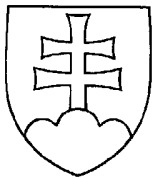


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) **SK**



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

PATENTOVÝ SPIS

- (21) Číslo prihlášky: **683-96**
(22) Dátum podania prihlášky: **28. 5. 1996**
(24) Dátum nadobudnutia účinkov patentu: **10. 7. 2001**
Vestník ÚPV SR č.: **07/2001**
(31) Číslo prioritnej prihlášky: **08/459 059**
(32) Dátum podania prioritnej prihlášky: **2. 6. 1995**
(33) Krajina alebo regionálna organizácia priority: **US**
(40) Dátum zverejnenia prihlášky: **4. 12. 1996**
Vestník ÚPV SR č.: **12/1996**
(47) Dátum sprístupnenia patentu verejnosti: **18. 5. 2001**
(62) Číslo pôvodnej prihlášky v prípade vylúčenej prihlášky:
(86) Číslo podania medzinárodnej prihlášky podľa PCT:
(87) Číslo zverejnenia medzinárodnej prihlášky podľa PCT:

(11) Číslo dokumentu:

281 722

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁷:

C07C 29/70
C07C 29/74

(73) Majiteľ: **American Cyanamid Company, Wayne, NJ, US;**

(72) Pôvodca: **Wevers Jan Hendrik, Mainz-Kastel, DE;**
Scheffer Robert Jan H., Ingelheim, DE;

(74) Zástupca: **Bušová Eva, JUDr., Bratislava, SK;**

(54) Názov: **Kontinuálny spôsob prípravy C₄-C₈ alkoxidu sodného**

(57) Anotácia:
Opisuje sa bezpečný a účinný spôsob prípravy C₄-C₈ alkoxidu sodného, pri ktorom sa používa menej ako stechiometrické množstvo C₄-C₈ alkoholu s možnosťou kontinuálneho re-cyklu nezreagovaného kovového sodíka.

SK 281722 B6

Oblasť techniky

Vynález sa týka kontinuálneho spôsobu prípravy C_4-C_8 alkoxidu sodného, ktorý sa používa v mnohých syntetických reakciách.

Doterajší stav techniky

C_4-C_8 alkoxidy sodné predstavujú skupinu dôležitých, všestranne používaných chemických látok, ktoré nachádzajú uplatnenie v mnohých syntetických reakciách a výrobných postupoch, kde sa požaduje silná organická báza. Aj keď je príprava C_4-C_8 alkoxidu sodného reakciou kovového sodíka a C_4-C_8 alkanolu dobre známa, v súčasnej praxi môže byť táto reakcia vo väčšom rozsahu nebezpečná a drahá. Pri mnohých postupoch je nutné použiť katalyzátor alebo je reakcia energeticky náročná v dôsledku použitia vysokej teploty ($>160^\circ\text{C}$) a vysokého tlaku.

Podstata vynálezu

Predmetom tohto vynálezu je nájsť bezpečný a účinný postup prípravy C_4-C_8 alkoxidu sodného.

Ďalším predmetom tohto vynálezu je nájsť kontinuálny, integrovaný zdroj C_4-C_8 alkoxidu, ktorý je vhodný na to, aby sa použil vo výrobných postupoch, kde sa požaduje silná organická báza.

Ďalším predmetom tohto vynálezu je nájsť ľahký a vhodný zdroj v podstate čistého kryštalického C_4-C_8 alkoxidu vhodného na skladovanie a pre dopravu.

Jednou zo základných črt tohto vynálezu je, že dochádza v podstate ku kvantitatívnej konverzii C_4-C_8 alkanolu. Výhodou tohto vynálezu je, že vďaka kontinuálnemu reťazcu a v podstate úplnej konverzii reakčných zložiek je postup účinný, pričom jeho vplyv na životné prostredie je malý alebo žiadny.

Vynález zaisťuje bezpečný, účinný a v podstate kvantitatívny spôsob prípravy C_4-C_8 alkoxidu sodného tak, že sa pôsobí miešanou disperziou kovového sodíka v rozpúšťadle, prípadne pod inertnou atmosférou na menej ako stechiometrické množstvo C_4-C_8 alkanolu pri teplote 110 až 140°C , za vzniku dvojfázovej zmesi a oddelením vrchnej vrstvy sa získa produkt, C_4-C_8 alkoxid sodný, ako roztok v rozpúšťadle a prípadne zvyšná fázová zmes sa recykluje.

