



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 260 276 A1

4(51) C 07 F 3/02

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 F / 302 237 8

(22) 29.04.87

(44) 21.09.88

(71) VEB Chemiekombinat Bitterfeld, Bitterfeld, 4400, DD

(72) Thust, Ulf, Dr. sc. nat. Dipl.-Chem.; Nietzschmann, Eckhardt, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Tzschach, Alfred, Prof. Dr. sc. nat. Dipl.-Chem.; Beyer, Horst, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Dathe, Sigrid, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Duchek, Ingeborg, Dipl.-Chem.; Schlapa, Joachim, Dr. Dipl.-Ing.; Seifert, Sonja, Dipl.-Chem.; Mielke, Dietmar, Dipl.-Chem.; Pfeiffer, Hans-Dieter, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Kärst, Helmut; Mechel, Kurt, Dr. Dipl.-Ing.; Wilhelm, Ottmar, Dipl.-Phys., DD

(54) Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Alkylmagnesiumhalogeniden aus gasförmigen Alkyl- oder Alkenylhalogeniden

(55) Alkylmagnesiumhalogenide, Herstellung, Zone starker Schub- und Scherkräfte, Pulsation, Rohrreaktor mit Statikmischern

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkyl- oder Alkenylmagnesiumhalogeniden aus Magnesium und gasförmigen Halogenwasserstoffen dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung in einer Zone hoher Turbulenz erfolgt und ein relativer Magnesiumüberschuß im Reaktor aufrecht erhalten wird. Die Herstellung der organischen Magnesiumhalogenide erfolgt kontinuierlich in einem mit Statikmischern versehenen Rohrreaktor, dessen Flüssigkeitssäule in Pulsation versetzt wird.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Alkylmagnesiumhalogeniden aus gasförmigen organischen Halogeniden der allgemeinen Formel RX , wobei $R = CH_3, CH_2-CH, C_2H_5$ und $X = Cl$ oder Br bedeuten, und Magnesium, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Reaktionspartner in einer Zone starker Schub- und Scherkräfte und unter Ausschluß totaler Rückvermischung zur Reaktion gebracht werden und ein ständiger Magnesiumvorrat, teilweise durch Rückführung des Magnesiums, aufrecht erhalten wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Reaktion in einem mit Statikmischern versehenen Rohrreaktor, dessen Reaktionsvolumen in Pulsation versetzt wird, durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß zerkleinertes Magnesium mit einer Korngröße von 0,05 bis 20 mm, vorzugsweise von 0,1 bis 2 mm, beliebiger geometrischer, sich nicht verhakender Form verwendet und daß im Reaktor ein Magnesiumüberschuß von 10 bis 200 g/l, vorzugsweise 50 bis 100 g/l, aufrecht erhalten wird.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß das nicht umgesetzte Magnesium über ein unter Ausnutzung der Unterdruckphase der Pulsation gesteuertes Verschlußorgan in den Reaktor zurückgeführt wird.

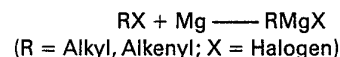
Hierzu 1 Seite Zeichnung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Alkylmagnesiumhalogeniden aus gasförmigen Alkyl- und Alkenylhalogeniden und metallischem Magnesium. Sie stellen wichtige reaktive Zwischenprodukte zur Synthese von Organoelementverbindungen, insbesondere des Zinns, Siliziums und Phosphors, sowie zur Herstellung von organischen Zwischenprodukten, Farbstoffen, Pharmaka und Wirkstoffen dar.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Zur Herstellung von Alkyl- und Alkenylmagnesiumverbindungen, im weiteren auch Grignardverbindungen genannt, geht man von metallischem Magnesium und Alkyl-Alkenyl-Halogeniden aus, die in einem geeigneten Lösungsmittel mit Donoreigenschaften, vorzugsweise Ethern, gemäß Gleichung I umgesetzt werden:



Im allgemeinen wird dazu die diskontinuierliche Arbeitsweise in einem Rührreaktor unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß bevorzugt.

