

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C07C 31/30

C07C 29/70

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96106808.6

[45]授权公告日 2001年1月24日

[11]授权公告号 CN 1061028C

[22]申请日 1996.5.31 [24]颁证日 2000.12.1

[21]申请号 96106808.6

[30]优先权

[32]1995.6.2 [33]US [31]459,059

[73]专利权人 美国氟胺公司

地址 美国新泽西州

[72]发明人 J·H·韦弗斯 R·J·H·谢弗

[56]参考文献

US3971833 1976.7.27 _

US4150244 1979.4.17 _

审查员 侯 曜

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 陈文青

权利要求书2页 说明书5页 附图页数0页

[54]发明名称 连续制备 C₄ - C₈ 烷醇钠的方法

[57]摘要

本发明提供了安全有效的制备 C₄ - C₈ 烷醇钠的方法,它利用少于化学计量的 C₄ - C₈ 烷醇,并采用使未反应的金属钠连续循环反应的方案。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 一种制备 C_4-C_8 烷醇钠的方法,包括任意地在惰性气氛下和约 $110-140^{\circ}\text{C}$ 的温度,用少于化学计量的 C_4-C_8 烷醇处理在溶剂中的搅拌着的金属钠分散体,以形成包括第一相和第二相的混合物,其中第一相包括在溶剂中的 C_4-C_8 烷醇钠溶液,第二相包括金属钠,分离出第一相得到作为溶液的 C_4-C_8 烷醇钠产物,还随意将剩余的混合物连续循环反应。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中溶剂是芳烃或芳烃的混合物。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其中该方法在惰性气氛下进行。

4. 根据权利要求 3 所述的方法,其中惰性气氛是氮气。

5. 根据权利要求 1 所述的方法,其中 C_4-C_8 烷醇的用量约为 $0.10-0.90$ 摩尔当量。

6. 根据权利要求 5 所述的方法,其中 C_4-C_8 烷醇的用量约为 $0.4-0.6$ 摩尔当量。

7. 根据权利要求 1 所述的方法,其中剩余的相混合物连续进行循环。

8. 根据权利要求 1 所述的方法,其中温度为 $120-130^{\circ}\text{C}$ 。

9. 根据权利要求 1 所述的方法,其中 C_4-C_8 烷醇是叔 C_4-C_8 烷醇。

10. 根据权利要求 9 所述的方法,其中 C_4-C_8 叔烷醇是叔丁醇或叔戊醇。

11. 根据权利要求 10 所述的方法,其中 C_4-C_8 叔烷醇是叔丁醇。

12. 根据权利要求 6 所述的方法,其中 C_4-C_8 烷醇是叔丁醇,反

应温度为 120—130℃。

13. 根据权利要求 1 所述的方法,其中第一相在分离后经冷却,过滤而得到固体的 C₄—C₈ 烷醇钠。

说明书

连续制备 C_4-C_8 烷醇钠的方法

本发明涉及 C_4-C_8 烷醇钠的连续制备方法。

C_4-C_8 烷醇钠在需要强有机碱的各种合成反应和制造方法中是重要的、通用的化学品。虽然已公知通过金属钠和 C_4-C_8 醇类反应可制得 C_4-C_8 烷醇钠,但在实践中大规模的反应可能是有危险的,且成本很高。在许多方法中,需要加入催化剂或消耗大量能量的反应条件,如高温($>160^{\circ}\text{C}$)和高压。

因此,本发明的一个目的是提供生产 C_4-C_8 烷醇钠的安全有效的方法。

本发明的另一个目的是给需要强有机碱的制造方法提供持续不断的 C_4-C_8 烷醇钠的大量来源。

本发明的进一步目的是提供基本上纯的适于贮存和运送的结晶 C_4-C_8 烷醇的现成而方便的来源。

本发明的特征在于能得到 C_4-C_8 烷醇的基本上定量的转化。

本发明的优点在于通过反应试剂的连续循环和基本完全转化,而使方法对环境几乎没有或完全没有不良影响。

本发明的进一步目的和特征将通过下列详细的叙述而明了。

本发明提供了制备 C_4-C_8 烷醇钠的安全有效和基本定量的方法,包括任意地在惰性气氛和在约 $110-140^{\circ}\text{C}$ 的温度下,用少于化学计量的 C_4-C_8 烷醇处理搅拌着的金属钠在溶剂中的分散体,以形成两相混合物,分离出上层得到作为溶剂溶液的 C_4-C_8 烷醇钠产物,可任意地让剩余的一层混合物连续循环进行反应。

这样得到的 C_4-C_8 烷醇钠溶液可用于制备中间体,并直接进入

由于 y 总是小于 x , 即少于化学计量, 所以起始物 C_4-C_8 烷醇基本上能定量地转化成产物 C_4-C_8 烷醇钠。进一步的是, 由于未反应的钠连续循环, 本发明的方法基本上无废物, 因此, 能满足环境的要求。此外, 本发明方法允许相对温和的反应条件、常压反应、低反应温度和较短的反应时间, 它有高的生产能力和生产率但不失去安全性, 也没有有危险性或毒性的废物要处理。

