



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 20.XI.1962 (P 100 114)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 15. IX. 1967

Kl. 12 o, 26/03

MKP C 07

UKD

Współtwórcy wynalazku: inż. Artur Simon, inż. Geza Keeskemathy, inż.
Jozsef Varadi

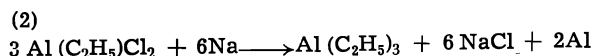
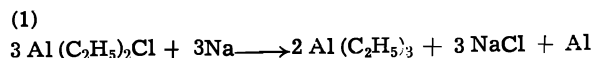
Właściciel patentu: Müanyagipari Kutató Intezet, Budapeszt (Węgry)

Sposób wytwarzania czystego trójetyloglinu oraz urządzenie do
stosowania tego sposobu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania trójetyloglinu i urządzenie do stosowania tego sposobu.

Znany jest sposób wytwarzania trójetyloglinu, polegający na otrzymywaniu z glinu i chlorku etylu, za pomocą odpowiednich inicjatorów, seskwichlorku glinu składającego się z mieszaniny w równoważnych ilościach chlorku dwuetyloglinu i chlorku monoetyloglinu i następnie otrzymywaniu z seskwichlorku glinu trójetyloglinu za pomocą metalicznego sodu, według następujących równań:



Proces prowadzi się w warunkach zdyspergowania sodu w ciekłym węglowodorze o wysokiej temperaturze wrzenia, co pozwala na uzyskiwanie bardzo małych cząstek zdyspergowanego sodu. Następnie zawieszinę sodu dodaje się w podwyższonej temperaturze do seskwichlorku glinu. Po zakończeniu reakcji trójetyloglin wraz z węglowodorem oddestylowuje się z mieszaniny, przy czym w naczyniu reakcyjnym pozostaje chlorek sodowy i metaliczny glin. Trójetyloglin oddziela się od węglowodoru za pomocą rektyfikacji.

Sposób ten ma wiele wad. Mianowicie, wskutek

2

obecności w mieszaninie reakcyjnej stałych produktów, takich jak chlorek sodowy i metaliczny glin, mieszanie następuje z trudnością, wobec czego reakcja zachodzi bardzo wolno. Ponadto oddzielanie trójetyloglinu od węglowodoru wymaga ostrożności i jest uciążliwe do przeprowadzania, a otrzymany trójetyloglin nie jest całkowicie uwolniony od chloru. Poza tym trójetyloglin powoduje izomeryzację węglowodoru użytego jako rozpuszczalnik i w konsekwencji tego część trójetyloglinu ulega przealkilowaniu i tworzy wyższy homolog alkiloglinowy a część trójetyloglinu przechodzi w wodzian glinowy. Wskutek tego otrzymany produkt jest bardzo zanieczyszczony tymi produktami ubocznymi.

Próbowano temu zaradzić przez stosowanie nadmiaru glinu, jednakże powstawała nowa trudność spowodowana tworzeniem się kompleksu czteroetylosodowoglinowego na skutek reakcji ubocznej pomiędzy trójetyloglinem i sodem, co wybitnie obniżało wydajność procesu.

Sposób według wynalazku eliminuje niedogodności znanego procesu wytwarzania trójetyloglinu.

Stwierdzono, że pozbawiony zanieczyszczeń trójetyloglin uzyskuje się z seskwichlorku glinu przez zmieszanie trójetyloglinu z seskwichlorkiem glinu i działanie stopionym sodem na utworzony chlorek dwuetyloglinu, jeżeli obie te reakcje prowadzi się w nieobecności rozpuszczalnika.

Obecny w seskwichlorku glinu chlorek monoetyloglinu reaguje z trójetyloglinem i przekształca się

w chlorek dwuetyloglinu według następującego równania:



W porównaniu z reakcją wyrażoną równaniami (1) i (2) oczywistym jest, że sposobem według wynalazku z sodu i otrzymanego według równania (3) chlorku dwuetyloglinu, powstaje chlorek sodowy i metaliczny glin w ilości odpowiadającej tylko połowie ilości użytego chlorku monoetyloglinu. Fakt ten jest bardzo korzystny z punktu widzenia wytwarzania produktu końcowego.

Według wynalazku chlorek dwuetyloglinu można dodawać do stopionego sodu, jak też stopiony sód w postaci drobnych kropelek można dodawać do chlorku dwuetyloglinu. W tym przypadku substancja stała znajduje się w postaci bardzo rozdrobnionej i daje się łatwo mieszać. Trójetloglin potrzebny do prowadzenia procesu sposobem według wynalazku dostarczany jest przez zawracanie części uprzednio wytworzonego trójetloglinu.