(Kirk/Othmer, Encycl. Chem. Technol., 3rd Ed., 1980, 12, S.30-40)

Die Startphase der stark exothermen Grignardreaktion bereitet im diskontinuierlichen Verfahren durch zwangsläufige Unter- oder Überdosierung des organischen Halogenids oft erhebliche Schwierigkeiten. Insbesondere durch einen verzögerten Reaktionsbeginn bzw. durch eine zu hohe Reaktionsgeschwindigkeit treten große Wärmeabführungsprobleme auf. Die Gefahr wird verringert, wenn ständig eine ausreichend große Menge Grignardreagens im Reaktor vorliegt, wie es insbesondere bei der kontinuierlichen Arbeitsweise der Fall ist. Unter dem Gesichtspunkt der kontinuierlichen Herstellung von Grignardverbindungen sind verschiedene technische Lösungen beschrieben worden. (Reimschüssel, J. Org. Chem. 25, 2256 [1960])

Nach US-PS 3911 037 und 4032 298 wird dabei in Rührkaskaden gearbeitet. Bei dieser Verfahrensweise bereitet jedoch die Wärmeabführung wegen der geringen spezifischen Oberfläche des Kühlsystems Schwierigkeiten. Außerdem bringt das große Reaktionsvolumen Gefährdungen mit sich. Nach DE-AS 1 293 767 sowie CS-PS 83572 und CS-PS 169418 wird die Grignardreaktion in vertikal angeordneten Reaktionskolonnen durchgeführt.

Durch Absetzen von magnesiumoxidhaltigen Schlämmen, besonders beim Abstellen der Apparatur, besteht die Gefahr von Verstopfungen. Dies führt zu erheblichen Schwierigkeiten beim Anfahren des Reaktors und bringt außerdem Gefährdungen mit sich.

Die exotherme Grignardreaktion führt außerdem dazu, daß durch die Temperaturerhöhung die Löslichkeit der gasförmigen Halogenkohlenwasserstoffe sinkt, das Halogenid gasförmig der Reaktionsmischung entweicht und für die Reaktion nicht mehr zur Verfügung steht. Deshalb sind bei bekannten technischen Lösungen komplizierte Ausrüstungen notwendig, um das entwichene Halogenid wieder der Reaktion zuzuführen (CS-PS 169418). Die mit diesen Verfahren erzielten Raum-Zeit-Ausbeuten sind deshalb entsprechend niedrig. Nach DE-AS 1 293 767 wird bei dem Verfahren etwa 112 g Vinylmagnesiumchlorid pro Stunde und Liter Reaktorvolumen erhalten.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, Grignardverbindungen mit Hilfe eines Verfahrens herzustellen, das den Einsatz kleiner, sicherheitstechnisch vertretbarer Reaktionsvolumina gestattet und zugleich eine große Menge Grignardreagens pro Zeiteinheit für weiterführende Reaktionen bereitstellt.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Alkylmagnesiumhalogenide aus gasförmige Alkyl- oder Alkenylhalogeniden und metallischen Magnesium kontinuierlich ohne die dem Stand der Technik anhaftenden Probleme der Wärmeabführung und des Entweichen der gasförmigen Reaktionspartner aus der Reaktionsmischung herzustellen.

Es wurde nun gefunden, daß Alkylmagnesiumhalogenide aus organischen, gasförmigen Alkyl- oder Alkenylhalogeniden der allgemeinen Formel RX , wobei $R = CH_3, CH_2=CH, C_2H_5$ und $X = Cl$ oder Br bedeuten, und Magnesium in einem geeigneten Lösungsmittel mit Donoreigenschaften kontinuierlich hergestellt werden kann, wenn die Reaktionspartner in einer Zone starker Schub- und Scherkräfte und unter Ausschluß totaler Rückvermischung zur Reaktion gebracht werden und ein ständiger Magnesiumvorrat, teilweise durch Rückführung des Magnesiums, aufrechterhalten wird. Die Reaktion wird in einem mit Statikmischern versehenen Rohrreaktor, dessen Reaktionsvolumen in Pulsation versetzt wird, durchgeführt.

