

Gewinnung vicinaler Dirole durch anionische Extraktion

Das Projekt fokussiert sich auf die Abtrennung der industriell relevanten 1,2-vicinalen Dirole Ethylenglycol (EG), 1,2-Propandiol (PD) und 2,3-Butandiol (BDO) durch anionische Extraktion unter Einsatz von Phenylboronsäure. Die Effizienz der Extraktion steigt für $EG < PD < BDO$, d.h. die vicinale Gruppen erleichtern die Anionbildung. Eine Rückextraktion ist in leicht sauren Lösungen besonders effizient. Die Trennmethode eignet sich zur Gewinnung von bio-BDO aus Fermentationsbrühen.

Der Schwerpunkt der Forschung liegt auf der Entwicklung einer Methode zur selektiven Gewinnung von Diolen aus komplexen Gemischen mit Wasser als Lösungsmittel. EG, PD und BDO stellen industriell wichtige Dirole dar, die in wässriger Phase anfallen. Beispielweise wird EG durch Hydratierung von Ethylenoxid hergestellt; PD und EG bilden sich bei der Hydrogenolyse von Biomasse; BDO kann durch Glucosefermentation synthetisiert werden. Aktuelle thermische Trennmethode sind zur Abtrennung dieser Dirole ineffizient: Eine Destillation ist aufgrund hoher Siedepunkte der Dirole (180-197 °C bei 1 bar) sehr energieintensiv. Das ist besonders wichtig für die künftigen kleinen Bio-Raffinerien mit geringeren Wärmeintegrationsgraden im Vergleich zu heutigen großen Erdöl-Raffinerien [1-3]. Bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion weisen die hochpolaren Dirole ungünstige Verteilungskoeffizienten auf.

In diesem Projekt wurde eine Methode zur Gewinnung von Diolen aus wässrigen Lösungen vorgeschlagen. Diese Methode beruht auf der „molekularen Erkennung“, d.h. einer selektiven Komplexbildung zwischen Phenylboronaten und vicinalen Diolen. In der ersten Stufe wird ein Diol durch Veresterung mit einem geeigneten Phenylboronat aus der wässrigen Phase in die organische Phase extrahiert. Die zweite Stufe stellt die Rückextraktion dar (Abb. 1).

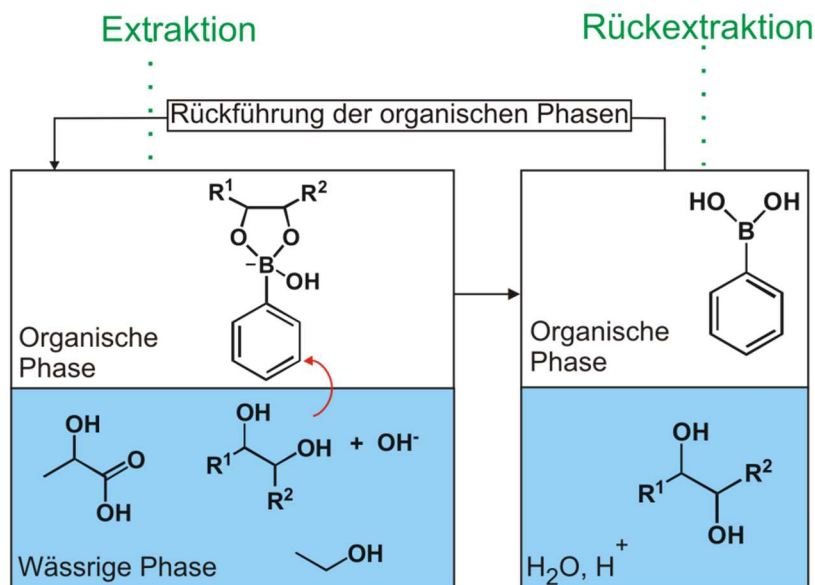


Abb. 1. Schema der Abtrennung von Diolen durch anionische Extraktion mit molekularer Erkennung

Untersuchung der anionischen Extraktion

Die Ergebnisse der anionischen Extraktion von Diolen mit unterschiedlichen molekularen Strukturen sind in der Tabelle 1 gesammelt. ¹³C, ¹H und ¹¹B NMR sowie Massenspektrometrie zeigten, dass die Dirole in die organische Phase durch Komplexbildung übertragen werden. Stichversuche wiesen darauf hin, dass die Übertragung von Diolen in die organische Phase (hier 1-Oktanol) wegen der physikalischen Flüssig-Flüssig-Extraktion 18% nicht übersteigt.

