

(19) Országkód:

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG
ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

202 771 B

(22) Bejelentés napja: 1989.12.11.

(21) 6491/89

(33) DE

(32) 1988.10.20.

(31) P 38 42 819.9

(51) Int Cl⁵

B 01 D 61/00

C 07 F 11/00

C 07 F 15/00

C 01 G 49/16

C 01 G 51/02

C 01 G 53/02

C 01 G 55/00

(41) (42) Közzététel napja: 1990.08.28.

(45) Megadás meghirdetésének dátuma

a Szabadalmi Közlönyben: 1991.04.28. SZKV 91/04.

(72) Feltalálók:

dr. Bahrmann, Helmut, Hamminkeln-Brünen,

dr. Haubs, Michael, Bad-Kreuznach,

dr. Kreuder, Willi, Mainz,

Müller, Thomas, Dinslaken (DE)

(73) Szabadalmas:

Hoechst AG., Frankfurt/Main (DE)

**(54) ELJÁRÁS SZERVES FÉMVEGYÜLETEK ÉS/VAGY FÉMKARBONILOK
ELVÁLASZTÁSÁRA SZERVES KÖZEGEKKEL KÉPEZETT OLDATAIKBÓL**

(57) KIVONAT

A találmány szerint szerves fémvegyületeket és/vagy fémkarbonilokat szerves közegekben képe-

zett oldataikból aromás poliamidból készült féligáteresztő membránok segítségével választanak el.

A leírás terjedelme: 7 oldal, 1 ábra

HU 202 771 B

Találmányunk tárgya eljárás szerves fémvegyületek és/vagy fémkarbonilok elválasztására membránszűrővel; a továbbiakban mindkét fenti vegyületcsoportot röviden „szerves közegekben oldott fémvegyületeknek” nevezzük.

Átmeneti fémek szerves vegyületeit és karbonilvegyületeit – különösen központi atomként a platínacsoportba tartozó valamely fémet tartalmazó vegyületeket – egyre szélesebb körben alkalmaznak katalizátorként ipari méretekben végrehajtott kémiai műveleteknél. Az eljárások gazdaságossága szempontjából a katalizátor visszanyerése igen fontos tényező. A katalizátor lehetőleg veszteségmentes és csekély ráfordítással elvégezhető visszanyerése kívánatos.

Számos kísérletet végeztek a fenti követelményeket kielégítő módszerek kidolgozására. A próbálkozások általában két irányban történtek. Az egyik irányzat szerint megelégedtek a fémkatalizátor visszanyerésével és az eljárás során a katalitikus hatású vegyület lebomlott. A fenti módszerek közé tartoznak a hőbontás, redukció, oxidáció és kicsapási eljárások. A másik irányzat célkitűzése a katalitikus hatású fémvegyület megbontásának elhagyása – azaz változatlan formában történő visszanyerése – és ily módon további feldolgozás nélkül az eljárásba való visszavezetése. A továbbiakban a szerves fémvegyületek vagy fémkarbonilok visszanyerésének második irányzatával részletesebben foglalkozunk.

Szerves fém koordinációs komplexet szerves folyadékokból történő elválasztása szelektív elválasztómembránok segítségével hajtható végre. Így pl. az 1 912 380 sz. német szövetségi köztársaságbeli közrebocsátási irat szerint az egy vagy több szerves komponens tartalmazó komplexek keverékét cellulózmembrán egyik oldalával hozzák érintkezésbe. A komplex molekulanagyságának és -formájának a szerves komponens molekulanagyságához és -formájához viszonyított aránya olyan, hogy a membránon áthatoló anyag komplextartalma csökken.

Az 1 953 641 sz. német szövetségi köztársaságbeli közrebocsátási iratban is szerves fémvegyületek szerves oldószerrel képezett oldataiból membrán felhasználásával történő elválasztási eljárást ismertetnek. Az eljárást az jellemzi, hogy szilikonkaucsukmembránt alkalmaznak.

Az 1 266 180 sz. nagy-britanniai szabadalmi leírás szerint szerves fémvegyületeket poliamidmembrán segítségével választanak el szerves oldószerekkel képezett oldataikból.

A 2 414 306 sz. német szövetségi köztársaságbeli közrebocsátási iratban szerves fémvegyületek szerves oldataikból poliakrilnitril-membránnal történő elválasztása került ismertetésre.

A fenti ismertetett elválasztási eljárások hátránya, hogy a felhasznált membránok a részben aggregatív szerves oldószerekben nem stabilak, különösen a nyomás- és hőmérsékletterhelés hatására duzzadnak és ezáltal előnyös tulajdonságaikat elvesztik. Ezért az ipari gyakorlatban az elválasztási eljárásoknál a membránok alkalmazása nem vált be.

Találmányunk célkitűzése olyan eljárás kidolgozása, amelynek a segítségével szerves fémvegyületek és/vagy fémkarbonilok szerves közegekből meg-

felelő elválasztási tulajdonságokkal rendelkező és az alkalmazott munkakörülmények között stabil membránok segítségével elválaszthatók. Találmányunk célkitűzése tehát szerves fémvegyületek, illetve fémkarbonilok szerves közegekből történő egyszerű és hatékony elválasztásának megoldása.