本发明方法中适用的溶剂是沸点大于约 100°C 的芳烃或它们的混合物, 如单用或并用二甲苯、甲苯、二甲苯胺、枯烯之类。

所有的 C_4-C_8 烷醇都适用于本发明的方法, 特别是诸如叔丁醇或叔戊醇的支链链烷醇类, 尤其是叔丁醇。

虽然本发明的方法可在空气存在下进行, 但引入诸如氮、氩、氙之类的情性气氛, 较好的是氮, 会大大增进反应中产生的氢气的安全处理。

在本发明的一个技术方案中, 产物 C_4-C_8 烷醇钠的溶剂溶液可直接进入现有的制造方法的液流中, 这样连续生产的强有机碱的溶剂溶液可用于诸如碱缩合或 Knoevenagel 反应的生产规模的反应。

在本发明的另一个技术方案中, 可冷却 C_4-C_8 烷醇钠产物的溶液, 并过滤得到基本上纯的结晶 C_4-C_8 烷醇钠产品, 它适于储存和运输, 并可作为高质量、试剂级有机碱的来源。

为了更清楚地理解本发明, 下面给出特定的实施例。这些实施例仅供描述用, 不可理解成对本发明范围和原理的限制。确实, 除了所述的那些, 对于该技术领域人员, 对本发明的各种修饰是显而易见的。这类修饰也在本发明所附的权利要求书的范围里。

实施例 1

17% (w/w) 叔丁醇钠溶液的连续制备

将金属钠 (87.6g, 3.81 摩尔) 在 752 克 CYCLOSOL[®] 53 (由

Shell Oil Company(美国得克萨斯州休斯敦)生产的芳烃混合溶剂)中的混合物放在 1.5 升具有四个挡板和双四叶偏轴推进器的双壁反应器中,用氮气覆盖,加热到 125℃。在 125—130℃使混合物迅速搅拌以分散熔融的金属钠,加入叔丁醇(2.5g,0.03 摩尔叔丁醇)和 CYCLOSOL® 53 的 1:1 混合物 5g 以引发反应。在 3 小时内于 130℃将剩余的叔丁醇以与 CYCLOSOL® 53 的 1:1 的混合物的形式加入(277.3g,1.87 摩尔叔丁醇)。所得的混合物在 130℃、不加搅拌静置 0.25 小时以分离各相。倾析分离一部分顶层(670.9g)得到 17%(w/w)叔丁醇钠在 CYCLOSOL® 53 中的溶液。剩下的相混合物含有叔丁醇钠在 CYCLOSOL® 53(415.7g)中的溶液,熔融的金属钠(44g,1.91 摩尔),被冷却到室温。

该冷却的相的混合物用新鲜的金属钠(26.3g, 1.14 摩尔)和 452 克 CYCLOSOL® 53 的第二份混合物处理,用氮气覆盖,加热到 125℃。在 125—130℃,迅速搅拌反应混合物以分散熔融的金属钠。在 1.5 小时由于 125—130℃,用叔丁醇和 CYCLOSOL® 53 的 1:1 混合物 169.6g(1.14 摩尔叔丁醇)处理加热搅拌的反应混合物。所得的两相混合物在 130℃不加搅拌地放置 0.25 小时。倾析分离得 640.2g 的上层,得到 17%(w/w)叔丁醇钠(1.13 摩尔叔丁醇钠)在 CYCLOSOL® 53 中的溶液。剩余的叔丁醇钠在 CYCLOSOL® 53 中的溶液 411.7g 和熔融钠 44 克(1.91 摩尔)的相混合物被冷却到室温。

然后重复上述过程可连续得到 17%(w/w)叔丁醇钠在 CYCLOSOL® 53 中的溶液。

实施例 2

固体叔丁醇钠的连续生产

将金属钠(77.3kg,3.36 千摩尔)在 668kg CYCLOSOL® 53 中的混合物放在具有挡板和推进器的反应器中,用氮气覆盖,加热到 120—130℃。迅速搅拌被加热的混合物以精细地分散熔融的金属钠,

加入叔丁醇和 CYCLOSOL[®] 53 的 1 : 1 混合物 (3.9kg, 0.026 千摩尔) 以引发反应。在 130 C 于 1.5 小时内加入剩余的叔丁醇与 CYCLOSOL[®] 53 的 1 : 1 混合物 (245.1kg, 1.65 千摩尔叔丁醇)。所得的两相反应混合物在 130 C 不加搅拌地保持约 1 小时。分离上层的一部分 (570 公斤), 冷却到约 20 C。过滤出形成的白色结晶性沉淀。滤饼用约 10 升异己烷洗涤, 在 30 C/400 毫巴干燥得到白色固体的标题产物 96kg (1.0 千摩尔), 纯度为 99—100 %。

合并到 CYCLOSOL[®] 53 中含叔丁醇钠 (0.65 千摩尔) 的母液和异己烷洗液, 循环到含剩余的反应相混合物的原反应器中, 加热到 135 C 以除去异己烷。然后所得的剩余的反应相混合物再进行如上所述的 1.0 千摩尔的反应过程。