



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU

## K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

213 119

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita  
(22) Přihlášeno 07 10 80  
(21) PV 6752-80

(51) Int. Cl.<sup>3</sup> C 0 7 C 31/30

(40) Zveřejněno 31 08 81  
(45) Vydáno 01 01 84

(75)

Autor vynálezu VACEK JAN ing., BRNO

(54) Způsob výroby alkoholátů alkalických kovů

Způsob výroby alkoholátů alkalických kovů. Alkoholátů se používá jako základního meziprojektu v organických syntézách a dále při Claisenově kondenzaci. Podle vynálezu se alkoholáty, respektive metanolát a etanolát alkalických kovů vyrábí tak, že k roztoku alkoholátu s vyšším bodem varu v matečném roztoku než požadovaný alkoholát se přidá alkohol s nižším bodem varu a oddělí se alkohol s vyšším bodem varu. Oddělení se provádí na koloně, přičemž páry unikající z vařáku se vedou na spodek nebo patro kolony a destilát z hlavy kolony se vede zpět do vařáku s reakční směsí. Alkohol s vyšším bodem varu se jímá buď do vařáku kolony nebo se na spodku kolony kontinuálně odpouští.

Vynález se týká způsobu přípravy etanolátu a metanolátu alkalických kovů. Z průmyslového hlediska mají prvořadý význam alkoholáty sodíku, které se připravují nejčastěji dvěma způsoby, a to buď rozpouštěním kovového sodíku v příslušném alkoholu podle schématu (I)



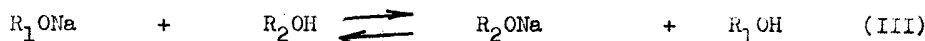
nebo z příslušného alkoholu a hydroxidu sodného podle rovnice (II)



Prvním způsobem lze pohodlně připravit alkoholáty libovolného alkoholu. Nevýhodou jsou vysoké náklady na získání kovového sodíku a obtížná a nebezpečná manipulace jak se sodíkem, tak i unikajícím vodíkem.

Podle druhého způsobu lze pohodlně připravit alkoholáty vyšších alkoholů, zvláště těch, kteří jsou nemisitelné, nebo jen omezeně mísitelné s vodou. Příprava etanolátu a metanolátu sodného je již tímto způsobem obtížná. Průmyslová příprava etanolátu sodného se provádí tak, že reakční voda se u tohoto způsobu odstraňuje z reakce pomocí azeotropické destilace s benzenem. Tím dochází k posunu reakční rovnováhy ve prospěch tvorby etanolátu sodného. Nevýhodou tohoto způsobu jsou značné investiční náklady na zařízení i provozní náklady na energii. Rentabilita tohoto způsobu se uvádí při výrobě od 100 tun výše.

Je rovněž známá příprava podle schéma (III)



kde  $\text{R}_1\text{OH}$  je alkohol s nižším bodem varu než alkohol  $\text{R}_2\text{OH}$ . Tím, že se alkohol s nižším bodem varu oddestilovává z reakční směsi dochází k posunu rovnováhy ve prospěch tvorby alkoholátu s vyšším bodem varu. Praktický význam této metody však nemá, neboť vyšší alkoholáty se pohodlně dají připravit oběma dříve uvedenými způsoby. Průmyslovým požadavkem a technickým problémem je právě příprava metanolátu a etanolátu sodného.

Způsob přípravy alkoholátů podle tohoto vynálezu řeší daný problém a odstraňuje nevýhody obou popsaných způsobů přípravy podle rovnic I a II. Způsob výroby spočívá v tom, že k roztočení alkoholátu s vyšším bodem varu v matečném alkoholu než požadovaný alkoholát se přidá alkohol s nižším bodem varu a oddělí se alkohol s vyšším bodem varu. K oddělení alkoholu s vyšším bodem varu se použije kolony, přičemž páry unikající z vařáku se vedou na spodek kolony, nebo s výhodou na patro kolony, kde je shodné složení parní fáze a destilát z hlavy kolony se vede zpět do vařáku s reakční směsí, přičemž se alkohol s vyšším bodem varu jímá buď ve vařáku kolony, nebo se na spodku kolony kontinuálně odpouští. Jako alkohol s vyšším bodem varu se použijí alkoholy s počtem uhlíků  $\text{C}_3$  až  $\text{C}_5$ .

Pro přípravu etanolátu sodného je výhodné jako alkohol s vyšším bodem varu použít n-butanol. Jeho bod varu je výhodný jak z hlediska dehydratace v prvním reakčním stupni, tak i z hlediska jeho odstranění v druhé fázi. V obou případech to vyžaduje kolonu o zhruba 8 teoretických pater. Pro přípravu metanolátu sodného lze rovněž použít n-butanolu, anebo lze vyjít z připraveného roztoku etanolátu a stejným způsobem provést záměnu etanolu. Z hlediska relativní těkavosti obou alkoholů s nižším a vyšším bodem varu je výhodné pro přípravu metanolátu použít alkoholát propanolu, isopropanolu, isobutanolu eventuelně terciálního nebo sekundárního butanolu nebo jejich směsí. Tyto alkoholy tvoří s vodou azeotrop s vysokým obsahem vody, takže příprava jejich alkoholátů je jednoduchá, nutno však provádět samostatně odvodnění azeotropu.

