

(19) **KG** (11) **266** (13) **C2**(51)⁶ **C07C 29/70, 31/30**

ГОСУДАРСТВЕННОЕ АГЕНТСТВО
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
ПРИ ПРАВИТЕЛЬСТВЕ КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ (КЫРГЫЗПАТЕНТ)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

к патенту Кыргызской Республики

(21) 960404.1

(22) 31.05.1996

(31) 08/459.059

(32) 02.06.1995

(33) US

(46) 30.12.1999, Бюл. №4

(71)(73) Америкам Цианамид Компани (US)

(72) Ян Хендрик Веферс, Роберт Ян Хендрик Шеффер (NL)

(56) SU 198316 A, 1967

US 3971833 A, 1976

US 4421936 A, 1983

(54) Способ производства C_4 - C_8 алкоголята натрия

(57) Изобретение относится к органической химии, конкретно к способу производства одноатомных ациклических спиртов. Предлагается безопасный эффективный способ получения C_4 - C_8 алкоголята натрия, в котором используется C_4 - C_8 спирт в количестве, меньшем, чем стехиометрическое, а также возможность осуществления непрерывного рецикла непрореагировавшего металлического натрия. 1 н. и 12 з.п. ф-лы, 2 пр.

Изобретение относится к органической химии, конкретно к способу производства одноатомных ациклических спиртов.

C_4 - C_8 алкоголяты натрия представляют собой важные, многоцелевые химические соединения, полезные во множестве реакций синтеза и производственных процедур, в которых имеется потребность применять сильное органическое основание. Несмотря на то, что получение C_4 - C_8 алкоголята натрия посредством реакции металлического натрия и C_4 - C_8 алканолла хорошо известно, проведение такой реакции в реальной практике в крупных масштабах представляет собой потенциально опасный, дорогостоящий процесс. В большей части практикуемых способов требуется добавление катализатора или создание энергоемких условий реакции, например, таких как высокая температура ($> 160^\circ\text{C}$) и высокое давление.

Так, например, в патенте JP-53-23 908 раскрывается способ получения алкоксидов натрия с использованием активатора и температурного интервала от 30 до 250°C. В патенте подчеркивается важность использования молярных эквивалентов металлического натрия и спирта, нежелательность присутствия избыточного непрореагировавшего натрия, указывается, что избыток примерно 10 % натрия, является допустимым.

В патенте JP-52-153904 описывается способ получения алкоксидов натрия с использованием "диспергирующего агента" и температурного интервала 98 - 160°C. В патенте также подчеркивается важность использования эквимольных количеств натрия и спирта; отмечается, что может быть использован избыток натрия примерно 10 %.

В патенте US №3.971.833, раскрывается способ получения алкоксидов при высоких температурах, высоких давлениях с использованием эквимольных количеств натрия и спирта или предпочтительно молярного избытка натрия. Температура определена как, по крайней мере, температура, при которой кристаллический спирт расщепляется и выводится из соответствующего алкоксида натрия, и ниже температуры, при которой алкоксид натрия разлагается при преобладающем давлении (кол. - 2, стр. 66, кол. - 3, стр. 2). Считается, что обычно температура находится в интервале 160-210°C (кол. - 3, стр. 13-19). Требуются высокие температура и давление, чтобы получить алкоксид натрия, свободный от спирта.

Патент US №4.150.244 описывает способ получения алкоксидов натрия, свободных от спирта кристаллизацией при температурах, выше температуры плавления натрия, но ниже температуры, при которой спирт при кристаллизации алкоксида расщепляется и выводится, с использованием эквимольных количеств натрия и спирта, а также при высоком давлении.

В этой связи, задачей настоящего изобретения является разработка безопасного и эффективного способа производства C₄-C₈ алкоголята натрия.

В другом аспекте настоящее изобретение относится к непрерывному интегрированному источнику C₄-C₈ алкоголята натрия, пригодному для использования в производственном процессе, в котором требуется сильное органическое основание.

Еще в одном своем аспекте настоящее изобретение относится к готовому и удобному источнику по существу чистого кристаллического C₄-C₈ алкоголята натрия, пригодного для хранения и транспортировки.

Особенностью настоящего изобретения является то, что получают практически количественное превращение C₄-C₈ алканол.

Достоинство настоящего изобретения заключается в том, что предлагаемый способ, вследствие осуществления непрерывного рецикла и по существу полного превращения реагирующих веществ, характеризуется эффективностью и незначительным отрицательным воздействием на окружающую среду или даже полным отсутствием такого воздействия.

