УДК 547.26’133 + 661.725

Сосновенко Кристина Игоревна, инженер-технолог 3 категории
(ФГУП СКТБ «Технолог», г. Санкт-Петербург)
Кузнецов Леонид Леонидович, ведущий инженер, профессор, д.х.н.
(ФГУП СКТБ «Технолог», г. Санкт-Петербург)
Путис Сергей Михайлович, начальник лаборатории, к.х.н.
(ФГУП СКТБ «Технолог», г. Санкт-Петербург)
Kristina I. Sosnovenko, category 3 process engineer
(FSUE SKTB "Technolog", St. Petersburg)
Leonid L. Kuznetsov, lead engineer, professor, doctor of chemical sciences
(FSUE SKTB "Technolog", St. Petersburg)
Sergey M. Putis, deputy director for research, candidate of chemical sciences
(FSUE SKTB "Technolog", St. Petersburg)

РАЗРАБОТКА ОБЩЕГО МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ АЛКОГОЛЯТОВ НАТРИЯ В СПИРТОВОМ РАСТВОРЕ

DEVELOPMENT OF A GENERAL METHOD FOR PREPARING SODIUM ALKOXIDES IN ALCOHOLIC SOLUTION

Аннотация. В настоящей работе разработан общий метод получения алкоголятов натрия в спиртах фракции С4-С8 на примере бутилового, амилового и изооктилового спиртов, без использования металлического натрия и его гидрида. Метод обеспечивает проведение процесса в безопасных и контролируемых условиях. Контроль за образованием соответствующих алкоголятов осуществляется визуально, за счет выделения воды удаляемой азеотропной отгонкой и последующим ее отделением.

Abstract. In this work, a general method has been developed for the preparation of sodium alkoxides in C4–C8 alcohols – specifically butyl, amyl, and isooctyl alcohols – without the use of metallic sodium or sodium hydride. The method ensures that the process is carried out under safe and controlled conditions. The formation of the corresponding alkoxides is monitored visually, based on the release of water, which is removed via azeotropic distillation and subsequently separated.

Алкоголяты натрия в соответствующих спиртах представляют собой сильные основания, эффективные нуклеофилы и катализаторы, которые находят широкое применение в научных и технических областях. В нефтепереработке, нефтехимии и технологиях повышения нефтеотдачи эти соединения используются в качестве инициаторов и катализаторов оксиалкилирования при получении блок-сополимеров (промышленных деэмуль-

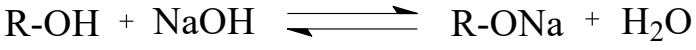
гаторов), разрушающих нефтяные эмульсии, а также поверхностно-активных веществ (ПАВ) для химического заводнения пластов (методом МУН/EOR) [1]. Также благодаря своим основным свойствам алкоголяты натрия эффективны при химической очистке дистиллятов от «вредоносных» кислых (серо- и фенолсодержащих) примесей [2].

Среди всех алкоголятов для указанных целей преимущественно используют алкоголяты спиртов фракции от С3 до С8, занимающей промежуточное положение между низшими и высшими спиртами. Данные соединения обладают наиболее оптимальным балансом свойств, сохраняя высокую реакционную способность и умеренную полярность алкильной цепи. Алкоголяты этих фракций хорошо растворимы как в соответствующих спиртах, так и в углеводородных средах (нефть, дизель, бензин). Их применяют при синтезе присадок и деэмульгаторов [3,4], а также для обезвоживания нефти [5].

Методы получения алкоголятов натрия в спиртах достаточно хорошо изучены и отработаны [6]. Они основаны на реакции металлического натрия или его гидрида со спиртами, сопровождающейся выделением пожаро- и взрывоопасного газа – водорода. Эти методы применимы для низших спиртов (метилового и этилового) при условии использования безводных реагентов. Для алифатических спиртов фракции С3 и выше, обладающих меньшей реакционной способностью, данные методы малопригодны из-за необходимости проведения реакции при повышенных температурах. Так, если взаимодействие метилового спирта с натрием протекает бурно при комнатной температуре и требует внешнего охлаждения, то для пропилового (или изопропилового) спирта удовлетворительная скорость реакции достигается лишь при 85-90 °С. При таких температурах (более 85 °С) металлический натрий, несмотря на достаточно высокую температуру плавления (98 °С), частично переходит в расплавленное состояние и взаимодействует со спиртом в виде гетерогенной эмульсии. В случае бутилового спирта заметное протекание реакции наблюдается только при температуре более 105 °С. Таким образом, высокие температуры и выделяющийся в ходе реакции водород повышают опасность получения алкоголята натрия из металлического натрия.

