



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 6. III. 1963 (P 100 936)

Pierwszeństwo: _____

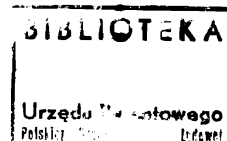
Opublikowano: 19. III. 1966

Kl. 12 o, 26/03

MKP ~~C-68-g~~

C07c 5/06

UKD



Twórca patentu: mgr inż. Maria Jarzyńska

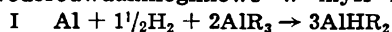
Właściciel patentu: Instytut Chemii Ogólnej, Warszawa (Polska)

**Sposób wytwarzania związków alkiloglinowych z α -olefin,
glinu metalicznego i wodoru**

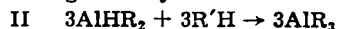
1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania, bezpośrednio z α -olefin, glinu metalicznego i wodoru, związków alkiloglinowych znajdujących zastosowanie w przemyśle jako składniki katalizatorów polimeryzacji olefin, półprodukty dla wielu syntez organicznych, dodatki do paliw rakietowych, selektywne środki redukujące itp.

Podawane dotychczas w opisach patentowych (zwłaszcza prof. K. Zieglera) sposoby polegają na tym, że syntezę związków alkiloglinowych z α -olefin, glinu i wodoru prowadzi się pod dużym ciśnieniem od 10—300 at, w podwyższonych temperaturach, przy czym sproszkowany glin poddawany jest aktywacji, uprzednio lub w czasie reakcji syntezy, związkami chlorowcoalkiloglinowymi lub alkiloglinowymi. Praktycznie synteza związków alkiloglinowych tymi sposobami jest prowadzona w temperaturach 70—140°C, pod ciśnieniem około 200 at, przy czym zazwyczaj prowadzi się ją dwustopniowo. W pierwszym stadium, wymagającym zastosowania szczególnie wysokiego ciśnienia, i przy użyciu nadmiaru wodoru otrzymuje się związki wodorodwualkiloglinowe w myśl równania:



W następnym etapie w warunkach łagodniejszych przebiega reakcja:



gdzie R oznacza grupę alkilową, zaś R' — grupę alkenylovą.

Niedogodnością omawianych metod jest ko-

2

nieczność stosowania wysokiego ciśnienia co najmniej w jednym stadium syntezy.

W trakcie badań podjętych nad opracowaniem metody umożliwiającej wyeliminowanie wysokiego ciśnienia stwierdzono, że syntezę związków alkiloglinowych bezpośrednio z α -olefin, glinu i wodoru można realizować pod normalnym ciśnieniem lub zwiększonym do 10 at, jeśli reakcję syntezy prowadzi się w obecności substancji o rozwiniętej powierzchni, zwłaszcza tlenku glinowego, tlenku magnezowego, krzemionki lub glinokrzemionów. Reakcję tę można prowadzić również pod ciśnieniem wyższym, lecz związane z tym dalsze skrócenie czasu trwania reakcji jest stosunkowo niewielkie, a tym samym nieopłacalne.

Reakcje syntezy związków alkiloglinowych według wynalazku prowadzi się, zależnie od rodzaju użytej olefiny, w sposób periodyczny lub ciągły, jednoetapowo, bądź dwuetapowo. Wynalazek dotyczy zasadniczo prowadzenia pierwszego etapu reakcji pod ciśnieniem normalnym lub zwiększonym do 10 at, przy czym drugi etap prowadzi się znanym sposobem (w warunkach łagodniejszych). W przypadku prowadzenia reakcji jednoetapowo operuje się ciśnieniami właściwymi dla pierwszego stadium.

Stwierdzono ponadto, że reakcja zachodzi z dobrą wydajnością, jeżeli ilość dodawanej substancji o rozwiniętej powierzchni będzie zawarta w granicach 0,1—10% wagowych w stosunku do olefiny.

Otrzymywanie związków alkiloglinowych według wynalazku można prowadzić w obecności rozpuszczalników węglowodorowych alifatycznych lub aromatycznych, jak również bez tych rozpuszczalników. Reakcja przebiega również przy użyciu substratów o czystości technicznej.