Találmányunk tárgya eljárás szerves fémvegyületek és/vagy fémkarbonilok elválasztására szerves közegekkel képezett oldataikból membránok segítségével, azzal jellemezve, hogy az oldatokat aromás poliamidból (poliamid) készült féligáteresztő membránnal hozzuk érintkezésbe. Az elválasztási eljárás hajtóereje nyomáskülönbség (nyomás alatti szűrés) vagy koncentrációkülönbség (dialízis) lehet.

A találmányunk szerinti új eljárás segítségével meglepő módon szerves fémvegyületeket és/vagy fémkarbonilokat változatlanul – azaz bomlás vagy más átalakulás nélkül – sikeresen csaknem veszteség nélkül nyerünk vissza. Ezzel kapcsolatban különösen fontos, hogy a membrán elválasztási tulajdonságait a szerves oldószerben fellépő hőmérséklet- és nyomásterhelés nem károsítja.

Találmányunk szempontjából a „szerves fémvegyületek” kifejezésen olyan vegyületeket értünk, amelyekben szerves csoportok szénatomjai fématomokhoz kapcsolódnak. A fémek közé az ún. átmeneti fémek (pl. bór és szilícium) és a foszfor is tartoznak. A jelen szabadalmi leírásban szereplő „szerves fémvegyületek” kifejezés körébe olyan, szerves oldószerekben oldható vegyületek is beletartoznak, amelyekben a fém nitrogén-, oxigén- vagy kénatomon keresztül kapcsolódik a szénatomhoz. Utóbbi vegyületek közül pl. az acetyl-acetonátot és dimetilglioximot említjük meg. A szénatomon kívül adott esetben nitrogén- és oxigénatomot is tartalmazó szerves fémvegyületek előnyösen az elemek periódusos rendszerének IVA, VA, VIA, VIIA, VIIIA és IB csoportjaiba tartozó elemekből származtathatók le. Különösen jelentősek a mangán, kobalt, nikkel, palládium, platina, irídium és ródium szerves fémvegyületei.

A „fémkarbonilok” kifejezést nem korlátozzuk a kizárólag fémből és szén-monoxidból álló vegyületekre, hanem ide tartoznak a további ligandokat (pl. hidrogént, olefineket, foszfánokat, acetátokat, benzonitrilt) tartalmazó vegyületek is. A karbonilok a periódusos rendszer VIA, VIIA és VIIIA csoportjába tartozó fémek karboniljai, különösen a vas, kobalt, nikkel, ruténium, ródium és irídium karboniljai lehetnek.

A találmányunk szerinti eljárásnál felhasznált membránok valamely aromás poliamidból (másszóval poliamidból) állnak és ismertek. A polimereket aromás dikarbonsavak, illetve dikarbonsavszármazékok és aromás diaminok dipoláris aprotikus oldószerben lejátszott polikondenzációjával állíthatók elő. Karbonsav-komponensként pl. tereftálsav, 4,4'-difenil-dikarbonsav, 4,4'-difeniléterdikarbonsav, 4,4'-difenilszulfon-dikarbonsav vagy 2,6-naftalin-dikarbonsav jöhet tekintetbe. Diamin-komponensként pl. p-fenilén-diamin, 3,3'-dimetoxi-benzidin, 3,3'-diklór-benzidin, 3,3'-dimetilbenzidin, 4,4'-diamino-difenil-metán, 2,2-bisz(4-amino-fenil)-propán vagy 1,4-bisz(4-amino-fenoxi)-benzol alkalmazható.

Különösen előnyösen alkalmazhatók az olyan poliamidokból készített membránok, amelyek egy karbonsav-komponens mellett monomerként különböző diaminokat tartalmaznak. Így pl. előnyösen alkalmazhatunk tereftálsavból, p-fenilén-diaminból, 1,4-bisz(4-amino-fenoxi)-benzoldból és 3,3'-dimetil-benzidindből felépített poliamidokból készített membránokat. A polimerekben az aminok statisztikusan oszthatók el. A poliamidok azonban tömbpolimer szerkezetűek is lehetnek.

A poliamidok átlagos molekulatömege tág határokon belül változhat. A molekulatömeg általában 5000 és 200 000 közötti érték, előnyösen 10 000 – 50 000.

A találmányunk szerinti eljárásnál felhasznált membránok előnyösen a 3 802 030 sz. német szövegségi köztársasági közrebocsátási iratban leírt módszerrel állíthatók elő. Az említett közrebocsátási iratban ismertetett három különböző diaminból és egy dikarbonsavból felépített kopoliamidból készülnek. A fenti dikarbonsavból felépített kopoliamidból készülnek. A fenti kopoliamid amidtípusú aprotikus poláros oldószerrel (pl. N-metil-2-pirrolidonnal) képezett oldatát folyékony réteggént sík alátétben terítik szét. Ezt a folyékony réteget az oldatban levő oldószerrel elegyedik, a polimert azonban membrán formájában kicsapó ún. „lecsapó folyadékhoz” (előnyösen vízhez) adjuk. A lecsapó folyadékot addig érintkeztetjük a leválasztott membránnal, amíg a lecsapó folyadék az oldószerrel teljesen kiszorítja. A membránt szükség esetén hőkezelésnek vethetjük alá. A membránt végül – adott esetben glicerines kezelés után – szárítjuk.