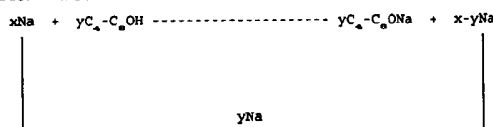
Roztok C_4-C_8 alkoxidu sodného takto získaný sa môže použiť ako výrobný medziprodukt a môže byť priamo integrovaný do existujúceho výrobného procesu alebo alternatívne, roztok môže byť ochladený a filtrovaný, pričom sa získajú čisté kryštály C_4-C_8 alkoxidu sodného, vhodného na skladovanie a pre dopravu.

Výroba a preprava C_4-C_8 alkoxidov je často drahá a nebezpečná, najmä ak ide o terciárne alkoxidy sodné, ako je terc.butoxid sodný. Napriek tomu, tieto silné organické bázy sa obvykle používajú v syntetických reakciách a vo výrobných postupoch.

Teraz bolo zistené, že C_4-C_8 alkoxid sodný sa môže pripraviť bezpečne a efektívne vo veľkom rozmere v podstate kvantitatívnu konverziou C_4-C_8 alkanolu a prípadne kontinuálnym recyklom nezreagovaného kovového sodíka. Podľa toho sa kovový sodík disperguje v rozpúšťadle, výhodne v aromatickom uhľovodíku alebo v zmesi aromatických uhľovodíkov majúcich teplotu varu vyššiu ako 100°C , prípadne v inertnej atmosfére, pri teplote 100°C až 140°C , výhodne pri teplote 120°C až 130°C . K zahrievanej disperzii sa pri rýchlom miešaní pridá menej ako ste-

chiometrické množstvo C_4-C_8 alkanolu, výhodne $0,1$ až $0,9$ molárneho ekvivalentu, osobitne výhodne $0,4$ až $0,6$ ekvivalentu, samého alebo v kombinácii s rozpúšťadlom, výhodne aromatickým uhľovodíkom alebo zmesou aromatických uhľovodíkov, pričom vznikne reakčná zmes s dvoma fázami. Táto reakčná zmes sa udržiava bez miešania pri teplote 100°C až 140°C , výhodne pri teplote 120°C až 130°C , dokiaľ nedôjde k úplnému rozdeleniu fáz. Vrchná fáza sa odstráni dekantáciou a získa sa rozpúšťadlový roztok produktu, C_4-C_8 alkoxidu sodného. Zvyšná zmes sa prípadne ochladí na teplotu miestnosti, spracuje sa ďalším kovovým sodíkom a rozpúšťadlom, zahreje sa na teplotu 100°C až 140°C , výhodne na teplotu 120°C až 130°C , prípadne v inertnej atmosfére pri rýchlom miešaní za vzniku disperzie a spracuje sa s menej ako stechiometrickým množstvom C_4-C_8 alkanolu ako je opísané, za vzniku rozpúšťadlového roztoku produktu, C_4-C_8 alkoxidu a fázovej zmesi obsahujúcej nezreagovaný kovový sodík. Uvedený rozpúšťadlový roztok C_4-C_8 alkoxidu sa odstráni pomocou dekantácie a uvedená fázová zmes obsahujúca nezreagovaný sodík sa môže kontinuálne recyklovať uvedeným spôsobom. Postup podľa vynálezu je znázornený v blokovej schéme I, kde x a y znamenajú molárne ekvivalenty Na, respektive C_4-C_8 alkanolu a $x < y$.

Bloková schéma I



Keďže y je vždy menšie ako x , t. j. menšie ako stechiometrické množstvo, východiskový C_4-C_8 alkohol je v podstate kvantitatívne prevedený na produkt C_4-C_8 alkoxid. Ďalej, keďže nezreagovaný sodík je kontinuálne recyklovateľný, postup podľa vynálezu je prakticky bez odpadu, čo je vysoko žiaduce z hľadiska životného prostredia. Navyše, postup podľa vynálezu prebieha pri relatívne miernych podmienkach, atmosférickom tlaku, nízkych reakčných teplotách a krátkej reakčnej dobe, čo vedie k vysokému výťažku a produktivite bez straty bezpečnosti, bez hazardu alebo vzniku toxických odpadov.

Medzi rozpúšťadlá vhodné pre použitie v postupe podľa vynálezu patria aromatické uhľovodíky alebo ich zmesi, ktoré majú bod varu vyšší ako 100°C , ako je xylén, toluén, xylidén, kumén a pod., buď samé alebo v kombinácii.