Die Menge von extrahiertem Diol steigt wie folgt: EG < PD < PDO. Diese Resultate stimmen gut mit dem Trend der Komplexbildungskonstanten der Diole mit Phenylboronat in wässriger Phase zusammen und sind auf den Thorpe-Ingold Effekt zurückzuführen [4]: sperrige Gruppe in der vic-Position erleichtern die Bildung von zyklischen Estern. Da die anionische Extraktion auf der Bildung eines fünfgliedrigen Zyklus basiert, ist diese Zyklisierung offensichtlich für BDO mit zwei CH₃ Resten am günstigsten. Die Stereochemie von Diolen spielt bei der anionischen Extraktion eine wichtige Rolle: rac-BDO lässt sich einfacher als meso-BDO abtrennen, was auf die Spannung von fünfgliedrigen Zyklen der anionischen Komplexe zurückzuführen ist.

Ein Screening der Extraktionsbedingungen von BDO wurde durchgeführt. Bei hoher Basizität, d.h. bei hohen NaOH:BDO Verhältnissen, wird die anionische Extraktion effizienter; jedoch führen hohe Einsätze von NaOH zur Übertragung von Phenylboronsäure in die wässrige Phase. Ein optimales molares NaOH:BDO Verhältnis konnte mit 1:1 identifiziert werden. Unter diesen Bedingungen wurde die organische Phase in 4 Zyklen wiederverwendet. Die Extraktionskapazität der organischen Phase ging dabei durch die Übertragung von Phenylboronsäure in die wässrige Phase langsam zurück. Ca. 10% der Phenylboronsäure wurden nach 4 Zyklen aus der 1-Oktanol-Phase in Wasser übertragen [5].

Tabelle. 1. Extraktionsergebnisse; *Extraktion:* Organische Phase: 4 mL 1-Oktanol, 1M Aliquat 336, 1M Phenylboronsäure; wässrige Phase: 4 mL 0,5 M Diol, 0,5 M NaOH; *Rückextraktion:* 3 mL organische Phase nach Extraktion + 3 mL 0.25M H₂SO₄. Extraktion und Rückextraktion wurden bei Raumtemperatur für 1 h durchgeführt.

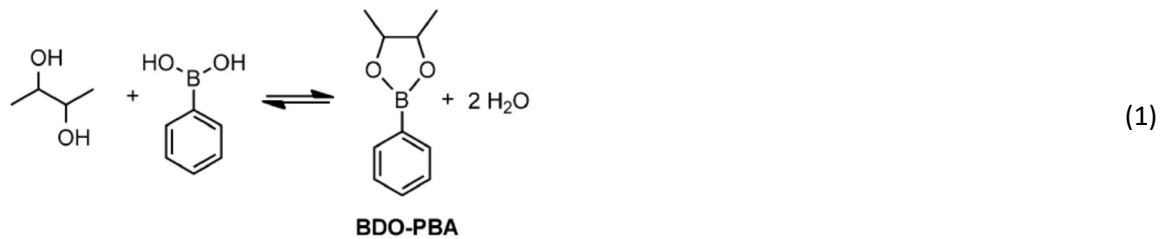
| Diol | Formel | Extrahiert [%] | Zurückextrahiert [%] |
|------------------|--|-----------------|----------------------|
| EG | $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ | 44 | 95 |
| PG | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CHOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ | 57 | 84 |
| BDO ^a | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CHOH} \\ \\ \text{CHOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | 77 ^b | 70 ^c |

a Kommerzieller BDO stellt ein Gemisch von 75% meso-BDO und 25% rac-BDO dar, ^b 72% meso-BDO und 93% rac-BDO wurden extrahiert, ^c 73% meso-BDO und 40% rac-BDO wurden zurückextrahiert.

Rückextraktion

Diole lassen sich aus der organischen Phase durch Behandlung mit sauren Lösungen, was zur Hydrolyse der Komplexe führt, zurückgewinnen. Die ersten Versuche wurden mit wässriger Schwefelsäurelösung durchgeführt. Überraschenderweise korreliert eine höhere Extraktionseffizienz mit einem geringeren Wirkungsgrad der Rückextraktion (Tabelle 1). Diese Korrelation ist für Polyole und Saccharide untypisch, da sie immer vollständig mit wässrigen sauren Lösungen zurückextrahiert werden können [6-8]. Die Rückextraktion wurde weiter am Beispiel von BDO untersucht. Mit NMR und GC-MS konnten wir feststellen, dass die Rückextraktion von Diolen durch eine Komplexbildung

zwischen BDO und Phenylboronsäure mit sp^2 hybridisiertem Boratom nach Gleichung (1) erschwert ist.



