



Patent dodatkowy  
do patentu

Zgłoszono: 4. II. 1964 (P 103 620)

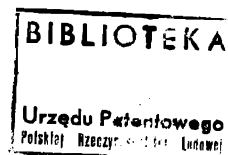
Pierwszeństwo:

Opublikowano: 15. III. 1966

Kl. 12 o, 26/03

MKP C 07 c 31/32

UKD



Współtwórcy wynalazku Stanisław Ostrowski, Gdańsk (Polska), Ryszard  
Piękoś, Gdańsk (Polska), Aleksander Radecki,  
Gdańsk (Polska)  
i  
właściciele patentu:

### Sposób wytwarzania alkoholanów glinu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania alkoholanów glinu o wzorze ogólnym  $Al(OR)_3$ , w którym R oznacza rodnik alkilowy lub aryłowy. Połączenia te znalazły liczne zastosowania praktyczne. Służą one np. do hydrofobizacji materiałów tekstylnych, apreturowania włókien w celu nadania im większej wytrzymałości, stabilizacji olejów ulegających autooksydacji, produkcji żywic fenolo-formaldehydo-glinowych odpornych na działanie chemikaliów, wosków syntetycznych, środków o dużej sile suszącej, luminoforów w urządzeniach telewizyjnych, otrzymywania tlenku glinowego do chromatografii i katalizy, wodorotlenku glinowego o bardzo małym ciężarze nasypowym, octanu glinowego najwyższej czystości, ochrony powierzchni metalowych przed korozją, produkcji polimerów nieorganicznych tak zwanych alukonów względnie siloksanoalumoksanów, i innych. Dzięki dużej labilności wiązania między glinem i grupą OR w związku  $Al(OR)_3$  i charakterowi kwasowemu tych połączeń znalazły one ponadto szerokie zastosowanie w preparatyce chemicznej, np. do estyfikacji i zmydlania aktywnych grup funkcyjnych w związkach organicznych oraz w reakcjach redukcji grup karbonylowych, znanych pod nazwą reakcji Meerweina-Ponndorfa-Verley'a.

Najszerzej stosowane sposoby otrzymywania alkoholanów glinu polegają na działaniu alkoholu lub fenolu na glin, odpowiednio rozdrobniony, oczyszczony i zaktywowany, działaniu  $AlCl_3$  na

2

alkohol w obecności amoniaku lub aminy, utlenianiu pochodnych alkilowych glinu tlenem lub gazami, zawierającymi tlen, w podwyższonej temperaturze i pod zwiększonym ciśnieniem, transestryfikacji alkoholanów z rodnikami o niskim ciężarze cząsteczkowym wyższymi alkoholami.

Metoda pierwsza ma tę stronę ujemną, że powierzchnię glinu trzeba aktywować, przy czym aktywatory (głównie  $HgCl_2$ ) pozostają w produkcie reakcji, zanieczyszczając go. W metodzie tej stosuje się duży nadmiar alkoholu, który niekiedy trudno usunąć z uwagi na powstawanie związków kompleksowych typu  $H[Al(OR)_4]$ . Reakcja między glinem a niektórymi alkoholami, np. III-rzędowym butanolem, przebiega niezmiernie wolno mimo stosowania katalizatorów.

Wadą metody drugiej jest stosowanie stosunkowo drogiego surowca (bezwodnego  $AlCl_3$ ) oraz surowców pomocniczych (amoniak, aminy). Otrzymany produkt jest zawsze zanieczyszczony chlorem amonowym lub chlorowodorkiem aminy. Zanieczyszczenia te trudno usunąć metodami fizycznymi z uwagi na występowanie wiązań koordynacyjnych między atomem glinu w alkoholanie a atomem azotu w amoniaku lub aminie.

Metoda trzecia jest kosztowna — wymaga stosowania drogich, trudnodostępnych na rynku krajowym i łatwopalnych pochodnych alkilowych glinu oraz aparatury ciśnieniowej. Produkt otrzy-

many tą metodą jest zanieczyszczony tlenkiem glinu.

Metoda oparta na transestryfikacji alkoholów z niższymi rodnikami wymaga stosowania gotowych alkoholów glinu. Jest więc kosztowna i posiada znaczenie laboratoryjne.