Všetky C_4-C_8 alkanoly sú vhodné pre použitie v postupe podľa vynálezu, najmä rozvetvené alkoholy, ako je terc.butanol, terc.amylalkohol, najmä výhodne terc.butanol.

Aj keď postup podľa vynálezu sa môže uskutočňovať v prítomnosti vzduchu, zavedenie inertnej atmosféry, ako je dusík, hélium, argón a pod., výhodne dusík, vysoko prevyšuje bezpečnosť prepravy vodíka, ktorý vzniká v priebehu reakcie.

V jednej realizácii sa produkt, C_4-C_8 alkoxid sodný, v rozpúšťadlovom roztoku môže integrovať priamo do existujúceho výrobného procesu, takže kontinuálna výroba rozpúšťadlového roztoku silnej organickej bázy je prívádzaná do výrobných reakcií, ako je zásaditá kondenzácia alebo Knoevenagelova reakcia.

V inej realizácii vynálezu sa produkt, C_4-C_8 alkoxid sodný, vo forme rozpúšťadlového roztoku môže ochladiť a po filtrácii sa získa v podstate čistý kryštalický C_4-C_8 alkoxid sodný vhodný na skladovanie a pre dopravu a ako zdroj vysoko kvalitnej organickej bázy.

Vynález je ďalej charakterizovaný pomocou konkrétnych príkladov, ktoré rozsah vynálezu nijako neobmedzujú,

pričom tieto príklady majú len ilustratívny charakter. Existuje množstvo modifikácií vynálezu k tým, ktoré sú opísané v tejto prihláške, ktoré budú zrejme odborníkom v obore. Tieto modifikácie takisto spadajú do rozsahu pripojených nárokov.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Príklad 1

Kontinuálna výroba terc.butoxidu sodného vo forme 17 % hmotn. roztoku

Zmes kovového sodíka (87,6 g, 3,81 mol) v 752 g CYCLOSOLu 53 a rozpúšťadla obsahujúceho zmes aromatických uhľovodíkov Shell Oil Company, Houston, Texas, sa v 1,5 l reaktore s dvojitou stenou so 4 priehradkami a štvorlopatkovou šikmou vrtuľou prekryje dusíkom a zahrieva sa na 125 °C. Pri 125 °C až 130 °C sa zmes rýchlo mieša a roztavený kovový sodík disperguje. Na iniciovanie reakcie sa pridá 5 g zmesi terc.butanolu a CYCLOSOLu 53 v pomere 1 : 1 (2,5 g, 0,03 mol terc.butanolu). Zvyšný terc.butanol sa pridá počas 3 hodinovej periódy ako zmes 1 : 1 s CYCLOSOLom 53 (277,3 g, 1,87 mol terc.butanolu) pri teplote 130 °C. Vzniknutá zmes sa udržiava pri teplote 130 °C bez miešania počas 0,25 hodiny, čím sa rozdelia fázy. Časť vrchnej fázy (670,9 g) sa oddelí pomocou dekantácie a získa sa 17 % hmotn. roztok terc.butoxidu sodného v CYCLOSOLe 53. Zvyšná fázová zmes obsahujúca roztok terc.butoxidu sodného v CYCLOSOLe 53 (415,7 g) a roztavený kovový sodík (44 g, 1,91 mol) sa ochladí na teplotu miestnosti.

Táto ochladená fázová zmes sa spracuje druhou zmesou čerstvého kovového sodíka (26,3 g, 1,14 mol) a 452 g CYCLOSOLu 53, prekryje sa dusíkom a zahrieva sa na 125 °C. Pri teplote 125 až 130 °C sa reakčná zmes rýchlo mieša, aby sa dispergoval kovový sodík. Zahrievaná a miešaná reakčná zmes sa spracuje počas 1,5-hodiny pri teplote 125 až 130 °C 169,6 g zmesi 1 : 1 terc.butanolu a CYCLOSOLu 53 (1,14 mol terc.butanolu). Výsledná dvojfázová zmes sa udržiava pri teplote 130 °C bez miešania počas 0,25 hodiny. Potom sa oddelí 640,2 g vrchnej fázy dekantáciou a získa sa 17 % hmotn. roztok terc.butoxidu sodného (1,13 mol terc.butoxidu sodného) v CYCLOSOLe 53. Zvyšná fázová zmes obsahujúca 411,7 g roztoku terc.butoxidu sodného v CYCLOSOLe 53 a 44 g roztaveného sodíka (1,91 mol) sa ochladí na teplotu miestnosti.

