiaan.

14. Patenttivaatimuksen 13 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että se käsittää edelleen tervojen uuton kolmannelta seoksesta käyttäen liuotinta, joka on valittu ryhmästä metanoli, aseton, asetonitriili, to-
 20 lueeni ja klooribentseenit.

15. Patenttivaatimuksen 14 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että se käsittää edelleen katalyytin talteenoton tervojen uuton jälkeen.

16. Patenttivaatimuksen 15 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että se käsittää edelleen talteen-
 25 otetun katalyytin kierrättämisen reaktioastiaan.

17. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 11 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että

a) valmistetaan ensimmäinen seos reaktioastiassa lämpötilassa, joka ei ole yli noin 130 °C, ilman liuotinta, jolloin ensimmäinen seos sisältää kruunueetteriä tai lineaarista polyeetteriä faasinsiirtokatalyyttinä, 2,6-diklooribentsonitriiliä, oleellisesti vedetöntä metalli-
 30 fluoridia ja yhden tai useampia bentsonitriiliyhdisteitä,

jotka on valittu 2-kloori-6-fluoribentsonitriilistä ja 2,6-difluoribentsonitriilistä;

5 b) tislataan pois korkeintaan noin 75 paino-% DFBN- ja/tai CFBN-yhdisteistä, jotka ovat ensimmäisessä seoksessa seoksen kuivaamiseksi, jolloin saadaan toinen seos;

c) nostetaan toisen seoksen lämpötila noin 160 - noin 300 °C:seen, jolloin muodostuu kolmas seos, joka käsittää 2,6-difluoribentsonitriiliä, 2-kloori-6-fluoribentsonitriiliä, 2,6-diklooribentsonitriiliä, reaktiosta syntyneitä tervoja ja katalyytin; ja

d) erotetaan 2,6-difluoribentsonitriili kolmannesta seoksesta, jolloin saadaan neljäs seos, joka käsittää 2-kloori-6-fluoribentsonitriiliä, 2,6-diklooribentsonitriiliä, tervat ja katalyytin.

15 18. Patenttivaatimuksen 17 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että lisäksi 2,6-diklooribentsonitriili ja 2-kloori-6-fluoribentsonitriili erotetaan neljännestä seoksesta, jolloin saadaan viides seos, joka käsittää tervat ja katalyytin.

20 19. Patenttivaatimuksen 18 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että tervat uutetaan viidennestä seoksesta käyttäen liuotinta, joka on valittu ryhmästä metanoli, asetoni, asetonitriili, tolueeni ja klooribentseenit.

25 20. Patenttivaatimuksen 19 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että katalyytti otetaan talteen tervan uuton jälkeen.

30 21. Patenttivaatimuksen 20 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että talteen otettu katalyytti kierrätetään reaktioastiaan.