Durch Übertragung des Komplexes BDO-PBA in die organische Phase wurde die Rückextraktion entsprechend erschwert. Wir konnten zeigen, dass Säuren Reaktion (1) katalysieren. Dieser Prozess kann damit in neutralem Medium, bei einer Rückextraktion bei fast neutralem pH Wert ca. 7, unterdrückt werden. Unter solchen Bedingungen lag Effizienz der Rückextraktion bei 80-90%.

Eine Isolierung der Dirole aus wässriger Phase nach der Rückextraktion ist aufgrund des hohen Siedepunkts von Wasser energieaufwendig. Eine Rückextraktion in ein Verdünnungsmittel mit einem geringeren Siedepunkt, z.B. Methanol, soll den Energieinput zur Reinigung der Dirole reduzieren. Leider konnten bisher keine Lösungsmittel identifiziert werden, die eine Mischungslücke aufweisen und sich zur anionischen Extraktion eignen. Alkane (Hexan, Heptan, Oktan) sind z.B. mit Methanol nicht mischbar, Phenylboronsäure löst sich jedoch in Alkanen nicht. Alkohole, wie 1-Oktanol, mischen sich mit Methanol. Aktuell arbeiten wir an der Auswahl geeigneter organischer Lösungsmittel.

Abtrennung von Diolen aus realen Syntheselösungen

Wir untersuchten die BDO-Abtrennung aus Fermentationsbrühen durch die anionische Extraktion [5, 9]. Außer BDO erhielten die Fermentationsbrühen Glycerin, Milchsäure, Ameisensäure, Ethanol, Acetoin, Brenztraubensäure und anorganische Salze. Nach der Abtrennung lässt sich bio-BDO mit ca. 60% Umsatz katalytisch in Butanon – einen potenziellen Kraftstoff [10] – umwandeln. Ein direkter Einsatz der Fermentationsbrühen erlaubt keinen Umsatz zu Butanon, lediglich Humine entstehen.

Somit stellen die Ergebnisse einen Proof-of-concept der vorgeschlagenen Methode zur Abtrennung von Diolen durch anionische Extraktion dar. Unsere aktuellen Untersuchungen fokussieren sich auf die Verwendung von immobilisierten Phenylboronsäuren, d.h. auf anionische Adsorption anstatt anionischer Extraktion. Das soll den Einsatz umweltbelastender organischer Lösungsmittel minimieren; zusätzlich soll die Adsorption das Auslaugen von Phenylboronsäure in die wässrige Phase verhindern. Darüber hinaus adressieren unsere aktuellen Studien eine Entwicklung umweltschonender und ökonomisch günstiger Methoden zur Rückextraktion bzw. Desorption.

Literatur

1. R.C. Kolfshoten, M.E. Bruins, J.P.M. Sanders, *Biofuels, Bioprod. Biorefin.*, **2014**, *8*, 475.
2. D. Penner, C. Redepenning, A. Mistos, J. Viell, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2017**, *56*, 3947.
3. R. Palkovits, I. Delidovich, *Phil. Trans. R. Soc. A*, **2018**, *376* (2110), 20170064.
4. W.A. Marinaro, R. Prankerd, K. Kinnari, V.J. Stella, *J. Pharm. Sci.*, **2015**, *104*, 1399.
5. P. Drabo, T. Tiso, B. Heyman, E. Sarikaya, P. Gaspar, J. Förster, J. Büchs, L. M. Blank, I. Delidovich, *ChemSusChem*, **2017**, *10*, 3252.
6. I. Delidovich, R. Palkovits, *Green Chem.*, **2016**, *18*, 5822.
7. I. Delidovich, M. S. Gyngazova, N. Sánchez-Bastardo, J. P. Wohland, C. Hoppe, P. Drabo, *Green Chem.*, **2018**, *20*, 724.
8. N. Sánchez-Bastardo, I. Delidovich, E. Alonso, *ACS Sus. Chem. Eng.*, **2018**, DOI: 10.1021/acssuschemeng.8b02206.
9. I. Delidovich, G. Schroer, P. Drabo, *Chem. Ing. Tech.*, **2018**, *90*, 1173.
10. F. Hoppe, B. Heuser, M. Thewes, F. Kremer, S. Pischinger, M. Dahmen, M. Hechinger, W. Marquardt, *Int. J. Engine Res.*, **2016**, *17*, 16.