A fent ismertetett eljárással előállított membránok integrálisan aszimmetrikusak és a szakember által elvileg ismertek. A membránok nagyon vékony, 0,05–5 μ vastagságú aktív szétválasztó réteggel és porózus tartóvázzal rendelkeznek. Az aktív szétválasztó rétegből és tartóvázból álló membrán vastagsága 10–400 μ , előnyösen 50–200 μ .

A membrán tetszés szerinti alakú lehet. A találmányunk szerinti eljárásához korongalakú vagy – előnyösen – üreges száralakú vagy kapilláriszerű kiképzésű membránokat használhatunk fel. A találmányunk szerinti eljárás célkitűzéseinek azonban bármely más, az adott felhasználás követelményeit kielégítő alakú és kiképzésű membrán megfelel. Találmányunk szempontjából döntő jelentőségű, hogy a membrán lehető legnagyobb stabilitású legyen és ezenkívül kielégítő mértékű és mennyiségű anyagátbocsátás biztosítása céljából térfogategységre vonatkoztatva a lehető legnagyobb felülettel rendelkezék.

A membránt a felhasználás előtt előnyösen előkezelésnek vetjük alá. Egyszerűbb esetekben oly módon járunk el, hogy a membrán az elválasztandó oldatba merítjük, azonban más kezelési eljárások is alkalmazhatók. Így pl. a vízzel történő lecsapással készített membrán esetében a vizet pl. izopropanollal helyettesítjük úgy, hogy a membrán izopropanolba helyezzük és az alkoholt többször feljuttatjuk. Ezután az izopropanolt hasonlóképpen az oldott elválasztandó fémvegyületet tartalmazó szerves közzel helyettesítjük. A membrán kezelésnél alkalmazandó módszert a találmányunk szerinti eljárás-

nál betartandó munkakörülményektől függően választjuk meg.

Valamely oldott fémvegyület esetében a találmányunk szerinti elválasztási eljárást befolyásoló paraméterek az alábbiak: alkalmazott nyomás, az oldat hőmérséklete, az oldószer jellege és a fémvegyület koncentrációja az oldatban.

A találmányunk szerinti eljárás során a szétválasztási műveletet nyomás alatti szűrés vagy dialízis segítségével hajthatjuk végre. A nyomás alatti szűrés esetében a membrán visszatartó és átocsátó oldala között a rendszer ozmótikus nyomásánál (azaz a membrán két oldalán levő különböző koncentrációjú oldatok közöttinél) nagyobb nyomást tartunk fenn. Ez a nyomáskülönbség célszerűen 0,1–15 MPa, előnyösen 0,1–10 MPa, különösen előnyösen 0,2–2 MPa. Dialízis esetében a membrán átteresztő oldata mentén öblítőoldatot áramoltatunk. A dialízis néven ismert eljárás különösen üregesszálas, illetve kapilláris kiképzésű membránok esetében bizonyult előnyösnek. Öblítőoldatként az adott elválasztási, feladattól független változó szerves oldószerek vagy azok komplex elegyei alkalmazhatók. A hőmérséklet mindkét eljárás esetén 0–200 °C, előnyösen 40–130 °C.

Az elválasztandó fémvegyületek koncentrációja a betáplált oldatokban tág határokon belül változhat. A találmányunk szerinti eljárás segítségével néhány ppm-nél kisebb koncentrációjú és %-os nagyságrendű töménységben jelenlevő oldott fémvegyületek egyaránt elválaszthatók. A találmányunk szerinti eljárást azonban célszerűen olyan esetekben alkalmazhatjuk, amikor a szerves fémvegyületek és/vagy fémkarbonilok koncentrációja a szerves közzegben a 20 tömeg% értéket nem haladja meg. Az eljárást ipari méretekben általában 2–400 ppm fémvegyületet tartalmazó oldatok esetében alkalmazhatjuk a szerves fémvegyület elválasztására. Ilyen esetekben a találmányunk tárgyát képező eljárás különösen sikeresen alkalmazható.

A membránon áthaladó folyadék lineáris áramlási sebessége általában 0,1–10 m/mp, előnyösen 0,5–2,5 m/mp.

Az elválasztó hatás valószínűleg azon alapul, hogy a betáplált oldat kisebb komponensei (pl. alakulatlan kiindulási anyagok, reakciótermékek és adott esetben oldószer, illetve oldószer-elegy) a membrán aktív elválasztórétegén könnyebben haladnak át mint a fémvegyület. Ennek megfelelően annál jobb elválasztást érünk el, minél nagyobb a fémvegyület térfogata és minél jelentősebb a fémvegyület és az oldat többi komponensei közötti nagyságkülönbség. A fémvegyület keresztmetszete célszerűen legalább 50%-kal nagyobb, mint a legnagyobb szerves komponens megfemelő mérete. Az elválasztás hatékonyságának előzetes megállapításához első közelítésben a komponensek molekulánagysága helyett a molekulatömeg szolgálthat alapot. A találmányunk tárgyát képező eljárást előnyösen olyan esetekben alkalmazhatjuk, amelyekben a fémvegyület molekulatömege lényegesen nagyobb, mint az elegy szerves komponenseinek molekulatömege.