Trójetloglin można również wytwarzać w sposób ciągły przez ciągłe doprowadzanie reagentów i okresowe usuwanie stałych produktów ubocznych oraz ciągłe usuwanie wytworzonego trójetloglinu.

Periodycznie wytwarza się trójetloglin w sposób następujący: metaliczny sód umieszcza się w reaktorze, stapia go przez ogrzewanie do 120 — 130°C a następnie do stopionego sodu wprowadza ostrożnie, podczas mieszania, chlorek dwuetyloglinu, otrzymany przez zmieszanie w oddzielnym naczyniu seskwichlorku glinu i trójetloglinu. Reakcji towarzyszy znaczne wydzielanie się ciepła. Dalsze dodawanie chlorku dwuetyloglinu oraz oziębianie reaktora prowadzi się tak, żeby temperatura nie przekraczała 190°C. Po dodaniu całej ilości chlorku dwuetyloglinu korzystnie jest mieszać mieszaninę w ciągu dalszych 40 — 60 minut. Następnie oddestylowuje się otrzymany trójetloglin.

Proces ciągły wytwarzania trójetloglinu prowadzi się w sposób następujący:

Do reaktora i połączonego z nim kanału wprowadza się ze zbiornika trójetloglin. Następnie po ogrzaniu do temperatury 170°C chlorku dwuetyloglinu, otrzymanego przez zmieszanie seskwichlorku dwuetyloglinu i trójetloglinu wprowadza się do reaktora stopiony sód. Przez wprowadzenie metodą ciągłą chlorku dwuetyloglinu i sodu powstaje trójetloglin. Temperaturę reakcji kontroluje się tak, aby nie przekraczała 190°C. Trójetloglin oddziela się w wirówce od części stałych i przeprowadza do zbiornika.

Otrzymywanie trójetloglinu metodą ciągłą można przeprowadzać w urządzeniu według wynalazku przedstawionym schematycznie na fig. fig. 2 — 4.

Fig. 1 przedstawia schematycznie fragment urządzenia według wynalazku, na którym pokazano układ doprowadzający do reaktora sód metaliczny.

Fig. 2 przedstawia schemat urządzenia do wytwarzania trójetloglinu metodą ciągłą.

Fig. 3 przedstawia przekrój poprzeczny wzdłuż linii C — D urządzenia pokazanego na fig. 2.

Fig. 4 przedstawia przekrój poprzeczny wzdłuż linii A — B urządzenia pokazanego na fig. 2.

Urządzenie według wynalazku składa się z ogrzewalnego reaktora 8, zaopatrzonego w mieszadło, połączonego z odbieralnikiem trójetloglinu 16 przewodem rurowym 15. Pod reaktorem 8 ekscentrycznie w stosunku do niego umieszczony jest metalowy blok 9, osadzony na wale 17, w którym znajdują się kanały 10, 11 i 12, usytuowane równolegle do wału 17 reaktora 8. Służą one do odbierania stałych produktów reakcji i usuwania ich z układu oraz do wprowadzania trójetloglinu do układu. Na górnej i dolnej powierzchni bloku 9 umieszczone są w stałej pozycji do reaktora 8 zaopatrzone w otwory płyty 18 i 19. Dwa otwory w górnej płycie 18 i jeden otwór w dolnej płycie 19 są dostosowane do położenia kanałów 10, 11 i 12. Przy obrocie wału 17 kanały mogą być kolejno doprowadzane pod otwór reaktora. W ten sposób dolny otwór reaktora 8 jest zawsze zamknięty przez dolną płytę 19 bloku 9. Jeżeli kanał 10 jest połączony z reaktorem, zawartość kanału 12 może przechodzić do umieszczonej pod blokiem 9 wirówki 13, służącej do oddzielania stałych produktów reakcji po usunięciu ich z układu 13, podczas gdy kanał 11 może być napełniany trójetloglinem poprzez przewód 14. Z dolną częścią reaktora 8 i ze zbiornikiem 16 jest połączona rura 15, której wysokość odpowiada wymaganemu poziomowi zawartości w reaktorze.