В связи с этим разработка универсального метода получения алкоголятов натрия из спиртов фракции С3 и выше без использования металлического натрия является актуальной задачей.

В настоящей работе нами разработан и изучен метод получения алкоголятов натрия в соответствующих спиртах фракции С3 и выше, основанный на реакции спирта с гидроксидом натрия, который представлен в виде следующей схемы:



R = Bu, Am, i-Oct

Схема 1 – Реакция получения алкоголята натрия из спирта и гидроксида натрия

Реакция спирта с гидроксидом натрия является обратимой и протекает в избытке спирта (более чем 10-кратном), который одновременно используется в качестве растворителя. Для смещения равновесия в сторону образования конечного продукта (алкоголята натрия) помимо избытка спирта необходимо удалять образующуюся воду. Удаление воды в процессе получения алкоголята натрия осуществляли с помощью насадки Дина-Старка, поскольку спирты фракции С4 и выше образуют с водой азеотропные смеси, позволяющие эффективно отгонять воду при температуре ниже кипения чистого спирта.

В таблице представлены основные физико-химические свойства спиртов, использованных при разработке метода, а также их водных азеотропов [7].

Таблица 1. Физико-химические свойства спиртов и их водных азеотропов

№	Наименование	$T_{кип}$, °С	рКа	Растворимость в воде, %	Растворимость воды в спирте, %	$T_{кип.}$ азеотропа, °С	Состав азеотропа спирт/вода, %
1	Бутиловый	117,4	16	7,9	20,1	93,0	55,5/44,5
2	Изоамиловый	137,0	14	2,67	11,0	95,2	41,0/59,0
3	Изооктиловый	184,6	15,4	0,07	2,6	99,1	81/19

Как видно из таблицы, используемые спирты являются высококипящими жидкостями с низкой кислотностью (рКа в диапазоне 14-16), при этом их растворимость в воде уменьшается с увеличением длины углеводородной цепи. В случае бутанола взаимная растворимость с водой достаточно высока (7,9 % масс. бутанола в воде и 20,1 % масс. воды в бутаноле), что затрудняет отделение воды в чистом спирте. Для интенсификации процесса отделения воды из реакционной массы вводили толуол в количестве 10 % масс. от массы исходного спирта. Применение толуола обеспечило эффективное удаление воды из реакционной смеси, однако впоследствии толуол отгоняли от раствора бутилата натрия в бутаноле, при этом отогнанная фракция содержала до 30 % масс. бутанола.

Введение толуола в 3-метил-1-бутанол (изоамиловый спирт) и 2-этил-1-гексанол (изооктиловый спирт) не требовалось, так как их взаимная растворимость с водой невелика, и они эффективно отделяли воду при азеотропной отгонки.

Контроль над протеканием реакции получения алкоголятов натрия из соответствующих спиртов и гидроксида натрия проводили по количеству выделившейся воды в насадке Дина-Старка. Выход по воде составил от 96 % для бутилата натрия, до 98-99 % для изоамилата и изооктилата натрия.

Разработанный метод был опробован в аппарате объемом 30 л. Полученные данные соответствовали результатам, достигнутым на лабораторном оборудовании объемом 0,5 л, что подтверждает масштабируемость метода.

Список литературы

1. Шенфельд, Н. Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена / Н. Шенфельд ; пер. с нем. под ред. Н. Н. Лебедева. – Москва : Химия, 1982. – 752 с.
2. Ахметов, С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа : учебное пособие для вузов / С. А. Ахметов. – Уфа : Гилем, 2002. – 672 с. – ISBN 5-7501-0296-3.
3. Кулиев, А. М. Химия и технология присадок к маслам и топливам / А. М. Кулиев. – 2-е изд., перераб. – Ленинград : Химия, 1985. – 312 с.
4. Шарипов, А. Х. Химия и технология демеркаптизации углеводородного сырья / А. Х. Шарипов // Нефтехимия. – 2002. – Т. 42, № 4. – С. 243-251.
5. Глущенко, В. Н. Обезвоживание нефти: хемомоторные аспекты / В. Н. Глущенко. – Москва : Интерконтакт, 2005. – 382 с.
6. Турова, Н. Я. Спиртовые производные щелочных, щелочноземельных металлов, магния и таллия (I) / Н. Я. Турова, А. В. Новоселова // Успехи химии. – 1965. – Т. 34, вып. 3. – С. 385-434.
7. Справочник химика : в 6 т. / гл. ред. Б. П. Никольский [и др.]. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва ; Ленинград : Химия, 1963-1968. – 6 т.