A találmányunk szerinti eljárást szakaszosan vagy folyamatosan, egy vagy több szakaszban vé-

gezhethük el. Abból a célból, hogy a reakciókörülményeket és a szétválasztási feltételeket (pl. nyomást és hőmérsékletet) egymástól függetlenül optimalizálhassuk, a membránt általában a reakciózónán kívül helyezzük el.

Az egy lépéses eljárásnál a betáplált oldatot nyomás alatt vezetjük a membránra. A legegyszerűbb esetben oly módon járunk el, hogy a membránon áthaladó oldatot elvezetjük és a feldúsított oldat kívánt koncentrációjának elérése után az elválasztó berendezést eltávolítjuk. Az elválasztó teljesítmény növelése céljából ez a munkamódszer folyamatosan is elvégezhető. Ez esetben a betáplált oldat a membrán mentén áramlik, koncentrációja ott emelkedik és a membránon áthaladó folyadékot folyamatosan elvezetjük.

A többlépéses szétválasztási műveleteket párhuzamosan vagy egymásután végezhetjük el. A sorba kapcsolt eljárásvezetésnél, amelynek során a membránon áthaladó folyadékot minden lépésnél elválasztjuk és a betöményített oldatot a soron következő szétválasztási lépéshez bevezetjük, a jelenlevő rendszernyomást (azaz az előző eljárási lépés munkanyomását) különösen hatékonyan használjuk ki és ily módon nagyobb koncentrációjú oldatokat nyerünk. Amennyiben az egymásután következő elválasztási lépések során a membránon áthaladó folyadékokat bevezetjük, az oldott anyagokat – a szétválasztási műveletek számától függően – csaknem tökéletesen visszanyerjük.

A fenti eljárás-vezetésnél a membrán elválasztó teljesítményét oly módon is javíthatjuk, hogy a membránon átáramló folyadékmennyiségét keringető szivattyú segítségével növeljük.

Eljárhatunk továbbá oly módon, hogy a membrán átbocsátó oldalán – a betápláló oldalhoz viszonyítva egyenáramban vagy előnyösen ellenáramban – öblítőoldatot vezetünk be; ily módon az átbocsátott folyadékban oldott anyag koncentrációját csökkentjük és ezáltal a szétválasztás hajtóerejét (koncentrációkülönbség) növeljük (dialízis-elv).

A találmányunk tárgyát képező eljárást kitűnően alkalmazhatjuk többek között homogén katalizátorként felhasznált szerves fémvegyületek és/vagy fémkarbonilok elválasztására. Csupán példálózó jelleggel soroljuk fel az alábbi vegyületeket, amelyek készítése során szerves közegben oldott fémkomplex-vegyületek katalizált reakciókban felhasználást nyernek:

Ni/Al-komplex-vegyületek, pl. i-C₄H₉AlCl₂/NiCl₂[P(C₆H₅)₃] butadién transz-1,4-hexadiénné és butének okténékké történő dimerizálásánál; Co/Al komplex-vegyületek, pl.

i-C₄H₉AlCl₂/CoCl₂[P(C₆H₅)₃]₂ butadién cisz-1,4-hexadiénné történő dimerizálásánál;

foszfitokkal módosított Ni/Al-alkil-vegyületek ciklooktadién butadiénné történő előállításánál;

Pd(CH₃COO)₂[P(C₂H₅)₃]-komplex-vegyületek oktadién-1,7-dién előállításánál;

Pd(CH₃COO)₂[P(C₂H₅)₃]-komplex-vegyületek oktadién-1,7-dién előállításánál;

RuHCl[P(C₆H₅)₃]₃ vagy RhCl[P(C₆H₅)₃]₃ olefinek homogén hidrogénezésénél;

RhCO[P(C₆H₅)₃]₂ formaldehid hidrofornilezésénél;

Ni[P(p-C₆H₄.CH₃)₃]₄/H⁺ butadién hidrociánózásánál;

Ir(COD) [P(C₆H₁₁)₃]Py (COD = 1,5-ciklooktadién; Py = piridin) ciklikus alkének hidrálásánál;

5 RuCl₂[P(C₆H₅)₃] végállású alkének hidrálásánál;

[Ru(BINAP)](ClO₄)₂ [BINAP & 2,2'-bisz(difenil-foszfino)-1,1'-binaftil] olefinek kettőskötések aszimmetrikus hidrálásánál;

10 HRhCO[P(C₆H₅)₃]₃ α-olefinszerkezetű vegyületek (pl. allil-alkohol) hidrofornilezésénél;

Pd[P(C₆H₅)₃]₄ allil-rendszerek nukleofil alkilezésénél és butadién funkcionáló oligomerizációjánál;

15 ródium-komplex-vegyületek, pl. HRhCO[P(C₆H₅)₃]₃ és ligandként trifenil-foszfánokat vagy szulfonált vagy karboxilezett triaril-foszfánok (I) általános képletű alkil- vagy aril-amónium-sóit tartalmazó komplexek.

20 Az (I) általános képletű vegyületeket és felhasználásukat a továbbiakban részletesebben ismertetjük. Találmányunk oltalmi körét természetesen távolról sem korlátozzuk a fenti speciális vegyületcsoport elválasztására.