Na fig. 1 przedstawiono układ doprowadzający sód do reaktora 4. Stopiony sód z naczynia 1 przeprowadza się miedzianym przewodem 6 poprzez pompę zębatą 2, regulowaną za pomocą regulatora szybkości 3 i rurą ciśnieniową 7 zakończoną głowicą rozpylającą 5 do reaktora 4. W całym układzie w czasie prowadzenia reakcji utrzymuje się temperaturę 110 — 150°C. Naczynie 1 i pompę 2 ogrzewa się z zewnątrz, zaś wykładziny rur utrzymuje się w pożądanej temperaturze przez ogrzewanie oporowe. W naczyniu 1 kontroluje się ilość wprowadzonego sodu za pomocą poziomowskazu.

Proces prowadzony sposobem i w urządzeniu według wynalazku umożliwia łatwe kontrolowanie reakcji, która zachodzi znacznie szybciej, niż w przypadku znanych dotychczas procesów. Stałe substancje tworzą się w wyniku procesu według wynalazku w stosunkowo małej ilości i występują w postaci zdyspergowanej, co umożliwia łatwe oddestylowanie trójetloglinu i znacznie poprawia wydajność. Trójetloglin otrzymuje się bezpośrednio w postaci stężonej tak, że zostaje wyeliminowany długi i trudny proces oddzielenia go od rozszczalnika.

W przeciwieństwie do znanych, wyłącznie periodycznych procesów, sposób według wynalazku umożliwia otrzymywanie trójetloglinu również metodą ciągłą.

Przykład I. Otrzymywanie trójetloglinu metodą periodyczną. W naczyniu o pojemności 25 litrów, zaopatrzonym w mieszadło miesza się w atmosferze azotu 15 kg seskwichlorku glinu i 7 kg trójetloglinu, przy czym temperatura wzrasta od pokojowej do 35 — 40°C. Do reaktora o pojemności 50 litrów zaopatrzonego w chłodnicę zwrotną, w atmosferze azotu, wprowadza się początkowo 4,2 kg rozdrobnionego sodu i ogrzewa zawartość reaktora za pomocą płaszcza grzejnego, przy czym

temperatura podnosi się do 130°C. Uruchamia się mieszadło i z naczynia wspomnianego na wstępie doprowadza się do reaktora około 1 litra chlorku dwuetyloglinu otrzymanego w sposób wyżej opisany. Temperatura natychmiast podnosi się do 150 — 170°C, po czym dodaje się porcjami, po 0,5 litra chlorku dwuetyloglinu i chłodzi, żeby temperatura mieszaniny reakcyjnej nie przekraczała 190°C. Następnie do reaktora przetłacza się z oddzielnego, ogrzewanego, metalowego naczynia o objętości 0,5 litra, 0,2 kg stopionego sodu. Sód przetłacza się do reaktora za pomocą azotu przez rurę zakończoną perforowanym krążkiem tak, że następuje jego rozpylenie. Następnie temperaturę utrzymuje się na poziomie 190°C i mieszaninę reakcyjną miesza przez 1 godzinę, po czym oddestylowuje trójetyloglin w temperaturze 220°C, pod ciśnieniem 35 mm Hg. Z 12 kg otrzymanego trójetyloglinu 7 kg zwraca się do następnej szarży. Produkt praktycznie nie zawiera chloru.

Przykład II. Otrzymywanie trójetyloglinu metodą periodyczną. Do reaktora 4 przedstawionego na fig. 1 o pojemności 50 litrów zaopatrzonego w chłodnicę zwrotną i mieszadło wprowadza się w atmosferze azotu 15 kg seskwichlorku glinu i 7 kg trójetyloglinu. Utworzony chlorek dwuetyloglinu ogrzewa się do temperatury 160°C, po czym wtryskuje się do niego przez głowicę rozpylającą 5 rury 7 200 g stopionego sodu ze zbiornika 1.

Po wprowadzeniu sodu do reaktora 4 temperatura podnosi się w ciągu paru minut do 180°C, po czym wprowadza się dodatkowo 200 g stopionego sodu i kontroluje temperaturę, żeby nie przekroczyła 190°C. Następnie dodaje się sód porcjami aż do wprowadzenia całkowitej ilości to jest 4,3 kg (nadmiar 5%) i mieszaninę reakcyjną miesza się dalej przez 30 minut w temperaturze 190 — 220°C. Następnie otrzymany trójetyloglin oddestylowuje się pod ciśnieniem 35 mm Hg w temperaturze 220°C. Z otrzymanej ilości 13 kg trójetyloglinu 7 kg zwraca się do następnej szarży. Produkt jest wolny od chloru.

