

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

65480

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12o,26/03

Zgłoszono: 02.VII.1968 (P 127 856)

Pierwszeństwo: _____

MKP C07f 7/26

Opublikowano: 15.XI.1972

UKD

Współtwórcy wynalazku: Stanisław Pasynkiewicz, Marek Bolesławski, Michał Dichter

Właściciel patentu: Politechnika Warszawska, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania czterometylołowiu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania czterometylołowiu stosowanego jako środek przeciwstukowy dodawany do materiałów pędnych.

Dotychczas stosowane sposoby wytwarzania czterometylołowiu polegają głównie na reakcji chlorku metylu ze stopem sodowo-ołowianym, prowadzonej pod zwiększonym ciśnieniem oraz na reakcji związków trójalkilglinowych, zwłaszcza trójmetyloglinu, z solami ołowio-
wymi. Związki wyjściowe są jednak trudno dostępne i
drogie, dlatego niska opłacalność tych sposobów stanowi
podstawową wadę.

Znany jest również z opisu patentowego nr 54578 sposób otrzymywania czterometylołowiu z seskwichlorków metyloglinowych i halogenków ołowiu w obecności halogenków metali alkalicznych. Jakkolwiek w tym sposobie zachodzi stosunkowo dobre przereagowanie ołowiu, to jednak stopień konwersji grup metylowych jest bardzo niski. Znaczna część, około 80% wprowadzonych do reakcji grup metylowych wydziela się w postaci metanu, który nie jest dalej wykorzystywany, co jest nieekonomiczne.

Ponadto w czasie hydrolizy mieszaniny poreakcyjnej wydziela się duża ilość chlorowodoru, który reagując z czterometylołowiem powoduje powstawanie trójmetylochloorołowiu, co dodatkowo obniża wydajność produktu końcowego.

Celem wynalazku jest opracowanie takiego sposobu wytwarzania czterometylołowiu, który nie tylko zapewniałby wysoką wydajność i jednocześnie operowałby łatwymi dostępnymi, tanimi produktami wyjściowymi, ale

2

również pozwalałby na osiągnięcie wyższego stopnia konwersji grup metylowych.

Stwierdzono, że cel ten łatwo można osiągnąć na drodze reakcji dwumetylochlooroglinu o wzorze $(CH_3)_2AlCl$ z tlenkiem ołowianym w ilości 0,5—4 mola na 1 mol dwumetylochlooroglinu w temperaturze 60—140°C w ciągu 0,5—4 godzin. Stwierdzono, że reakcja korzystnie przebiega w obecności halogenków metali alkalicznych, takich jak: fluorki, chlorki, bromki lub jodki sodu, potasu lub innych metali alkalicznych. W sposobie wg wynalazku reakcję prowadzi się bez rozpuszczalnika lub w rozpuszczalniku organicznym takim jak np. ksylen, benzen, dekan itp., przy czym stężenie dwumetylochlooroglinu w tym rozpuszczalniku wynosi 15—50% wagi-
wch.

Po zakończeniu reakcji czysty czterometylołów wyodrębnia się przez sączenie mieszaniny poreakcyjnej i destylację przesączu lub innymi znanymi metodami.

W sposobie według wynalazku stopień konwersji grup metylowych osiąga w jednym cyklu około 50%, a stopień przereagowania ołowiu zbliża się do 100% wydajności teoretycznej. Sposób otrzymywania czterometylołowiu według wynalazku szczegółowo wyjaśniono na poniższych przykładach, które jednak nie ograniczają zakresu stosowania wynalazku.

Przykład I. Do trójszyjnego przepłukanego azotem reaktora, zaopatrzonego w mieszałko i chłodnicę zwrotną, wprowadza się 1,24 g ($5,5 \cdot 10^{-3}$ mola) tlenu ołowianego oraz 0,41 g ($5,5 \cdot 10^{-3}$ mola) chlorku potasowego. Reaktor umieszcza się w termostacie olejowym

w temperaturze 136°C. Następnie wkrapla się 2 ml 50% roztworu (1,05 g; $11,2 \cdot 10^{-3}$ mola) dwumetylochlooroglinu w ksilenie. Reagenty miesza się i ogrzewa w ciągu 1 godz. Po zakończeniu reakcji zawartość reaktora ochładza się do temperatury pokojowej i hydrolizuje rozcieńczonym kwasem solnym (1:9). Po hydrolizie całość sączy się przez lejek ceramiczny i przemywa osad ksilenem. Warstwę organiczną przesącza oddziela się od warstwy wodnej, a warstwę wodną ekstrahuje się ksilenem. W połączonych warstwach organicznych oznacza się analitycznie czterometylołów. Otrzymuje się czterometylołów z wydajnością, gdzie stopień wykorzystania grup metylowych wynosi 42%. Stopień przereagowania ołowiu wynosi 84%.