25 Az (I) általános képletben

X jelentése szulfonát (-SO₃)⁻ vagy karboxilát-maradék (CQO⁻);

x¹, x² és x³ értéke 0 vagy 1;

30 R¹ és R² azonos vagy különböző lehet és jelentésük 4–12 szénatomos cikloalkilcsoport és R¹ ezenkívül hidrogénatom is lehet.

35 A katalizátor-rendszerek ligand-ionként különösen előnyösen di- és triszulfonált, illetve k-arboxilezett trifenil-foszfánokat tartalmazhatnak. A vegyületeket nem szükséges tiszta formában előállítani, hanem kétszeresen és háromszorosan helyettesített foszfánok keverékei is felhasználhatók.

40 A ligandok kationjai szekunder, illetve aminokból származtathatók le, és pedig előnyösen összesen 16–36 szénatomot tartalmazó aminokból (pl. di-2-etil-hexil-aminból, di-izooktil-aminból, di-izononil-aminból, tri-n-oktil-aminból, tri-izooktil-aminból, di-izononil-aminból, tri-n-oktil-aminból, tri-izooktil-aminból, tri-izononil-aminból, tri-izodecil-aminból).

45 A ródium-komplex-vegyületek a foszfánokon kívül más ligandokat is tartalmazhatnak (pl. hidrogént, szén-monoxidot, aminokat p-aromás vegyületeket, mint pl. ciklopentadienilt vagy π-olefineket, pl. 1,5-ciklooktadiént).

50 A ródium-vegyületek a feleslegben levő foszfánligandokkal együtt a szerves reakcióközegben homogénen oldódó, pl. olefinszerűen telítetlen vegyületek hidrofornilezésénél felhasználható katalizátor-rendszer képeznek. Az „olefinszerűen telítetlen vegyületek” kifejezésen a kettőskötésnek a molekulában elfoglalt helyzetétől függetlenül egyenes- vagy elágazóláncú olefinek értendő; ide tartoznak a cikloolefinek is (pl. n-hexén-1, n-heptén-1, n-oktén-1, n-nonén-1, diizobutilén, tripropilén, ciklohexén, ciklooktén). Az olefinszerűen telítetlen vegyületekhez tartoznak továbbá a diének (pl. 1,3-butadién, 1,5-hexadién) és a diciklopentadién, továbbá funkcionális csoportokat tartalmazó vegyületek, pl. akrilsav, akrilsav-észterek, akrilnitril, metakrilsav,

metakrilsav-észterek, vinil-észterek, vinil-éterek és akrolein.

Az olefinszerűen telítetlen vegyületek hidroformilezésénél keletkező reakcióelegy az alábbi komponenseket tartalmazza: fő komponensként a reakciótermék, egy aldehid, valamint melléktermékek (pl. az aldehidből le származtatható alkohol), továbbá az aldehid magasabb forráspontú addíciós és kondenzációs termékei. Ezenkívül a reakcióközeg szerepét betöltő oldószer is jelen lehet.

A reakcióelegy szerves komponenseinek pl. desztilláció útján történő izolálása előtt a ródiump-komplex-vegyületet általában elválasztjuk. A reakcióelegy ródiump-komplex-vegyület tartalma általában 1–1000 ppm, előnyösen 3–400 ppm, különösen előnyösen 20–200 ppm. A találmányunk tárgyát képező új eljárás segítségével a ródiump-vegyületet a reakciótermékből csaknem tökéletesen elválaszthatjuk. Eljárásunk különös előnye, hogy a ródiump-vegyületet a szintézisbe közvetlenül visszavezethető formában nyerjük vissza.

A találmányunk szerinti eljárásnál felhasznált membrán készítését az alábbiakban ismertetjük. A példákban a szerves fémvegyületek, illetve fémkarbonilok reakcióelegyikből történő elválasztására ezt a membránt alkalmazzuk.

A membrán készítése

A poliaramidot

97–99 mól% terftálsav-diklorid

25 mól% p-fenilén-diamin

25 mól% 1,4-bisz(4-amino-fenoxi)-benzol

50 mól% 3,3'-dimetil-benzidin

N-metil-pirrolidonban (oldószer) végzett kondenzációjával állítjuk elő. Annyi tereftálsav-dikloridot adunk hozzá, hogy a poliaramid Staudinger-indexe 200–300 ml/g legyen. Annyi oldószert alkalmazunk, hogy kb 7 tömeg% polikondenzátumot tartalmazó oldat képződjék. A kondenzáció lejátszódása után az oldószerhez lazán kapcsolódó klór-hidrogént 100 mól% kalcium-oxid hozzáadásával semlegesítjük. A reakcióelegyben keverés közben 5 tömeg% (a polimer-oldatra vonatkoztatva) vízmentes kalcium-kloridot oldunk. Az oldatot enyhén melegítjük, szűrjük és gázmentesítjük. Az ily módon nyert oldatot közvetlenül felhasználjuk a membrán készítéséhez.