Uvedený postup sa opakuje a tak sa získa kontinuálna výroba terc.butoxidu sodného ako 17 % hmotn. roztok v CYCLOSOLe 53.

Príklad 2

Kontinuálna príprava terc.butoxidu sodného v tuhej forme

Zmes kovového sodíka (77,3 kg, 3,36 kmol) v 668 kg CYCLOSOLu 53 sa v reaktore vybavenom priehradkami a vrtuľou prekryje dusíkom a zahrieva sa na teplotu 120 °C až 130 °C. Zahrievaná zmes sa rýchlo mieša a získa sa jemná disperzia roztaveného kovového sodíka. Na iniciovanie reakcie sa pridá zmes 1 : 1 terc.butanolu a CYCLOSOLu 53 (3,9 kg, 0,026 kmol terc.butanolu). Zvyšný butanol sa pridá počas 1,5-hodiny pri teplote 130 °C ako zmes 1 : 1 s CYCLOSOLom 53 (245,1 kg, 1,65 kmol terc.-butanolu). Výsledná dvojfázová zmes sa udržiava 1 hodinu pri teplote 130 °C bez miešania. Časť vrchnej fázy (570 kg) sa oddelí a ochladí sa na teplotu 20 °C. Vzniknuté biele kryštály sa filtrujú. Filtračná koláč sa premyje asi 10 l izohexánu a suší sa pri 30 °C a 400 mbaroch a získa sa zlúče-

nina uvedená v názve ako biela tuhá látka, vo výťažku 96 kg (1,0 kmol), 99 až 100 % čistoty.

Materský lúh a izohexánové premývacie kvapaliny obsahujúce terc.butoxid sodný (0,65 kmol) v CYCLOSOLe 53 sa spoja, recyklujú do pôvodného reaktora obsahujúceho zvyšnú reakčnú fázovú zmes a zahrievajú sa na teplotu 135 °C kvôli odstráneniu izohexánu. Výsledná zvyšná reakčná fázová zmes sa zaradi do nasledujúceho 1,0 kmolárneho reakčného postupu, ako je opísané.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Kontinuálny spôsob prípravy C_4-C_8 alkoxidu sodného, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa spracuje miešaná disperzia kovového sodíka v rozpúšťadle, prípadne pod inertnou atmosférou s menej ako stechiometrickým množstvom C_4-C_8 alkanolu pri teplote 100 až 140 °C, za vzniku zmesi obsahujúcej 1. fázu a 2. fázu, pričom 1. fáza obsahuje roztok C_4-C_8 alkoxidu sodného v rozpúšťadle a 2. fáza obsahuje kovový sodík, oddelením 1. fázy sa získa produkt, C_4-C_8 alkoxid sodný, ako roztok v rozpúšťadle a prípadne sa zvyšná fázová zmes recykluje.

2. Spôsob podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že rozpúšťadlo je aromatický uhľovodík alebo zmes aromatických uhľovodíkov.

3. Spôsob podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa spôsob uskutočňuje v inertnej atmosfére.

4. Spôsob podľa nároku 3, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že inertnú atmosféru tvorí dusík.

5. Spôsob podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že množstvo C_4-C_8 alkanolu je 0,10 až 0,90 molárneho ekvivalentu.

6. Spôsob podľa nároku 5, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že množstvo C_4-C_8 alkanolu je 0,4 až 0,6 molárneho ekvivalentu.

7. Spôsob podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa zvyšná fázová zmes kontinuálne recykluje.

8. Spôsob podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že teplota je v intervale 120 °C až 130 °C.

9. Spôsob podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že C_4-C_8 alkanol je terciárny C_4-C_8 alkanol.

10. Spôsob podľa nároku 9, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že terciárny C_4-C_8 alkanol je terc.butanol alebo terc.amylalkohol.

11. Spôsob podľa nároku 10, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že terciárny C_4-C_8 alkanol je terc.butanol.

12. Spôsob podľa nároku 6, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že C_4-C_8 alkanol je terc.butanol a teplota je v intervale 120 °C až 130 °C.

13. Spôsob podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa 1. fáza ochladí po separácii a filtruje sa kvôli získaniu C_4-C_8 alkoxidu sodného v tuhej forme.

Koniec dokumentu