Při volbě alkoholu s vyšším bodem varu nutno hodnotit vhodnost jeho použití v obou reakčních stupních. Obecně platí tyto zásady. V prvním reakčním stupni se se zvyšujícím bodem varu alkoholu urychluje rychlost dehydratace a současně se snižuje počet teoretických pater kolony. V druhém reakčním stupni se rychlost výměny alkoholu zvyšuje se snižováním bodu varu, avšak současně se zvyšuje počet teoretických pater kolony.

213 119

Při větším objemu výroby je výhodné použít samostatnou kolonu pro dehydrataci a pro druhý stupeň použít další dvě kolony, přičemž v první by se provádělo oddělení obou alkoholů a v druhé rozdělení obou alkoholů a jejich vrácení zpět do výrobního procesu. Způsob výroby podle vynálezu skýtá tedy možnost snadné kontinuální výroby.

## Příklad 1

## 1. stupeň- příprava roztoku butanolátu sodného

Aparatura: destilační 3hrdlá baňka opatřená olejovou vyhřívací lázní, teploměrem a kolonou o  $\varnothing$  2,5 cm a výšce 60 cm plněnou skleněnou Raschigovými kroužky velikosti 3 x 3 mm a ukončenou destilační hlavou s teploměrem.

Do destilační baňky se předloží 450 ml n-butanolu a 30 g pevného hydroxidu sodného rozpuštěného v 30 ml vody. Po vyhřátí obsahu baňky k varu a vytemperování kolony se nastaví reflux tak, aby odcházelá takřka samotná vodní fáze. Během destilace dojde na začátku k odloučení asi 30 ml vody. Další voda se již neodlučuje a zůstává rozpuštěna v odcházejícím butanolu. Teplota na hlavě kolony zvolna stoupá a během 4 až 5 hodin dosáhne 117 °C. Tím je dehydratace ukončena. Poté se bez refluxu oddestiluje ještě zbylý butanol, až do okamžiku, kdy začne vypadat pevný butanolát sodný. Poté se odstaví olejová lázeň a obsah destilační baňky se ochladí pod ochrannou atmosférou dusíku.

## 2. stupeň

Aparatura po prvním stupni se doplní parním přestupníkem a další destilační baňkou s vyhřívací lázní. Parní přestupník je napojen na spodek kolony. Na jedno rameno se přemístí destilační baňka s roztokem po 1. stupni a na druhé rameno se napojí spodek kolony a prázdná destilační baňka. Po této úpravě se přidá k zahuštěnému roztoku butanolátu 200 ml absolutního etanolu a za zhruba stejného refluxu se začne s destilací. V haňce pod kolonou se hromadí butanol, zatím co čistý etanol se odvádí z hlavy kolony zpět do první destilační baňky. Během destilace se teplota na hlavě kolony udržuje na 78 až 79 °C. Po asi 4 hodinách je záměna butanolu etanolem ukončena. Získaný roztok etanolátu sodného v etanolu v první destilační baňce se ochladí pod atmosférou dusíku a naředí na požadovanou koncentraci bezvodým etanolem. Výtěžek reakce je kvantitativně na předložený hydroxid sodný. Analýzou vydestilovaného butanolu bylo prokázáno kvantitativní odstranění vody jak reakční tak dodané na rozpuštění hydroxidu sodného, což svědčí o vysoké kvalitě alkoholátu.

Vlhký vydestilovaný butanol není třeba pro další výrobu sušit. Při použití vlhkého butanolu se ekvivalentně zvýší množství odloučené vody.

## Příklad 2

Do baňky s etanolátem sodným z příkladu 1 po oddestilování nadbytečného etanolu bylo přidáno 300 ml bezvodého metanolu a stejným způsobem byla provedena záměna etanolu metanolem. Asi po 6 hodinách byla výměna ukončena. Z odebraného malého vzorku byl oddestilován metanol až do sucha. Poslední čtvrtina destilátu byla odebrána a změřen index lomu. Obdržena hodnota  $n_D^{20} = 1,3335$ , což ukazuje na dokonalé odstranění alkoholů s vyšším bodem varu. Měřené hodnoty: metanol  $n_D^{20}$  1,3305, etanol  $n_D^{20}$  1,3623, butanol  $n_D^{20}$  1,399.

## P R Ě D Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob výroby metanolátu a etanolátu alkalických kovů vyznačený tím, že k roztoku alkoholátu s vyšším bodem varu v matečném alkoholu než požadovaný alkoholát se přidá alkohol s nižším bodem varu a oddělí se alkohol s vyšším bodem varu.
2. Způsob výroby metanolátu s etanolátu alkalických kovů podle bodu 1 vyznačený tím, že k oddělení alkoholu s vyšším bodem varu se použije kolony, přičemž páry unikající z vařáku se vedou na spodek kolony, nebo s výhodou na patro kolony, kde je shodné složení parní fáze a destilát z hlavy kolony se vede zpět do vařáku s reakční směsí, z hlavy kolony se vede zpět do vařáku s reakční směsí, přičemž se alkohol s vyšším bodem varu jímá buď ve vařáku kolony, nebo se na spodku kolony kontinuálně odpouští.
3. Způsob výroby podle bodu 1 vyznačený tím, že jako alkohol s vyšším bodem varu se použijí alkoholy s počtem uhlíků  $C_3$  až  $C_5$ .