(19) **RU** (11) **2 131 864** (13) **C1**

(51) МПК[6] **C 07 C 29/70, 31/30**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 96110693/04, 31.05.1996

(30) Приоритет: 02.06.1995 US 08/459.059

(46) Дата публикации: 20.06.1999

(56) Ссылки: SU 198316 A, 1967. US 3971833 A, 1976. US 4421936 A, 1983.

(98) Адрес для переписки:
129010, Москва, ул.Б.Спасская, д.25, стр.3
ООО "Союзпатент"

(71) Заявитель:
Американ Цианамид Компани (US)

(72) Изобретатель: **Ян Хендрик Веферс (NL), Роберт Ян Хендрик Шеффер (NL)**

(73) Патентообладатель:
Американ Цианамид Компани (US)

(54) СПОСОБ ПРОИЗВОДСТВА C_4 - C_8 АЛКОГОЛЯТА НАТРИЯ

(57) Реферат:

Производство C_4-C_8 алкоголята натрия включает обработку дисперсии металлического натрия в растворителе необязательно в инертной атмосфере C_4-C_8 алканолом в количестве, меньшем, чем стехиометрическое, при 100-140°C с образованием смеси, содержащей первую и вторую фазу. При этом первая фаза включает раствор C_4-C_8 алкоголята натрия в растворителе, а вторая фаза включает металлический натрий. Отделяют первую фазу с получением C_4-C_8 алкоголята натрия в виде раствора и необязательно непрерывно направляют в рецикл оставшуюся смесь. Способ безопасен, получают практически количественное превращение C_4-C_8 алканола. 12 с.п. ф-лы.

RU 2131864 C1

RU 2131864 C1

(19) **RU** (11) **2 131 864** (13) **C1**

(51) Int. Cl.[6] **C 07 C 29/70, 31/30**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 96110693/04, 31.05.1996

(30) Priority: 02.06.1995 US 08/459.059

(46) Date of publication: 20.06.1999

(98) Mail address:
129010, Moskva, ul.B.Spasskaja, d.25, str.3
OOO "Sojuzpatent"

(71) Applicant:
Amerikan Tsianamid Kompani (US)

(72) Inventor: Jan Khendrik Vefers (NL),
Robert Jan Khendrik Sheffer (NL)

(73) Proprietor:
Amerikan Tsianamid Kompani (US)

(54) METHOD OF PREPARING SODIUM C_4-C_8 ALCOHOLATE

(57) Abstract:

FIELD: chemical industry. SUBSTANCE: production of sodium C_4-C_8 alcoholate comprises treating metallic sodium dispersion in solvent, optionally in inert atmosphere with C_4-C_8 alkanol in amount less than stoichiometric amount at 100- 140 C to form mixture containing first and second phase. First phase comprises sodium C_4-C_8 alcoholate solution in solvent, and second phase comprises metallic sodium. First phase is isolated to prepare sodium C_4-C_8 alcoholate solution and remaining mixture is optionally recycled. Method is safe and C_4-C_8 alkanol is substantially converted. EFFECT: more efficient preparation method . 13 cl, 2 ex

RU 2131864 C1

RU 2131864 C1

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 алканола 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, таких, например, как высокая температура (> 160°C) и высокое давление.

В этой связи объектом настоящего изобретения является разработка безопасного эффективного способа производства C_4-C_8 алкоголята натрия.

В другом аспекте настоящее изобретение относится к непрерывному интегрированному источнику C_4-C_8 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 C_4-C_8 алкоголята натрия, пригодного для хранения и транспортировки.

Особенностью настоящего изобретения является то, что получают практически количественное превращение C_4-C_8 алканола.

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 C_4-C_8 алкоголята натрия, который включает обработку перемешенной дисперсии металлического натрия в растворителе, необязательно в атмосфере инертного газа, с C_4-C_8 алканолом в количестве, меньшем, чем стехиометрическое, при температуре примерно 110°-140°C с образованием двухфазной смеси, и отделение верхней фазы с получением продукта C_4-C_8 алкоголята натрия в виде раствора в растворителе, а также необязательное осуществление непрерывного рецикла оставшейся фазовой смеси.

Полученный таким образом раствор C_4-C_8 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 C_4-C_8 алкоголята натрия, пригодного для хранения и перевозки.