Przykład II. Do reaktora przygotowanego jak w przykładzie I wprowadza się 1,24 g ($5,5 \cdot 10^{-3}$ mola) tlenku ołowiawego i 0,41 g ($5,5 \cdot 10^{-3}$ mola) chlorku potasowego. Reaktor umieszcza się w termostacie ogrzanym do temperatury 135°C. Następnie wkrapla się 1 ml (1,05 g; $10,9 \cdot 10^{-3}$ mola) dwumetylochlooroglinu (bez rozpuszczalnika). Reagenty miesza się i ogrzewa w ciągu 1 godz. Po zakończeniu reakcji dodaje się 2 ml ksylenu, a następnie hydrolizuje się zawartość reaktora. Produkty wydziela się jak w przykładzie I. Otrzymuje się czterometylołów z wydajnością, gdzie stopień wykorzystania grup metylowych wynosi 24%. Stopień przereagowania ołowiu wynosi 48%.

Przykład III. Do reaktora przygotowanego jak w przykładzie I wprowadza się 1,2 g ($5,4 \cdot 10^{-3}$ mola) tlenku ołowiawego. Reaktor umieszcza się w termostacie olejowym ogrzanym do temperatury 80°C. Następnie wkrapla się 2 ml 50% roztworu (1,0 g; $10,8 \cdot 10^{-3}$ mola) dwumetylochlooroglinu w benzenie. Całość miesza się i ogrzewa w ciągu 8 godz. Produkt po reakcji wyodrębnia się jak w przykładzie I. Otrzymuje się czterometylołów z wydajnością, gdzie stopień wykorzystania grup metylowych wynosi 17%. Stopień przereagowania ołowiu wynosi 34%.

Przykład IV. Reakcję jak w przykładzie III prowadzi się w środowisku ksylenu w temperaturze 140°C. Otrzymuje się czterometylołów z wydajnością, gdzie stopień wykorzystania grup metylowych wynosi 25%, a stopień przereagowania ołowiu 50%.

Przykład V. Do reaktora przygotowanego jak w przykładzie I wprowadza się 1,0 g ($4,5 \cdot 10^{-3}$ mola) tlenku ołowiawego i 0,261 g ($4,5 \cdot 10^{-3}$ mola) fluorku potasowego. Reaktor umieszcza się w termostacie w temperaturze 136°C. Następnie wkrapla się 2 ml 46% roztworu (0,86 g; $8,9 \cdot 10^{-3}$ mola) dwumetylochlooroglinu w ksilenie. Reagenty miesza się i ogrzewa w ciągu 1 godz. Zawartość kolby nie hydrolizuje się. Po reakcji mieszaninę reakcyjną sączy się, a osad przemywa się ksilenem. Z przesącza oddestylowuje się czterometylołów. Stopień wykorzystania grup metylowych wynosi 30%, stopień przereagowania ołowiu 60%.

Przykład VI. Prowadząc reakcję jak w przykładzie V w obecności 0,26 g ($4,5 \cdot 10^{-3}$ mola) chlorku sodowego, otrzymuje się czterometylołów z wydajnością, gdzie stopień wykorzystania grup metylowych wynosi 25%, a stopień przereagowania tlenku ołowiawego 50%.

Przykład VII. Postępując jak w przykładzie I i prowadząc reakcję w temperaturze 80°C w ciągu 30 min., uzyskuje się czterometylołów. Stopień wykorzy-

stania grup metylowych wynosi 28%, stopień przereagowania ołowiu 56%.

Przykład VIII. Do reaktora przygotowanego jak w przykładzie I wprowadza się 4,83 g ($21,3 \cdot 10^{-3}$ mola) tlenku ołowiawego i 6,4 g ($8,5 \cdot 10^{-3}$ mola) chlorku potasowego. Reaktor umieszcza się w termostacie olejowym w temperaturze 80°C. Następnie wkrapla się 2 ml 48,8% roztworu (1,0 g; $10,7 \cdot 10^{-3}$ mola) dwumetylochlooroglinu w ksilenie. Całość umieszcza się i ogrzewa w ciągu 1 godziny. Po zakończeniu reakcji mieszaninę reakcyjną sączy się, a następnie wyodrębnia się produkt z przesącza przez destylację. Stopień wykorzystania grup metylowych wynosi 39%, stopień przereagowania ołowiu 19,5%.

Przykład IX. Do reaktora przygotowanego jak w przykładzie I wprowadza się 4,8 g ($21,0 \cdot 10^{-3}$ mola) tlenku ołowiawego i 0,810 g ($10,9 \cdot 10^{-3}$ mola) chlorku potasowego. Reaktor umieszcza się w termostacie olejowym ogrzanym do temperatury 125°C. Następnie wkrapla się 2 ml 49% roztworu (1,03 g; $10,6 \cdot 10^{-3}$ mola) dwumetylochlooroglinu w ksilenie. Całość miesza się i ogrzewa w ciągu 1 godziny. Po zakończeniu procesu zawartość reaktora schładza się do temperatury pokojowej i hydrolizuje rozcieńczonym kwasem solnym. Po hydrolizie całość sączy się, a osad przemywa ksilenem. Następnie oddziela się warstwę organiczną, a warstwę wodną ekstrahuje się ksilenem. Z połączonych warstw organicznych wyodrębnia się czysty produkt przez destylację. Otrzymuje się czterometylołów z wydajnością, gdzie stopień wykorzystania grup metylowych wynosi 44%, a stopień przereagowania ołowiu 22%.