Другие объекты и особенности настоящего изобретения станут очевидны из приведенного ниже подробного описания.

Настоящее изобретение относится к безопасному эффективному и по существу количественному способу производства C₄-C₈ алкоголята натрия, который включает обработку перемешанной дисперсии металлического натрия в растворителе, необязательно в атмосфере инертного газа, с C₄-C₈ алканолом в количестве, меньшем, чем стехиометрическое, при температуре примерно 110-140°C с образованием двухфазной смеси, и отделение верхней фазы с получением продукта C₄-C₈ алкоголята натрия в виде раствора в растворителе, а также необязательное осуществление непрерывного рецикла оставшейся фазовой смеси.

Полученный таким образом раствор C₄-C₈ алкоголята натрия может использоваться как промежуточный продукт в процессе производства и непосредственно включаться в имеющийся в производственном процессе поток или, альтернативно, раствор может быть охлажден и отфильтрован с получением чистого кристаллического продукта C₄-C₈

алкоголята натрия, пригодного для хранения и перевозки.

Производство и дальнейшее хранение и транспортировка C_4-C_8 алкоголят натрия представляет собой зачастую дорогостоящий и опасный процесс, особенно в случае третичных алкоголят натрия, такого, например, как *т*-бутилат натрия. Но даже, несмотря на это, такие сильные органические основания широко используются в реакциях синтеза и в производственных процессах.

Было обнаружено, что C_4-C_8 алкоголят натрия может быть получен безопасным и эффективным способом в производственных масштабах при достижении по существу количественного превращения C_4-C_8 алканол и необязательном проведении непрерывного рецикла непрореагировавшего металлического натрия. В соответствии с этим, металлический натрий диспергируется в растворителе, предпочтительно в ароматическом углеводороде или в их смеси, имеющей точку кипения выше $100^{\circ}C$, необязательно в инертной атмосфере при температуре примерно от 100 до $140^{\circ}C$, предпочтительно, в диапазоне температур примерно от 120 до $130^{\circ}C$. К нагретой дисперсии при интенсивном перемешивании добавляют C_4-C_8 алканол, сам по себе или в сочетании с растворителем, предпочтительно ароматическим углеводородом или их смеси, в количестве, меньшем, чем стехиометрическое, предпочтительно в количестве от примерно 0.1 до 0.9 молярных эквивалентов, более предпочтительно от примерно 0.4 до 0.6 молярных эквивалентов, с образованием двухфазной реакционной смеси. Упомянутую реакционную смесь выдерживают без перемешивания при температуре от примерно 100 до $140^{\circ}C$, предпочтительно, от примерно 120 до $130^{\circ}C$, до тех пор, пока не закончится разделение фаз. Верхнюю фазу удаляют декантацией, получая при этом раствор продукта C_4-C_8 алкоголята натрия в указанном растворителе. Оставшаяся фазовая смесь может быть необязательно охлаждена до комнатной температуры, обработана при интенсивном перемешивании дополнительным количеством металлического натрия и растворителя, нагрета до температуры от примерно 100 до $140^{\circ}C$, предпочтительно от 120 до $130^{\circ}C$, необязательно в атмосфере инертного газа, с образованием дисперсии, обработана C_4-C_8 алканолом в количестве, меньшем стехиометрического, как описано выше, с получением раствора продукта C_4-C_8 алкоголята натрия в указанном растворителе и фазовой смеси, которая содержит непрореагировавший металлический натрий. Упомянутый раствор C_4-C_8 алкоголята натрия в растворителе может быть удален посредством декантации, а фазовая смесь, содержащая непрореагировавший натрий, может быть непрерывно рециркулирована вышеупомянутым способом. Способ настоящего изобретения иллюстрируется на диаграмме 1, где x и y обозначают молярные эквиваленты соответственно Na и C_4-C_8 спирта, и $y < x$.

Диаграмма 1



Поскольку y всегда меньше x , т.е. меньше стехиометрического количества, исходный C_4-C_8 алканол по существу количественно превращается в продукт C_4-C_8 алкоголят натрия. Далее, поскольку непрореагировавший натрий непрерывно направляется в рецикл, описываемый в изобретении процесс, по существу, не содержит отходов и, следовательно, является экологически весьма желательным. Кроме того, предлагаемый в изобретении способ позволяет проводить реакцию в относительно мягких условиях, при атмосферном давлении, более низких температурах реакции и более коротких периодах времени, что приводит к высокой пропускной способности и высокой производительности, не сопровождаемых снижением безопасности или накоплением опасных или токсичных отходов.