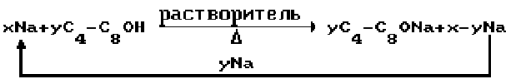
Производство и в дальнейшем хранение и транспортировка C_4-C_8 алкоголятов натрия представляет собой зачастую дорогостоящий и опасный процесс, особенно в случае третичных алкоголятов натрия, такого, например, как т-бутилат натрия. Но даже несмотря на это такие сильные органические основания широко используются 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 алканола 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 °C, необязательно в инертной атмосфере при температуре примерно от 100° до 140°C, предпочтительно в диапазоне температур примерно от 120°C до 130°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°C до 140°C, предпочтительно от примерно 120°C до 130 °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°C до 140°C, предпочтительно от 120° до 130 °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

RU 2131864 C1

RU 2131864 C1



Поскольку у 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 C_4-C_8 алканолы пригодны для использования по способу настоящего изобретения, при этом особенно хорошо подходят разветвленные алканолы, 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 C_4-C_8 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 C_4-C_8 алкоголята натрия может быть охлажден и отфильтрован с получением существенно чистого кристаллического продукта C_4-C_8 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. При этом любому специалисту в данной области техники очевидна возможность осуществления различных модификаций настоящего изобретения. Такие модификации также входят в рамки прилагаемой формулы изобретения.

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 ^{R} 53 (CYCLOSOL ^{R} 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^R 53 (2,5 г, 0,03 моля т-бутанола). Оставшийся т-бутанол добавляют в течение 3-часового периода времени в виде смеси 1:1 с ЦИКЛОЗОЛОМ ^{R} 53 (277,3 г, 1,87 моля т-бутанола) при 130°C. Полученную смесь выдерживают без перемешивания в течение 0,25 часа 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^R 53. Оставшуюся смесь фаз, состоящую из раствора т-бутилата натрия в ЦИКЛОЗОЛЕ^R 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 ^{R} 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^R 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 часа 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 ^{R} 53. Остающуюся смесь фаз, включающую 411,7 г раствора т-бутилата натрия в ЦИКЛОЗОЛЕ^R 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^R 53.

Пример 2

Способ непрерывного производства т-бутилата натрия в виде твердого вещества

Смесь металлического натрия (77,3 кг,

RU 2131864 C1

RU 2131864 C1

3,36 кмоля) в 668 кг ЦИКЛОЗОЛА R 53 в реакторе, снабженном перегородками и смесителем, покрывают слоем азота и нагревают до температуры 120°С-130°С. Нагретую смесь интенсивно перемешивают до получения мелкодисперсионного состояния расплавленного металлического натрия, после чего для запуска реакции добавляют смесь т-бутанола и ЦИКЛОЗОЛА R 53 (1:1) (3,9 кг, 0,026 кмоля т-бутанола). Остающийся т-бутанол добавляют в виде смеси с ЦИКЛОЗОЛОМ R (1:1) (245,1 кг, 1,65 кмоля т-бутанола) при температуре 130 °С в течение 1,5 часов. Полученную двухфазную реакционную смесь выдерживают при температуре 130°С без перемешивания в течение 1 часа. Отбирают и охлаждают до температуры примерно 20°С часть верхней фазы (570 кг). Отфильтровывают полученный белый кристаллический осадок. Отфильтрованный осадок промывают примерно 10 л изогексана и высушивают при температуре 30°С/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 R 53, рециркулируют в исходный реактор, который содержит оставшуюся реакционную смесь фаз, и нагревают до температуры 135°С 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 C_4-C_8 алкоголята натрия, отличающийся тем, что обрабатывают перемешанную дисперсию металлического натрия в растворителе, необязательно в инертной атмосфере, C_4-C_8 алканолом в количестве, меньшем, чем стехиометрическое, при температуре от примерно 100° до 140°С с образованием смеси, содержащей первую фазу и вторую фазу, где первая фаза включает раствор C_4-C_8 алкоголята натрия в растворителе, а вторая фаза включает металлический натрий, отделяют первую фазу с получением продукта C_4-C_8 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 C_4-C_8 алканола составляет от примерно 0,10 до 0,90 молярных эквивалентов.

6. Способ по п.5, отличающийся тем, что количество C_4-C_8 алканола 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°С до 130°С.

9. Способ по п.1, отличающийся тем, что упомянутый C_4-C_8 алканол представляет собой третичный C_4-C_8 алканол.

10. Способ по п. 9, отличающийся тем, что упомянутый третичный C_4-C_8 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°С.

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.

RU 2131864 C1

RU 2131864 C1