



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

203125

(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
C 08 F 4/52

(22) Přihlášeno 21 06 76
(21) (PV 4061-76)
(32)(31)(33) Právo přednosti
od 23 06 75 (P-181475)
Polská lidová republika

(40) Zveřejněno 30 05 80

(45) Vydáno 15 12 83

(72) Autor vynálezu

PASYNKIEWICZ STANISLAV, BOLESŁAWSKI MAREK, KUNICKI ANTONI,
DOŁECKI ZBIGNIEW a SYNORADZKI LUDWIK, VARŠAVA (PLR)

(73) Majitel patentu

POLITECHNIKA WARSZAWSKA, VARŠAVA (PLR)

(54) Způsob kontinuální výroby sesquialkylhalogenhliníku

Vynález se týká způsobu kontinuální výroby sesquialkylhalogenhliníku obecného vzorce $R_3Al_2X_3$, ve kterém

R značí nižší alkyl a

X značí atom halogenu.

Tyto sloučeniny se používají jako katalyzátory polymerace alkenů, jako katalyzátory Friedel-Craftsova typu a také jako meziprodukty organokovových nebo organických sloučenin, například při získávání tetramethylolova, alkoholů s dlouhým nerozvětveným řetězcem.

Dosud se sesquialkylhalogenhliník získává tím způsobem, že se do reaktoru vypláchnuté ho dusíkem vnese odpovídající množství hliníku a pak, po jeho aktivaci, se přivádí alkylhalogenid. V konečné fázi procesu začínají dominovat rozkladné reakce katalyzované reakční pěnou, čímž vzniká velké množství plynných produktů, což znemožňuje úplné proreagování hliníku. Je také znám postup spočívající v provádění alkylhalogenidu nepohyblivým ložem hliníku překrytým reakčním produktem. Tento postup však je vhodný pouze pro použití v laboratorním měřítku.

Uvedené nevýhody dosavadních známých postupů jsou z převážné části odstraněny při způsobu kontinuální výroby sesquialkylhalogenhliníku obecného vzorce $R_3Al_2X_3$, ve kterém R značí alkyl s 1 až 4 atomy uhlíku a X značí atom halogenu, reakcí hliníku s alkylhalogenidy, popřípadě v přítomnosti katalyzátorů, podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se do reakční směsi za stálého míchání v 80 až 120% stechiometrickém množství přivádí horem hliník nebo jeho slitiny a spodem alkylhalogenid vzorce RX, ve kterém R a X mají dříve uvedený význam, a konečný produkt se kontinuálně odstraňuje společně s reakční pěnou. Výhodně se alespoň jedna z reakčních složek přivádí do reakční směsi s přídavkem reakčního katalyzátoru, například alkylbromidu nebo alkyljodidu a hliníku nebo jeho slitiny a alkylhalogenid

se do reakční směsi přivádějí při teplotě od 1 do 60 °C. Výhody způsobu podle vynálezu spočívají mimo jiné v tom, že se umožňuje dosahovat výtěžku blízkého teorii při velmi krátké reakční době. Přístroj používaný pro tento způsob je velmi jednoduchý a dále je způsob podle vynálezu vhodný pro použití v technickém měřítku.

Podle vynálezu se provádí způsob kontinuální výroby sesguialkylhalogenhliníku vzorce $R_3Al_2X_3$, ve kterém R a X mají dříve uvedený význam tak, že se do reaktoru tvaru vertikální trubky, naplněného susguialkylhalogenhliníkem a ve spodní části opatřeného míchadlem přivádí, výhodně ve stechiometrickém množství, horem hliník nebo jeho slitiny a spodem alkyhalogenid vzorce RX, ve kterém R a X mají dříve uvedený význam.

Bublanky alkyhalogenidu, které přicházejí do zóny intenzivního míchání, kde se nachází množství hliníku, neprobublávají normálně, ale dosahují kontrolovaného příčného pohybu, čímž se jejich doba styku s hliníkem značně prodlužuje. Tento silně exothermický proces se vede za konstantních teplotních a tlakových podmínek, výhodně tak, aby při atmosferickém tlaku teplota nepřestoupila 60 °C.

Aby se zvýšila reakční rychlost, používají se popřípadě známé reakční katalyzátory, jako sloučeniny jodu nebo bromu, přičemž se mohou do reakčního prostředí přivádět buď s hliníkem nebo jeho slitinami nebo s alkyhalogenidem. Vznikající reakční pěna se kontinuálně odstraňuje spolu s konečným produktem, který se pak čistí destilací.

Vynález je blíže vysvětlen v příkladech provedení.