Пригодными для применения в способе по настоящему изобретению растворителями являются ароматические углеводороды или их смеси, имеющие температуру кипения выше примерно 100°C, такие как ксилол, толуол, ксилиден, кумол или им подобные, сами по себе или в различных сочетаниях.

Все C₄-C₈ алканола пригодны для использования по способу настоящего изобретения, при этом особенно хорошо подходят разветвленные алканола, такие как т-бутанол или т-амиловый спирт, наиболее предпочтителен т-бутанол.

Несмотря на то, что предлагаемый в изобретении способ может быть осуществлен в присутствии воздуха, создание атмосферы инертного газа, такого как азот, гелий, аргон или подобного, предпочтительно азота, значительно повышает безопасность содержания образуемого в ходе реакции водорода.

В одном варианте реализации изобретения раствор продукта C₄-C₈ алкоголята натрия в растворителе может быть введен непосредственно в имеющийся в производственном процессе поток, так что может осуществляться непрерывная подача в указанном растворителе раствора сильного органического основания к проводимой в промышленном масштабе реакции, такой как, например, конденсация основания или реакция Кневенагеля.

В другом варианте реализации изобретения раствор в указанном растворителе продукта C₄-C₈ алкоголята натрия может быть охлажден и отфильтрован с получением существенно чистого кристаллического продукта C₄-C₈ алкоголята натрия, пригодного для хранения и транспортировки, а также для использования в качестве источника органического основания высокого качества, аналитической степени чистоты.

Для лучшего понимания настоящего изобретения ниже приведены специфические примеры. Эти примеры являются просто иллюстративными, ни в коей мере не ограничивающими область настоящего изобретения и заложенных в нем принципов.

Пример 1. Способ непрерывного производства т-бутилата натрия в виде 17 % раствора (вес/вес).

Смесь металлического натрия (87.6 г, 3.81 моля) в 752 г циклозола[®] 53 (CYCLOSOL[®] 53), растворителя, состоящего из смеси ароматических углеводородов, производимых Компанией Шелл Ойл [(Shell Oil Company), Хьюстон, Техас] в 1.5 л реакторе с двойными стенками, снабженном четырьмя перегородками и двойным 4-лопастным скошенным смесителем, покрывают слоем азота и нагревают до температуры 125°C. При температуре 125-130°C смесь интенсивно перемешивают для диспергирования расплавленного металлического натрия и затем добавляют для запуска реакции 5 г смеси (1:1) т-бутанола и ЦИКЛОЗОЛА[®] 53 (2.5 г, 0.03 моля т-бутанола). Оставшийся т-бутанол добавляют в течение 3-х часового периода времени в виде смеси 1:1 с ЦИКЛОЗОЛОМ[®] 53 (277.3 г, 1.87 моля т-бутанола) при 130°C. Полученную смесь выдерживают без перемешивания в течение 0.25 ч при температуре 130°C для разделения фаз. Часть верхней фазы (670.9 г) отделяют декантацией с получением 17 % (вес/вес) раствора т-бутилата натрия в ЦИКЛОЗОЛЕ[®] 53. Оставшуюся смесь фаз, состоящую из раствора т-бутилата натрия в ЦИКЛОЗОЛЕ[®] 53 (415.7 г) и расплавленного металлического натрия (44 г, 1.91 моля) охлаждают до комнатной температуры.

Такую охлажденную фазовую смесь обрабатывают второй смесью, состоящей из свежего металлического натрия (26.3 г, 1.14 моля) и 452 г ЦИКЛОЗОЛА[®] 53, покрывают слоем азота и нагревают до температуры 125°C. При температуре 125-130°C реакционную смесь интенсивно перемешивают для диспергирования расплавленного металлического натрия. Затем нагретую, перемешанную реакционную смесь обрабатывают 169.6 г смеси (1:1) т-бутанола и ЦИКЛОЗОЛА[®] 53 (1.14 моля т-бутанола) в течение 1.5-часового периода времени при температуре 125-130°C. Полученную двухфазную смесь выдерживают без перемешивания в течение 0.25 ч при температуре 130°C. Порцию верхней фазы, равную 640.2 г, отделяют декантацией с получением 17 % (вес/вес) раствора т-бутилата натрия (1.13 моля т-бутилата натрия) в ЦИКЛОЗОЛЕ* 53.

Остающуюся смесь фаз, включающую 411.7 г раствора т-бутилата натрия в ЦИКЛОЗОЛЕ[®] 53 и 44 г расплавленного натрия (1.91 моля) охлаждают до комнатной температуры.