Sposób według wynalazku polega na działaniu alkoholem lub fenolem na siarczek glinowy  $Al_2S_3$ , przy czym ten ostatni może być produktem technicznym, bez rozpuszczalnika lub w rozpuszczalniku organicznym, np. w ksylenu. Stosunek substratów powinien być bliski stechiometrycznego. Alkohol można stosować zarówno w nadmiarze, np. 6,75 moli alkoholu na 1 mol  $Al_2S_3$ , jak i w niedomiarze np. 5,9 moli alkoholu na 1 mol  $Al_2S_3$ , w stosunku do  $Al_2S_3$ . W pierwszym wypadku wydajność alkoholów w stosunku do  $Al_2S_3$  jest lepsza niż w drugim, jednakże nadmiar alkoholu może zanieczyścić produkt. Godny polecenia jest wypadek drugi, gdzie wprowadzie mała część  $Al_2S_3$  pozostaje nieprzereagowana, jednakże wydostawiany produkt nie zawiera alkoholu. Reakcję prowadzi się w kolbie okrągłodennej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i wkraplacz. Wydzielający się siarkowodór odprowadza się przez chłodnicę i rurkę z chlorkiem wapnia do palnika, gdzie się go spala.

Zaletą nowej metody jest niska cena i dostępność surowców, możliwość stosowania technicznego  $Al_2S_3$ , prostota aparatury, możliwość wykorzystania ciepła ze spalania siarkowodoru do ogrzewania reaktora, duża czystość otrzymanych produktów i wysoka wydajność. Jako produkty uboczne powstają minimalne ilości merkaptanów, które łatwo usunąć pod próżnią. Merkaptany nie tworzą bowiem z alkoholami glinu połączeń trwałych typu związków kompleksowych.

Otrzymane sposobem według wynalazku alkohole, np. etylan, izopropylan, butylan, heksylan, cykloheksylan, fenolan i p-krezolan są substancjami krystalicznymi. Własności ich są opisane w literaturze.

Przykład I. W kolbie reakcyjnej umieszczono 100 g technicznego siarczku glinowego w postaci silnie rozdrobnionego produktu, o zawartości 75,2%  $Al_2S_3$ . Z wkraplacza dodawano dość szybko 230 g bezwodnego alkoholu butylowego. Po dodaniu całej ilości alkoholu włączono ogrzewanie. Siarkowodór przestał się wydzielać po 10 minutach od chwili rozpoczęcia ogrzewania. Po ochłodzeniu mieszaniny poreakcyjnej alkohol ekstrahowano

na gorąco benzenem. Następnie benzen i nadmiar alkoholu oddestylowano z łaźni wodnej pod próżnią. Otrzymano 223 g (90,5% wydajności w stosunku do siarczku) alkoholu o zawartości 10,9% Al i temperaturze topnienia  $101^\circ$ .

Przykład II. W kolbie reakcyjnej umieszczono 67 g siarczku glinowego o zawartości 75%  $Al_2S_3$  i dodano z wkraplacza 135g bezwodnego alkoholu izopropylowego. Reakcja przebiegała energicznie już w temperaturze pokojowej. Po odpędzeniu siarkowodoru produkt reakcji przeniesiono do kolby destylacyjnej i alkohol oddestylowano pod próżnią. Odebrano 128 g (wydajność 95,2%) frakcji o temperaturze wrzenia  $128-131^\circ/4$  mm Hg. Frakcja ta przez dobę zachowywała konsystencję ciekłą, a następnie zaczęła powoli krzepnąć na krystaliczną masę o temperaturze topnienia  $117^\circ$ .

Przykład III. Stosując te same ilości substratów i te same warunki jak w przykładzie II lecz zmieniając porządek dodawania substratów i prowadząc reakcję w końcowej fazie w temperaturze około  $100^\circ$  otrzymano 119 g czystego produktu o temperaturze topnienia  $116-7^\circ$ .

Przykład IV. W kolbie destylacyjnej umieszczono 21 g 95-procentowego siarczku glinowego. Z wkraplacza wprowadzono szybko roztwór złożony z 78 g świeżo przedystylowanego fenolu w 100 ml bezwodnego ksylenu. Na zimno nie obserwowano oznak reakcji. Natomiast w temperaturze wrzenia mieszaniny fenoliza przebiegała szybko. Mieszaninę utrzymywano w temperaturze wrzenia przez 1,5 godziny, przy czym już po 1 godzinie ogrzewania siarkowodór się praktycznie nie wydzielał. Gorącą mieszaninę poreakcyjną sączone przez sączone Schotta. Fenolan szybko krystalizował. Kryształy odsączono i przemyto zimnym ksylem i eterem naftowym. Suszono w próżni. Łącznie otrzymano 74,5 g (91,4% wydajności) czystego produktu o zawartości 8,89 % Al i 90,6%  $C_6H_5O$ .

#### Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania alkoholów glinu o ogólnym wzorze  $Al/OR_3$ , w którym R oznacza rodnik alkilowy lub aryłowy, działaniem alkoholu lub fenolu na sól glinową, **znamienny tym**, że jako sól glinowa stosuje się siarczek glinowy, przy czym na 1 mol  $Al_2S_3$  działa się 5,9—6,75 moli alkoholu lub fenolu, bez rozpuszczalnika lub w obecności rozpuszczalnika organicznego, w temperaturze normalnej lub podwyższonej.