P ř í k l a d 1

Do vertikálního, trubkovitého reaktoru s vrtulovým míchadlem, o objemu 500 cm³ se zavedlo 300 cm³ sesguiethylchlorhliníku. Po dosažení teploty 60 °C při současném intenzivním míchání se začal horním hrdlem přidávat hliníkový prach a dolním hrdlem ethylchlorid s parami jodu. Hliník se do reaktoru přidával rychlostí 11 g.h⁻¹ a ethylchlorid rychlostí 39 g.h⁻¹. Jód se přidával v množství 1 % hmotnostního v poměru k množství přidávaného hliníku. Sesguiethylchlorhliník se odebíral v množství 47 cm³.h⁻¹. Aby reakční teplota nepřestoupila 60 °C, chladil se reaktor foukáním vzduchu. Získaný produkt se destiloval při tlaku 133,322 Pa při teplotě 70 °C. Destilační zbytek byl reakční pěna. Výtěžek syntézy činil 98 % hmotnostních a produkt obsahoval 54 % hmotnostních ethyldichlorhliníku.

P ř í k l a d 2

Do reaktoru podle příkladu 1 se přiváděl hliník rychlostí 33 g.h⁻¹ a ethylchlorid rychlostí 117 g.h⁻¹. Ethylbromid se přidával v množství 3 % hmotnostních v poměru k přiváděnému hliníku. Sesguiethylchlorhliník se odebíral v množství 145 cm³.h⁻¹. Reaktor se chladil membránovitě toluenem. Získaný produkt se čistil jako v příkladu 1. Výtěžek syntézy byl 97 % hmotnostních a produkt obsahoval 53 % hmotnostních ethyldichlorhliníku.

P ř í k l a d 3

Do reaktoru podle příkladu 1 naplněného 300 cm³ sesguimethylchlorhliníku se zaváděl hliník rychlostí 11 g.h⁻¹ a methylchlorid rychlostí 31 g.h⁻¹. Jód se přidával s hliníkem v množství 1 % hmotnostního. Sesguimethylchlorhliník se odebíral v množství 40 cm³.h⁻¹. Reaktor se chladil suchým ledem. Získaný produkt se destiloval při atmosferickém tlaku při teplotě 120 °C. Výtěžek syntézy byl 98,5 % hmotnostních a produkt obsahoval 57 % hmotnostních methyldichlorhliníku.

P ř í k l a d 4

Do reaktoru jako v příkladu 1 naplněného 300 cm³ sesguiethylbromhliníku se přiváděl

hliník rychlostí 11 g.h^{-1} a ethylbromid rychlostí 66 g.h^{-1} . Sesguiethylbromhliník se odebíral v množství $74 \text{ cm}^3 \text{.h}^{-1}$. Reaktor se chladil membránově toluenem. Získaný produkt se destiloval. Výtěžek syntézy byl 99 % hmotnostních a produkt obsahoval 59 % hmotnostních ethyldibromhliníku.

P ř í k l a d 5

Do reaktoru podle příkladu 1 naplněného 300 cm^3 sesguiethyljódhliníku se přidával hliník rychlostí 11 g.h^{-1} a ethyljodid rychlostí 94 g.h^{-1} . Sesguiethyljódhliník se odebíral v množství $102 \text{ cm}^3 \text{.h}^{-1}$. Reaktor se chladil suchým ledem. Výtěžek syntézy byl 100 % a produkt obsahoval 61 % hmotnostních ethyldijódhliníku.

P ř í k l a d 6

Do reaktoru podle příkladu 1 naplněného 300 cm^3 sesguimethylbromhliníku se zaváděl hliník rychlostí 14 g.h^{-1} a methylbromid rychlostí $57,3 \text{ g.h}^{-1}$. Sesguimethylbromhliník se odebíral v množství $67 \text{ cm}^3 \text{.h}^{-1}$. Reaktor se chladil membránovitě toluenem. Získaný produkt se destiloval. Výtěžek syntézy byl 99 % hmotnostních a produkt obsahoval 62 % hmotnostních sesguimethylbromhliníku.

P ř í k l a d 7

Do reaktoru podle příkladu 1 naplněného 300 cm^3 sesguimethyljódhliníku se zaváděl hliník rychlostí 11 g.h^{-1} a methyljodid rychlostí 85 g.h^{-1} . Sesguimethyljódhliník se získal rychlostí $84 \text{ cm}^3 \text{.h}^{-1}$. Reaktor se chladil suchým ledem. Získaný produkt se destiloval. Výtěžek syntézy činil 100 % hmotnostních a produkt obsahoval 64 % hmotnostních sesguimethyljódhliníku.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob kontinuální výroby sesguialkylhalogenhliníku obecného vzorce $\text{R}_3\text{Al}_2\text{X}_3$, ve kterém

R značí alkyl s 1 až 4 atomy uhlíku a

X značí atom halogenu

reakcí hliníku s alkylhalogenidy, popřípadě v přítomnosti katalyzátorů, vyznačující se tím, že se do reakční směsi za stálého míchání v 80 až 120% stechiometrickém množství přivádí horem hliník nebo jeho slitiny a spodem alkylhalogenid vzorce RX, ve kterém R a X mají dříve uvedený význam, a konečný produkt se kontinuálně odstraňuje společně s reakční pěnou.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se alespoň jedna z reakčních složek přivádí do reakční směsi s přídavkem reakčního katalyzátoru, například alkylbromidu nebo alkyljodidu.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že hliník nebo jeho slitiny a alkylhalogenid se do reakční směsi přivádějí při teplotě od 1 do 60°C .