Dieses Verfahren kann in einer Vorrichtung durchgeführt werden, wie sie als mögliche Ausführungsform in Figur I dargestellt ist. Der Reaktor besteht aus einem thermostatisierbaren Rohr 4, das in einem Winkel zwischen 0° und 90° zur Waagerechten aufgestellt und mit Statikmischern 8 geeigneter Bauart bestückt ist. Diese können Einzelelemente sowohl von gleicher als auch unterschiedlicher Bauart enthalten. Die Flüssigkeitssäule im Reaktionsrohr wird nun durch einen Antrieb (z. B. Kolben, Exzenter) in Pulsation versetzt, wobei die Übertragung auf die Flüssigkeitssäule durch eine elastische, hermetisch abdichtende Verbindung (z. B. Faltenbalg, Membran) erfolgt. Die Frequenz kann zwischen 20 min^{-1} und 300 min^{-1} , vorzugsweise zwischen 30 min^{-1} und 150 min^{-1} liegen. Dabei überlagert sich die Pulsation mit der aus der Dosierung resultierenden linearen Strömung. Die Amplitude der Pulsation liegt zwischen dem 0,2 und dem 2fachen, zweckmäßig zwischen dem 0,5 und einfachen des Reaktionsrohrdurchmessers.

Ein besonderer Vorteil des Verfahrens besteht darin, daß infolge der Pulsation der Flüssigkeit durch die Elemente des Statikmischers hohe Turbulenz entsteht, deren starke Schub- und Scherkräfte Transportvorgänge an der Magnesiumoberfläche derart beschleunigen, daß eine überraschend hohe Raum-Zeit-Ausbeute resultiert. Diese hohe Turbulenz verhindert außerdem, daß der gasförmige Reaktionspartner entweicht und nicht an der Reaktion teilnimmt. Die partielle Rückvermischung der Reaktionskomponenten schließt Reaktionsverzögerungen aus. Verstopfungen und Ablagerungen treten weder im Dauerbetrieb noch beim Anfahren, Abstellen und Wiederanfahren der Apparatur auf. Die Abführung der Reaktionswärme ist wegen der großen spezifischen Oberfläche des Reaktionsrohres sowie wegen der hohen Turbulenz der heterogenen Reaktanten völlig unproblematisch.

Das den Reaktor verlassende Reaktionsgemisch wird über einen Absetzbehälter 7 geführt, in dem mitgerissenes metallisches Magnesium sedimentiert und mit Hilfe eines gesteuerten Verschlussorgans in den Reaktor zurückgeführt wird. Dabei hängt die zurückzuführende Magnesiummenge von verschiedenen Einflußgrößen ab, z. B. von der Höhe des Magnesiumüberschusses, der im Reaktor aufrechterhalten werden soll; von der Korngröße und Beschaffenheit des Magnesiums, von der Dosiergeschwindigkeit des Lösungsmittels und des organischen Halogenids; von der Pulsationsfrequenz. Das Verschlussorgan (Magnetventil, Klappe) hat die Aufgabe, das nicht umgesetzte Magnesium erneut in den Eingang des Reaktors zurückzuführen und einen Flüssigkeitsstrom vom Reaktoreingang in den Absetzbehälter zu verhindern. Dabei hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Steuerung des Verschlussorgans in Abhängigkeit von der Pulsation vorzunehmen und dabei die periodisch auftretenden Unterdruckphasen auszunutzen. Auf diese Weise kann in dem Reaktor ein ständiger Magnesiumvorrat von 10 bis 100 g, vorzugsweise 50 bis 80 g Magnesium pro Liter Reaktionsvolumen aufrecht erhalten werden.

Im Einzelnen wird das organische Halogenid sowie das Lösungsmittel mittels üblicher Dosiereinrichtungen 1 und 3 getrennt oder im Gemisch dem Reaktor kontinuierlich zugeführt.