Przykład X. Prowadząc reakcję jak w przykładzie IX w środowisku benzeniu w temperaturze 80°C, otrzymuje się czterometylołów z wydajnością, gdzie stopień wykorzystania grup metylowych wynosi 39%, a stopień przereagowania ołowiu 19,5%.

Przykład XI. Prowadząc reakcję jak w przykładzie IX dodatkowo wkrapla się 2 ml ksylenu na początku procesu. Otrzymuje się czterometylołów z wydajnością, gdzie stopień wykorzystania grup metylowych wynosi 48%, a stopień przereagowania ołowiu 24%.

Przykład XII. Do reaktora przygotowanego jak w przykładzie I wprowadza się 2,4 g ($10,9 \cdot 10^{-3}$ mola) tlenku ołowiawego i 0,81 g ($10,9 \cdot 10^{-3}$ mola) chlorku potasowego. Reaktor umieszcza się w termostacie w temperaturze 140°C. Następnie wkrapla się 4 ml 50% roztworu (2,06 g; $21,8 \cdot 10^{-3}$ mola) dwumetylochlooroglinu w ksilenie. Całość miesza się i ogrzewa w ciągu 1 godziny. Po zakończeniu procesu produkt wyodrębnia się przez bezpośrednią destylację z mieszaniny poreakcyjnej. Otrzymuje się z bardzo wysoką wydajnością czterometylołów. Stopień wykorzystania grup metylowych wynosi 48%. Stopień przereagowania ołowiu 96%.

Przykład XIII. Do reaktora przygotowanego jak w przykładzie I wprowadza się 0,61 g ($2,7 \cdot 10^{-3}$ mola) tlenku ołowiawego i 0,81 g ($10,9 \cdot 10^{-3}$ mola) chlorku potasowego. Reaktor umieszcza się w termostacie w temperaturze 80°C. Następnie wkrapla się 2 ml 50% roztworu (1,03 g; $10,9 \cdot 10^{-3}$ mola) dwumetylochlooroglinu w ksilenie. Całość miesza się i ogrzewa w ciągu 1 godz. Produkt wyodrębnia się jak w przykładzie I. Otrzymuje się czterometylołów, gdzie stopień wykorzystania grup metylowych wynosi 25%. Stopień przereagowania ołowiu wynosi 98%.

Przykład XIV. Do reaktora przygotowanego jak w przykładzie I wprowadza się 1,2 g ($5,4 \cdot 10^{-3}$ mola) tlenku ołowiawego i 0,81 g ($10,9 \cdot 10^{-3}$ mola) chlorku potasowego. Reaktor umieszcza się w termostacie olejowym ogrzanym do temperatury 80°C . Następnie wkrapla się 2 ml 50% roztworu (1,0 g; $10,8 \cdot 10^{-3}$ mola) dwumetylochlooroglinu w nafcie. Całość miesza się i ogrzewa w ciągu 2 godz. Produkt po reakcji wyodrębnia się jak w przykładzie XII. Otrzymuje się czterometyloółów z wydajnością, gdzie stopień wykorzystania grup metylowych wynosi 35%. Stopień wykorzystania ołowiu wynosi 70%.

Przykład XV. Prowadząc reakcję jak w przykładzie XIV w środowisku n-dekanu, w temperaturze 140°C , otrzymuje się czterometyloółów z wydajnością, gdzie stopień wykorzystania grup metylowych wynosi 40%. Stopień wykorzystania ołowiu wynosi 80%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania czterometyloółowiu, **znamienny tym**, że na dwumetylochlooroglin działa się tlenkiem ołowiawym w ilości 0,5—4 mola na 1 mol dwumetylochlooroglinu w temperaturze $60\text{--}140^{\circ}\text{C}$ w ciągu 0,5—4 godzin korzystnie w obecności halogenków metali alkalicznych oraz korzystnie w środowisku rozpuszczalnika organicznego, przy czym rozpuszczalnik wprowadza się w takiej ilości, ażeby stężenie dwumetylochlooroglinu w tym rozpuszczalniku wynosiło 15—20% wagowych, po czym produkt reakcji wyodrębnia się przez destylację przesączu lub innymi znanymi metodami.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako halogenki metali alkalicznych stosuje się fluorki, chlorki, bromki, jodki sodu, potasu lub innych metali alkalicznych.