Вышеуказанную процедуру повторяют с достижением непрерывного производства т-бутилата натрия в виде 17 % (вес/вес) раствора в ЦИКЛОЗОЛЕ[®] 53.

Пример 2. Способ непрерывного производства т-бутилата натрия в виде твердого вещества.

Смесь металлического натрия (77.3 кг, 3.36 кмоля) в 668 кг ЦИКЛОЗОЛА[®] 53 в реакторе, снабженном перегородками и смесителем, покрывают слоем азота и нагревают до температуры 120-130°C. Нагретую смесь интенсивно перемешивают до получения мелкодисперсионного состояния расплавленного металлического натрия, после чего для запуска реакции добавляют смесь т-бутанола и ЦИКЛОЗОЛА[®] 53 (1:1) (3.9 кг, 0.026 кмоля т-бутанола). Остающийся т-бутанол добавляют в виде смеси с ЦИКЛОЗОЛОМ[®] (1:1) (245.1 кг, 1.65 кмоля т-бутанола) при температуре 130°C в течение 1.5 ч. Полученную двухфазную реакционную смесь выдерживают при температуре 130°C без перемешивания в течение 1 ч. Отбирают и охлаждают до температуры примерно 20°C часть верхней фазы (570 кг). Отфильтровывают полученный белый кристаллический осадок. Отфильтрованный осадок промывают примерно в 10 л изогексана и высушивают при температуре 30°C/400 мБар с получением целевого продукта в виде белого твердого вещества, 96 кг (1.0 кмоля), 99-100 % чистоты.

Объединяют маточный раствор и изогексановую промывку, содержащие т-бутилат натрия (0.65 кмоля) в ЦИКЛОЗОЛЕ[®] 53, рециркулируют в исходный реактор, который содержит оставшуюся реакционную смесь фаз, и нагревают до температуры 135°C для удаления изогексана. Полученную оставшуюся реакционную смесь фаз затем вводят в последующий реакционный процесс, который включает реакцию с 1.0 кмолярным количеством, как описано выше.

Формула изобретения

1. Способ производства C₄-C₈ алкоголята натрия, отличающийся тем, что обрабатывают перемешанную дисперсию металлического натрия в растворителе, необязательно в инертной атмосфере, C₄-C₈ алканолом в количестве, меньше чем стехиометрическое, при температуре от, примерно, 100 до 140°C с образованием смеси, содержащей первую фазу и вторую фазу, где первая фаза включает раствор C₄-C₈ алкоголята натрия в растворителе, а вторая фаза включает металлический натрий, отделяют первую фазу с получением продукта C₄-C₈ алкоголята натрия в виде раствора, и необязательно непрерывно направляют в рецикл оставшуюся смесь.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что упомянутый растворитель представляет собой ароматический углеводород или смесь ароматических углеводородов.

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что упомянутый процесс проводят в инертной атмосфере.

4. Способ по п. 3, отличающийся тем, что инертной атмосферой является азот.

5. Способ по п. 1, отличающийся тем, что количество C₄-C₈ алканолола составляет от, примерно, 0.10 до 0.90 молярных эквивалентов.

6. Способ по п. 5, отличающийся тем, что количество C₄-C₈ алканолола составляет от, примерно, 0.4 до 0.6 молярных эквивалентов.

7. Способ по п. 1, отличающийся тем, что упомянутую оставшуюся фазовую смесь непрерывно рециркулируют.

8. Способ по п. 1, отличающийся тем, что температура поддерживается в диапазоне от, примерно, 120 до 130°C.

9. Способ по п. 1, отличающийся тем, что упомянутый C₄-C₈ алканол представляет собой третичный C₄-C₈ алканол.

10. Способ по п. 9, отличающийся тем, что упомянутый третичный C₄-C₈

алканол представляет собой т-бутанол или т-амиловый спирт.

11. Способ по п. 10, отличающийся тем, что упомянутый третичный C_4-C_8 алканол представляет собой т-бутанол.

12. Способ по п. 6, отличающийся тем, что упомянутый C_4-C_8 алканол представляет собой т-бутанол, а температура составляет $120-130^{\circ}C$.

13. Способ по п. 1, отличающийся тем, что упомянутую первую фазу после отделения охлаждают и фильтруют с получением C_4-C_8 алкоголята натрия в виде твердого вещества.

Составитель описания

Солобаева Э.А.

Ответственный за выпуск

Арипов С.К.

Кыргызпатент, 720021, г. Бишкек, ул. Московская, 62, тел.: (312) 68 08 19, 68 16 41, факс: (312) 68 17 03