Bei gasförmiger Zuführung der Halogenkohlenwasserstoffe werden diese unmittelbar in die turbulente Zone mittels Düsen eingeleitet. Die dort vorhandene hohe Turbulenz bewirkt eine schnelle Verteilung und Lösung des Reaktanten im Reaktor, so daß keine bzw. nur geringfügige Mengen des organischen Halogenids gasförmig entweichen. Werden Halogenkohlenwasserstoffe und Lösungsmittel im Gemisch dosiert, ist es günstig die Lösung gekühlt dem Reaktor zuzuführen. Das Magnesium wird mit Hilfe der Vorrichtung 2 in äquimolarer Menge zum organischen Halogenid dosiert. Es wird in Form von Pulver oder Spänen, mit einer Korngröße von 0,05 bis 20 mm, vorzugsweise in Form von Spänen von 0,1 bis 2 mm eingesetzt. Das Magnesium muß eine solche Kornform besitzen, daß Agglomerieren oder Verhaken der Teilchen ausgeschlossen ist.

Die zur Reaktion gebrachten organischen Halogenide können gasförmige Alkyl- und Alkenylverbindungen sein. Als Lösungsmittel eignen sich, wie bekannt, aliphatische und cyclische Ether, Mischungen aus Kohlenwasserstoffen und diesen Ethern, bzw. auch anderen Komplexbildungsmitteln wie z. B. Aminen oder Phosphinen, die zur Stabilisierung der Grignardverbindungen beitragen. Das im Reaktor erzeugte Grignardreagens verläßt den Reaktor über den Absetzbehälter 7 und kann anschließend in weiteren Reaktionen zur Anwendung gebracht oder auch unter Schutzgas aufbewahrt werden.