Przykład III. Proces otrzymywania trójetyloglinu sposobem ciągłym prowadzi się w urządzeniu przedstawionym na fig. 2 — 4. Do reaktora 8 o pojemności 50 litrów i połączony z nim kanał 10 o pojemności równej pojemności kanałów 11 i 12 i wynoszącej 25 litrów wprowadza się, do odpowiedniego poziomu, trójetyloglin ze zbiornika 16. Po ogrzaniu do temperatury 170°C chlorku dwuetyloglinu, otrzymanego przez zmieszanie seskwichlorku glinu i trójetyloglinu, wprowadza się do reaktora stopiony sód za pomocą urządzenia przedstawionego na fig. 1. Przez wprowadzenie metodą ciągłą 25 litrów chlorku dwuetyloglinu i 5 litrów sodu na godzinę, powstaje trójetyloglin, który rurą 15 przechodzi z reaktora 8 do zbiornika 16. Sód metalicz-

ny i chlorek sodowy osiadają w kanale 10. Temperaturę reakcji kontroluje się tak, żeby nie przekroczyła 190°C.

Po godzinie blok 9 obraca się tak, żeby kanał 10 zawierający glin, chlorek sodowy i małą ilość trójetyloglinu skierowany został do otworu spustowego wirówki 13. W wirówce oddziela się trójetyloglin od części stałych i przeprowadza go do zbiornika 16. W tym samym czasie kanał 11 napełniony trójetyloglinem obraca się tak, żeby nastąpiło połączenie z dolną częścią reaktora 8 i proces powtarza się. W trakcie zmieniania położenia otworów w bloku nie trzeba przerywać zasilania reaktora.

W ten sposób można otrzymywać 15 — 16 litrów trójetyloglinu na godzinę. Produkt zawiera nieznaczne ślady chloru na skutek rozpuszczalności chlorku sodowego. Zanieczyszczenie to można jednak usunąć przez destylację.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania czystego trójetyloglinu z seskwichlorku glinu przez zmieszanie seskwichlorku glinu z trójetyloglinem i wprowadzenie w reakcję ze stopionym sodem tak otrzymanego chlorku dwuetyloglinu, **znamienny tym**, że obie reakcje prowadzi się w nieobecności rozpuszczalnika.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że trójetyloglin doprowadza się do reakcji z seskwichlorkiem glinu przez zwracanie do układu części trójetyloglinu stanowiącego produkt reakcji.
3. Urządzenie do stosowania sposobu według zastrz. 1 i 2, **znamiennie tym**, że stanowi je reaktor (8) z pokrywą zawierającą przewód doprowadzający chlorek dwuetyloglinu i przewód dla stopionego sodu, otoczony płaszczem grzejnym i wyposażony w mieszadło, zaopatrzone w boczny przewód (15) odprowadzający trójetyloglin do zbiornika (16) oraz zawierający w konicznie ukształtowanym dnie otwór, przy czym za pośrednictwem tego otworu reaktor kontaktuje się z metalowym blokiem (9) osadzonym na ekscentrycznie usytuowanym względem reaktora wale (17) który to blok zawiera trzy wydrążone kanały (10, 11 i 12) o średnicy odpowiadającej średnicy otworu w dnie reaktora (8) tak, ażeby otwór w dnie reaktora pokrywał się kolejno z każdym z wydrążonych kanałów (10, 11 i 12) osłoniętych od góry i od dołu płytami (18) i (19) umocowanymi na bloku (9), z których górna płyta (18) zawiera dwa otwory służące do kontaktowania kanałów (10, 11 i 12) z reaktorem i do załadowywania trójetyloglinu, a dolna płyta (19) zawiera jeden otwór do odprowadzania ubocznych produktów reakcji.