Przykład I. Do autoklawu obrotowego o działaniu periodycznym wprowadza się w atmosferze azotu 50 g zaktywowanego glinu, 4,5 g Al_2O_3 i 634 g trójizobutyloglinu i ogrzewa zawartość autoklawu do temperatury 100°C. Następnie wprowadza się stopniowo w sposób ciągły stechiometryczną ilość wodoru (tj. 55 l), tak aby ciśnienie w autoklawie nie przekraczało 10 at. Po 6 godzinach wodór przereagowuje ilościowo z trójizobutyloglinem na wodorodwizobutyloglin, w następstwie czego po reakcji w autoklawie stwierdza się niewielkie podciśnienie. Z kolei do autoklawu wprowadza się 270 g izobutyleny, ogrzewa autoklaw do 70°C w ciągu 4 godzin. Otrzymuje się 930 g trójizobutyloglinu.

Przykład II. Do autoklawu obrotowego o działaniu periodycznym wprowadza się 2,5 g Al_2O_3 , 28 g glinu, 114 g trójetyloglinu oraz wodór do ciśnienia 10 at. Temperaturę w autoklawie utrzymuje się w granicach 125—135°C. Wodór w miarę reagowania uzupełnia się tak, aby ciśnienie utrzymywało się w granicach 8—10 at. Po 3,5 godzinach ciśnienie wodoru ustala się i reakcja jest zakończona. Otrzymuje się 128 g wodorodwuetyleglinu. Przemianę wodorodwuetyleglinu w trójetyloglin prowadzi się dalej znanym sposobem.

Przykład III. Do autoklawu obrotowego wprowadza się 54 g glinu, 10 g Al_2O_3 , 200 g trójizobutyloglinu oraz wodór pod ciśnieniem normalnym. Następnie autoklaw podgrzewa się do temperatury 100—110°C i okresowo uzupełnia wodór w autoklawie z zachowaniem początkowych warunków reakcji. Po 11 godzinach pracy autoklaw ochłodzono w celu sprawdzenia do jakiego ciśnienia reaguje wodór i stwierdzono w autoklawie podciśnienie 300 mm Hg. W celu dokończenia reakcji kontynuowano proces w tych samych warunkach przez dalsze kilka godzin aż do otrzymania produktu zawierającego ponad 90% wodorodwizobutyloglinu. W wyniku otrzymuje się 193 g wodorodwizobutyloglinu przy stechiometrycznej ilości wprowadzonego do reakcji wodoru.

Przykład IV. Do autoklawu zawierającego 81 g zaktywowanego glinu, 5 g krzemionki i 100 g trójizobutyloglinu wprowadza się 385 g izobutyleny, autoklaw ogrzewa się i utrzymuje w temperaturze 110—125°C. Następnie dozuje się wodór w taki sposób, że ciśnienie w autoklawie utrzymuje się poniżej 9 at. Po 8 godzinach otrzymuje się czysty trójizobutyloglin z wydajnością 63% w stosunku do wprowadzonego izobutyleny.

Przykład V. Do autoklawu wprowadza się 50 g zaktywowanego glinu 4 g tlenku magnezu oraz 270 g trójizobutyloglinu. Autoklaw podgrzewa się do temperatury 115—120°C i wprowadza się wodór do uzyskania ciśnienia 9 at. W trakcie reakcji ciśnienie opada. Okresowo uzupełnia się je doprowadzając nowe ilości wodoru. Po przereagowaniu potrzebnej ilości wodoru ciśnienie w autoklawie po oziębieniu wynosi 2 at. Czas trwania reakcji wynosi 6 godzin. Otrzymuje się wodorodwizobutyloglin z wydajnością 74%.

Przykład VI. Do autoklawu obrotowego wprowadza się 108 g zaktywowanego glinu, 9 g prażonego żelz glinokrzemowego, 670 g trójizobutyloglinu oraz wodór do ciśnienia 10 at. Autoklaw podgrzewa się do temperatury 115°C, poczym w miarę spadku ciśnienia uzupełnia się je wodorem, tak aby nie przekroczyć ciśnienia początkowego. Po 6 godzinach ciśnienie w autoklawie przestaje się obniżać, po ostygnięciu wynosi ono 4,5 at. W produkcie otrzymuje się wodorodwizobutyloglin z wydajnością 95% w stosunku do wprowadzonego trójizobutyloglinu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania związków alkiloglinowych z α -olefin, glinu metalicznego i wodoru, **znamienny tym**, że proces prowadzi się w obecności substancji o rozwiniętej powierzchni, zwłaszcza w obecności tlenku glinowego, tlenku magnezowego, krzemionki lub glinokrzemianów, pod ciśnieniem normalnym lub zwiększonym do 10 at.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces prowadzi się w obecności substancji o rozwiniętej powierzchni w ilości 0,1—10% wagowych w stosunku do olefiny.