Hordozómentes vagy poliészter-szálakra mint hordozóra felvitt membrán állíthatunk elő. Az alábbiakban hordozómentes membrán készítését ismertetjük:

Az enyhén felmelegített poliaramid-oldatot üveglapon kb. 150 μ vastagságú egyenletes film alakjában szétterítjük és 2 °C hőmérsékletű vízfürdőbe merítjük. A membránt az üveglapról kb. 20 perc múlba lehúzzuk és 5 percen át 100 °C hőmérsékletű forró vízbe helyezzük. Ezután a membrán a porusfolyadékként jelenlevő víz alkoholra történő lecserélése céljából izopropanolba helyezzük. A membrán ezután kb. 10 órán át toluolban tartjuk és ezután a membrán az elválasztáshoz felhasználható. A fenti műveleteknél ügyelni kell arra, nehogy a membrán kiszáradjon.

1. példa

Ebben a példában ródiump-komplex-vegyületből és trisz(m-szulfo-fenil)-foszfán tri-izooktil-ammónium-sóbból álló katalizátor elválasztását ismertetjük, diciklopentadién (DCP) hidroformilezési nyerstermékéből.

Az elválasztáshoz 2,646 g nyerstermékkel alkalmazunk, amely tömeg 18:98,2 arányban TCD-monaldehidet és -dialdehidet (TCD = triciklodekán), 24,8 ppm ródiumpot (65,6 mg-nak felel meg), 698 ppm összfoszfort, azaz P(III)-t és P(V)-t (1846,9 mg-nak felel meg), illetve ebből 17,4 millimól P(III) (kg-t 1427,2 mg-nak felel meg) és toluolt (mint oldószert) tartalmaz.

A nyerstermék 40 °C-on és 0,5 MPa nyomáson az előző bekezdés szerint elkészített, kb. 20 cm² felületű membránt tartalmazó fémcellaiba vezetjük. A membránon átnemhaladó oldatot kb. 8 liter/óra sebességgel körfolyamatban vezetjük. Az áramlási sebesség kb. 0,15 m/mp.

A kísérlet befejezése után 2139,4 g, a membránon áthaladó folyadékot (a betáplált mennyiség 81%-a) és 486,6 g visszatartott folyadékot (a betáplált mennyiség 18,4%-a) kapunk. A membránon átbocsátott folyadék összfoszfortartalma 357,3 mg (a betáplált mennyiség 19,3%-a), ebből P(III)-vegyület 172,4 mg (a betáplált mennyiség 12,1%-a) és ródiump-tartalma 2,29 (a betáplált mennyiség 3,5%-a). A membrán által visszatartott folyadék tartalmazza a betáplált összfoszfortartalom 77,9%-át és a betáplált ródiump-tartalom 95%-át. A membránon átbocsátott folyadék áramlási sebessége az elválasztás kezdetekor 121(m²/óra), a kísérlet végén 51(m²/óra).

Az első elválasztási lépés hőmérséklet és nyomás viszonyai között az átbocsátott anyagból 1,939 g-ot második membránszűrőnek vetünk alá. Az átbocsátott folyadékáram a kísérlet kezdetekor 17,5 l(m²/óra), az elválasztás végén 101(m²/óra). Az elválasztás eredményeit az 1. táblázatban foglaljuk össze.

1. táblázat

	Átbocsátott anyag	Visszatartott anyag
45	Mennyiség (b.m. %-a) ^x	73,1
	P III (b.m. %-a)	8,8
50	Össz-P (b.m. %-a)	5,6
	Rh (b.m. %-a)	0,4
		4,3

^xb.m. = betáplált mennyiség

Az 1. példa adatai igazolják, hogy a találmányunk szerinti eljárás segítségével a ródiump több mint 99,5%-át és a foszfor(III)-vegyület 94,4%-át visszanyerjük.

2. példa

Az 1. példánál nyert egyesített visszatartott anyagokat DCP hidroformilezésénél toluolos oldatban katalizátorként alkalmazzuk. A reakció befejezése után gázkromatográfiás analízis szerint az át-

alakulás 97,8% és a monoaldehid:dialdehid arány 2,0:98,0. Az átbocsátott folyadék átáramlási sebessége 40 °C-on és 0,5 MPa nyomáson a kísérlet kezdetén 10,5 l(m².h) és az elválasztás végéig 3,6 l(m².h). A visszatartott mennyiségek az 1. példában megadottaknak felelnek meg.

A 2. példából látható, hogy a találmányunk szerinti eljárás szerint a katalizátor-rendszer és a ligand-felesleg elválasztható és aktív formában az eljárásba visszavezethető.

3. példa

A találmányunk szerinti új eljárás segítségével a fém-komplex-vegyületeket magasabb koncentrációban tartalmazó oldatok is feldolgozhatók. Kiindulási anyagként DCP hidroformilezésekor, az 1. példában leírt katalizátor-rendszer alkalmazásával kapott, azonban 102 ppm ródiom-koncentrációjú terméket alkalmazunk. Komponensei: TCD-dialdehid, 16,5 millimól P(III)kg, 68 l ppm összfoszfor és toluol (mint oldószer).

Az elválasztást az 1. példában megadott hőmérséklet- és nyomás-értékek mellett, az ott leírt cellában végezzük el. Az 1. lépésnél az átbocsátott folyadék áramlási sebessége a kísérlet kezdetekor 10 l(m².h) és a végén 3 l(m².h). A 2. elválasztási lépésnél az első elválasztásnál átbocsátott anyagot tápláljuk be [17, illetve 9 liter(m².óra)].

Az elválasztás eredményeit a 2. táblázat tartalmazza.