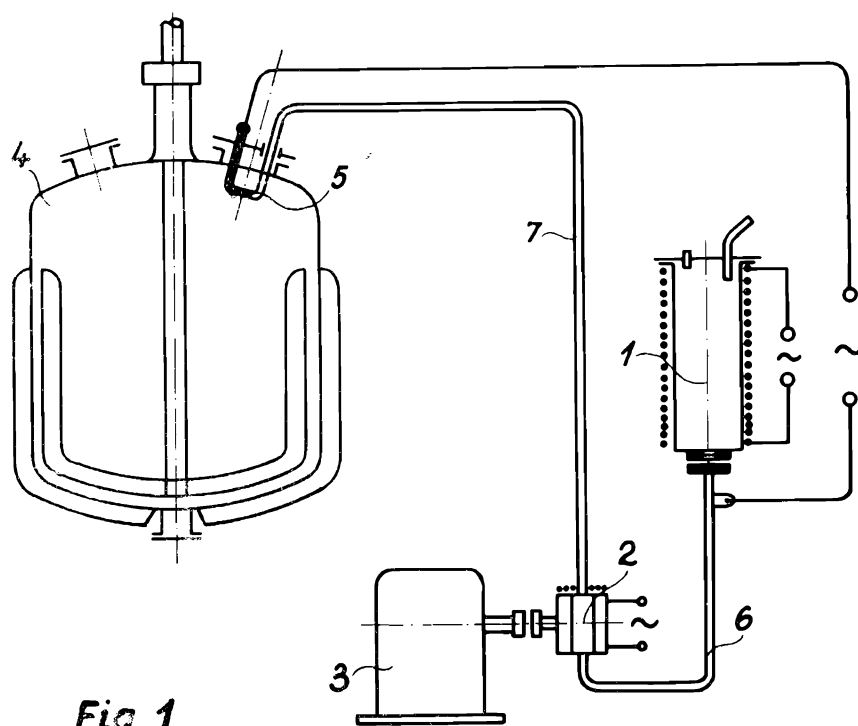


Fig. 1

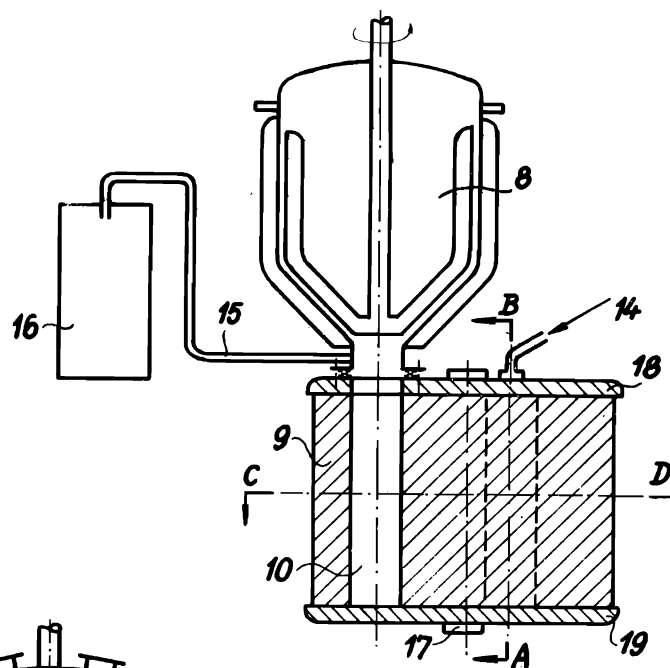


Fig 2

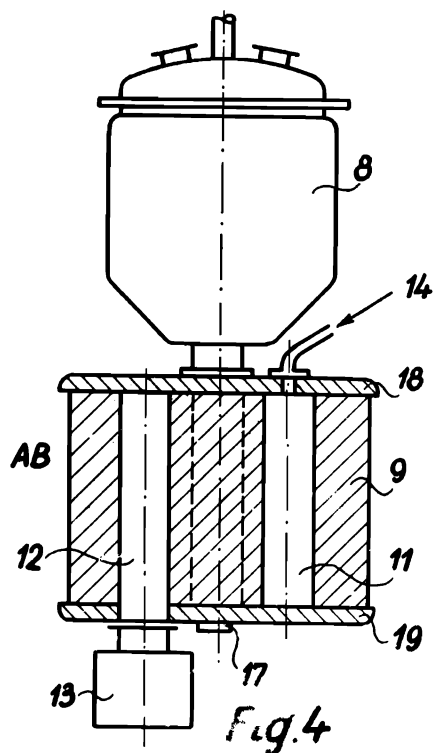


Fig.4

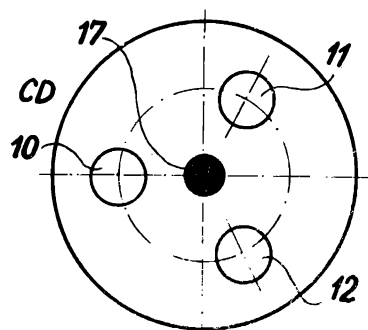


Fig 3