Ausführungsbeispiele

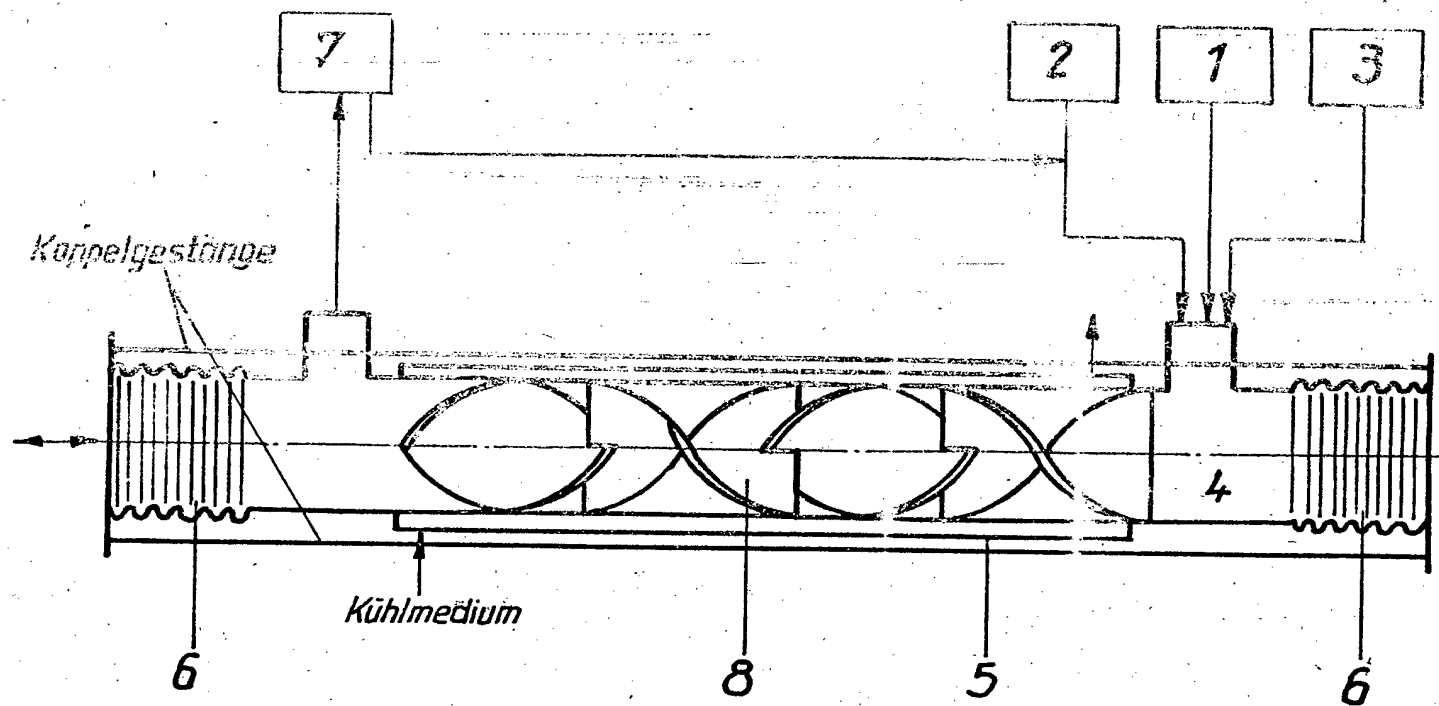
Beispiel 1

Ein liegender Rohrreaktor von 1 Liter Fassungsvermögen bestückt mit Statikmischern (Figur I) wird mit 60 g Magnesiumspänen (Korngröße 0,4) und mit einer Lösung von Vinylmagnesiumchlorid in Tetrahydrofuran (1,6 Mol/l) gefüllt. Der Reaktor wird auf 40 bis 55°C temperiert. Dabei wird die Flüssigkeitssäule im Reaktor in Pulsation versetzt mit einer Frequenz von 80 min^{-1} . Anschließend wird ein auf 0°C gekühltes Gemisch aus Vinylchlorid und THF (1,8 Mol/l) mit Hilfe einer Dosierpumpe in den Reaktor dosiert mit einer Geschwindigkeit von 2,22 l/h. Mittels einer Dosierschnecke werden 97 g Magnesium pro Stunde dosiert. Das ausreagierte Reaktionsgemisch verläßt den Reaktor über ein Absetzgefäß, in dem mitgerissenes unreaktives Magnesium

sedimentiert und periodisch unter Ausnutzung der Unterdruckphase mit Hilfe einer gesteuerten Klappe in den Reaktor zurückgeführt wird. Man erhält etwa 2,22 l/h einer Lösung von 1,6 Mol/l Vinylmagnesiumchlorid (entsprechend etwa 88% Ausbeute) in THF.

Beispiel 2

In einem wie unter Beispiel 1 beschriebenen Rohrreaktor werden 60 g Magnesiumspäne (Korngröße 0,4) und eine Lösung von 1,6 Mol/l Methylmagnesiumchlorid in Ether vorgelegt. Die Flüssigkeitssäule des Reaktors wird mit einer Frequenz von 150 min^{-1} in Pulsation versetzt. Der Reaktor wird auf 25°C temperiert. Mittels einer Dosierpumpe werden 880 ml Diethylether pro Stunde in den Reaktor dosiert. Gleichzeitig werden 1,1 l/h Methylchlorid mit Hilfe eines Gaseinleitungsrohres in die turbulente Zone in der Nähe der Statismischer eingeleitet. Mit einer Dosierschnecke werden dabei 73 g/h Magnesiumspäne dosiert. Das den Reaktor verlassende ausreagierte Reaktionsgemisch wird durch ein Absetzgefäß geleitet, in dem nicht umgesetztes, durch die Pulsation mitgerissenes Magnesium sedimentiert und periodisch mit Hilfe einer gesteuerten Klappe in den Reaktor zurückgeführt wird. Man erhält etwa 1 l/h einer Lösung von Methylmagnesiumchlorid in Diethylether mit einem Gehalt von 1,5 Mol/l (entsprechend 93% Ausbeute).



Figur 1