2. táblázat

	Átbocsátott		Visszatartott	
	I	II	I	II
	anyag		anyag	
Mennyiség (g)	2383,0	2119	403,8	217
P III (b.m. %-a)	12,9	8,7	67,0	12,3
P (b.m. %-a)	16,8	6,3	76,5	12,0
Rh (b.m. %-a)	2,5	0,2	96,3	2,9

b.m. = betáplált mennyiség

A 3. példa igazolja, hogy a fém és ligandok visszatartása magasabb ródiom-koncentráció esetén sem romlik.

4. példa

Hexa-1,5-dién ródiom és trifenil-foszfan katalizátor jelenlétében végzett hidroformilezésének termékét (420 g) az 1. példában ismertetett membrán-cellára felhasználásával a találmányunk szerinti elválasztási eljárásnak vetünk alá. Az oxo-nyerstermék 333 ppm ródiomot és 30% toluolt tartalmaz. A monoaldehid:dialdehid arány 15:85. Az átbocsátott anyag áramlási sebessége 40 °C-on 5 l(m².óra).

A membránszűrőnél kapott eredményeket a 3. táblázat tartalmazza.

3. táblázat

	Átbocsátott	Visszatartott
	anyag	anyag
5		
Mennyiség (g)	138 (b.m. 32,4%-a)	270 (b.m. 67,5%-a)
Rh (ppm)	192 (b.m. 19%-a)	400 (b.m. 81%-a)
10		

^xb.m. = betáplált mennyiség

Az eredmények igazolják, hogy a nyerstermékben levő ródiom 80%-át elválasztjuk.

15 Az alábbi példák a találmányunk szerinti eljárásnál alkalmazott membránok előnyös tulajdonságait igazolják. A korábbiakban megadott módon előállított és cellában elhelyezett, átlagosan 270 µm vastagságú membrán alkalmazunk.

20 Az elválasztáshoz DCP hidroformilezésénél, katalizátorként ródiom és a trisz(m-szulfo-fenil)-foszfán tri-izooktil-ammónium-sója felhasználásával nyert reakcióelegyet alkalmazunk. Az oxo-nyerstermék ródiom-koncentrációja 25,4 ppm; jelenlevő további komponensek: 23,4 mmól összfoszfor/kg, 0,013 mól P(III) és kb. 55% toluol. A monoaldehid:dialdehid arány 2:98. Az 5-10. példa szerinti eljárásnál visszanyert ródiom és foszfor mennyisége az 1. példában megadott nagyságrendbe esik.

30

5. példa

35 A membránt vastagságának leérése után előbb acetonnal, majd izopropanollal mossuk és izopropanolnedvesen szereljük be a berendezésbe. Ezután a berendezést toluollal feltöltjük és az izopropanolt a membránról mosással kiszorítjuk.

40 Az átbocsátott folyadék átáramlását 25 °C-on és 0,3 MPa nyomáson mérjük. Az átáramlás a kezdeti 22 l(m².óra) értékről nagyon gyorsan 18-19 l(m².óra) értékre stabilizálódik.

45

6. példa

45 A membrán DCP hidroformilezésénél nyert, ródiom- és foszfánmentes nyers TCD-dialdehiddel szemben mutatott átbocsátóképességének és tulajdonságainak meghatározása céljából a toluolt más módszerrel ródiom- és foszfánmentesített termékkel kiszorítjuk. A membránon átbocsátott folyadék áramlási sebessége nem változik.

50 A kísérlet igazolja, hogy a membrán az oxo-nyerstermékben stabil marad, azaz nem duzzad.

7. példa

55 A membránra 0,3 MPa nyomáson és 25 °C-on a fentiekben ismertetett oxo-nyerstermékét rétegezzük. Az átbocsátott folyadék áramlási sebességét 12 mérésben határozzuk meg. Az átlagosan konstans 5,7 l(m².óra) értékű átáramlás spontán beáll.

60

8. példa

65 A 7. példában ismertetett körülmények között, azonban 0,5 MPa nyomás mellett az átbocsátott folyadékáramot 30 perces időtartamon belül hatszor mérjük. Az átlagos érték 9,7 liter(m².óra). A 8. példa szerint az átbocsátott folyadékáram csaknem li-

néárisan emelkedik, a 0,3–0,5 MPa nyomáskülönbség-tartományon belül.

9. példa

A hőmérsékletet 25 °C-ról fokozatosan 40 °C-ra emelve az átbocsátott folyadékáram folyamatosan 13,6 l(m².óra) értékre növekszik. A hőmérséklet-koefficiens tehát +2,5%/°C.

10. példa

Az előző példa szerint alkalmazott, DCP hidrofomelezésénél kapott nyerstermék ismét toluolra cseréljük le. Az átbocsátott folyadékáram 41 °C-on spontán 40 l(m².óra) értékre emelkedik és 27 °C-on és 0,5 MPa nyomáson 26 l(m².óra) értéken stabilizálódik. A kísérletet egy óra múlva megszakítjuk, a membránt kiszerejük és vastagságát megmérjük. A membránvastagság gyakorlatilag változatlan marad.

A 10. példa bizonyítja, hogy a membrán nem bomlik vagy duzzad és stabil marad.

Az 5–10. példa együttesen a találmányunk szerinti új eljárás teljesítőképességét igazolja.

11. példa

A korábban leírt eljárással előállított és felhasznált poliamid-membrán fölé diizobutylén ródium jelenlétében végzett hidroformilezésekor kapott C9-aldehidet rétegezzük. Az oxo-nyerstermék ródiumtartalma (a fém karbonilvegyület alakjában van jelen) 4,3 ppm. A termék foszfort nem tartalmaz. Az átbocsátott folyadékáram a kísérlet kezdetén 40 °C-on és 0,5 MPa nyomáson 39 l(m².óra), a C9-oxo-nyerstermékre való átváltásnál az 1. lépésben 16,8 l(m².óra) értékre csökken és a kísérlet végén 11,6 l(m².óra). Az átbocsátott folyadékáram a 2. lépésnél (az első elválasztásnál átbocsátott folyadékot betáplálva) 14,5, illetve 10,1 l(m².óra).

Az eredményeket a 4. táblázatban foglaljuk össze.

4. táblázat

	1.	2.	1.	2.
	átbo-	átbo-	vi-sza-	vi-sza-
	csátott	csátott	tartott	tartott
	anyag	anyag	anyag	anyag
Mennyiség (g)	625	517	132	104
Rh (b.m. %-a)	52	18	35	27,9

^xb.m. = betáplált mennyiség

A kísérlet befejezése és az oxo-nyerstermék tolu-

olra történő lecserélése után az átbocsátott folyadékáram ismét 40 l(m².óra).

SZABADALMIIGÉNYPONTOK

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

1. Eljárás a periódusos rendszer IVA, VA, VIA, VIIA, VIIIA vagy IB csoportjába tartozó fémekből leszármaztatható szerves fémvegyületek és/vagy a periódusos rendszer VIA, VIIIA vagy VIIIA csoportjába tartozó fémekből leszármaztatható fémkarbonilok elválasztására azokat szerves közegekben legfeljebb 20 tömeg% koncentrációban tartalmazó oldataikból membrán felhasználásával, *azzal jellemezve*, hogy a szerves fémvegyületek és/vagy fémkarbonilok elválasztását 0–200 °C-os hőmérsékleten, 5000 és 200 000 közötti molekulatömegű aromás poliamidból készített féligáteresztő membrán segítségével, 0,1–15 MPa nyomáskülönbség mellett membránon végzett nyomásszűréssel vagy dialízissel hajtjuk végre.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy statisztikus vagy tömb kopoliamidból készült membrán alkalmazunk.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy tereftálsavból, p-feniléndiaminból, 1,4-bisz(4-amino-fenoxi)-benzólból és 3,3'-dimetil-benzidinből mint monomer-komponensekből felépített poliamid membrán alkalmazunk.

4. Az 1–3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy 10 000 és 50 000 közötti molekulatömegű poliamid membrán alkalmazunk.

5. Az 1–4. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy kapilláris vagy üreges szál kialakítású membrán alkalmazunk.

6. Az 1–5. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy olyan membrán alkalmazunk, amelynek aktív elválasztó rétege 0,05–5 µ vastagságú.

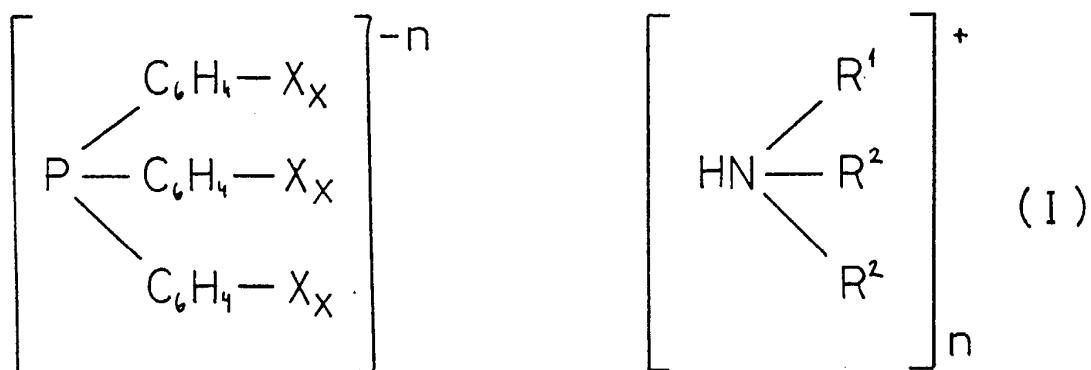
7. Az 1–6. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a fémvegyületek elválasztását 40–130 °C-on végezzük el.

8. Az 1–7. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy mangán, kobalt, ródium, irídium, nikkel, palládium vagy platina szerves fémvegyületeit választjuk el.

9. Az 1–8. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy vas, kobalt, nikkel, ruténium, ródium vagy irídium fémkarboniljeit választjuk el.

10. Az 1–9. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a fém szerves fémvegyületet az oldat tömegére vonatkoztatva 2–400 tömeg ppm koncentrációban tartalmazó oldatokat alkalmazunk.

NYOMDAPÉLDÁNY



Kiadja: Országos Találmányi Hivatal, Budapest
 Felelős kiadó: dr. Szvoboda Gabriella

KÓDEX