



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono 19.XI.1962 (P 100 098)

Pierwszeństwo: 22.XI.1961 Włochy

Opublikowano 30.XI.1964

Kl 12 o, 26/03

MKP C 04 c 5/06

UKD

Współtwórcy wynalazku: Giuseppe Bertoni, Giorgio Moretti

Właściciel patentu: Montecatini Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, Mediolan (Włochy)

Sposób wytwarzania monohalogenków dwualkiloglinu

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania monohalogenków alkiloglinu, zwłaszcza monohalogenków dwualkiloglinu, o wzorze ogólnym R_2AlX , w którym X oznacza chlorowec, a R oznacza grupę alkilową o łańcuchu prostym lub rozgałęzionym.

Te metaloorganiczne związki glinu mają szerokie zastosowanie jako składniki stereospecyficznych katalizatorów używanych w polimeryzacji olefin.

Znane są różne sposoby ich wytwarzania. Przez reakcję halogenku alkilu z glinem sproszkowanym lub w postaci wiórków można wytwarzać tylko seskwihalogenek alkiloglinu ($F_3Al_2X_3$), który, w celu otrzymania monohalogenku dwualkiloglinu poddaje się częściowemu odcchlorowcowaniu sodem, przy czym sodu, który przekształca się w NaCl nie można odzyskać.

Z reakcji halogenku alkilu ze stopem $Al - Mg$, otrzymuje się wprawdzie monohalogenek dwualkiloglinu, ale towarzyszy temu zużycie znacznych ilości magnezu.

W wyniku reakcji trójalkiloglinu z trójhalegenkiem glinu oraz przez zmienianie stosunku pomiędzy reagentami można otrzymywać wszystkie halogenki alkiloglinu. Jednakże, ażeby móc stosować tę metodę, należy rozporządzać bezwodnymi trójhalegenkami glinu, co nie jest łatwym, wskutek wysokiej hygroskopijności tych produktów.

Znane jest również bezpośrednie działanie chlorowcem na trójalkiloglin, przy czym jako produkt reakcji uzyskuje się mieszaninę halogenków alki-

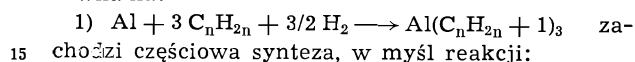
2

loglinu, z której wyodrębnienie monohalogenku dwualkiloglinu następuje poważne trudności.

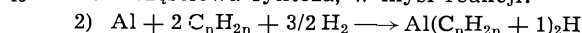
Stwierdzono, że można uniknąć tych niedogodności stosując według wynalazku sposób, który zasadniczo polega na reakcji chlorowca z monowodorkiem dwualkiloglinu.

Monowodorek dwualkiloglinu jest produktem pośrednim w syntezie trójalkiloglinu, olefiny i wodoru, prowadzonej pod ciśnieniem i przy stosowaniu nadmiaru glinu i wodoru.

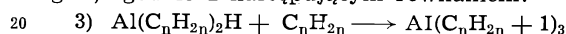
Stosując nadmiar tych reagentów i dodając etylen porcjami zamiast całkowitej reakcji według równania:



chodzi częściowa synteza, w myśl reakcji:



Monowodorek dwualkiloglinu następnie reaguje pod niskim ciśnieniem z olefiną i daje trójalkiloglin, zgodnie z następującym równaniem:



Stwierdzono, że jeżeli proces wytwarzania trójalkiloglinu zatrzyma się w pierwszym stadium i utworzony monowodorek traktuje chlorowcem, następuje wydzielanie się gazu z tworzeniem się monohalogenku dwualkiloglinu z bardzo wysoką wydajnością.

Reakcja chlorowca z monowodorkiem alkiloglinu zachodzi łatwo w temperaturze pokojowej i reaktor trzeba oziębiać, ażeby odprowadzić ciepło reakcji. Gdy stosuje się chlorowce ciekłe lub stałe,

takie jak brom lub jod, wystarczy dodawać chlorowec do związku metaloorganicznego w trakcie mieszania i usuwać wydzielany gaz. Gdy stosuje się gazowy chlorowec taki jak chlor, można go przepuszczać przez ciecz, lub wprowadzać w zętknięcie z powierzchnią mieszanej cieczy.

Reakcję można prowadzić w atmosferze bezwodnego azotu pod normalnym ciśnieniem przez usuwanie gazowych produktów w reakcji lub pod zwiększonym ciśnieniem. W tym ostatnim przypadku reaktor należy odpowietrzać, ażeby usuwać produkty reakcji.

Wodorki alkiloglinu można stosować jako takie lub w roztworze węglowodorowych rozpuszczalników.

Korzyści z prowadzenia procesu sposobem według wynalazku wynikają z tego, że do syntezy monohalogenków dwualkiloglinu, stosuje się w przeciwieństwie do znanych metod monowoderek dwualkiloglinu zamiast trójalkiloglinu, unikając drugiego stadium syntezy trójalkiloglinu (reakcja 3) przez stosowanie bezpośrednio produktu z pierwszego stadium (reakcja 2).

Następna korzyść wynikająca ze stosowania sposobu według wynalazku polega na tym, że monowodorek dwualkiloglinu można stosować bezpośrednio, bez poddawania go oczyszczaniu.

W procesie prowadzonym sposobem według wynalazku znajduje się jako produkt uboczny odpowiedni trójalkiloglin występujący w ilościach różnych, w zależności od warunków w jakich zachodzi proces, lecz zawsze w bardzo małych.

Oczywistym jest jednakże, że w sposobie według wynalazku można stosować każdy, w jakikolwiek bądź sposób otrzymany monowodorek dwualkiloglinu.

Następujące przykłady wyjaśniają wynalazek nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I. Et_2AlH (Et oznacza rodnik $R = C_2H_5$ — teraz i w następnych przykładach) wytwarza się przez reakcję Al , etylenu i H_2 (stosując nadmiar Al i H_2) w temperaturze $100^\circ C$ pod ciśnieniem 200 atm. Otrzymany Et_2AlH zawiera 28,5% Al .

71 g Et_2AlH umieszcza się w atmosferze bezwodnego azotu w kolbie na 500 cm³ zaopatrzonej w termometr, mieszało, chłodnicę zwrotną i rurę do wprowadzania gazu (nie zanurzoną w cieczy). Chłodnica zwrotna jest połączona z gazomierzem, w którym zbiera się wydzielony gaz.

3,4 N litra bezwodnego chloru (odpowiadającego w gramatomach ilości glinu, znajdującego się w monowodorku) powoli wprowadza się do kolby podczas oziębiania za pomocą łaźni olejowej, utrzymywanej w tak niskiej temperaturze, ażeby temperatura w kolbie wynosiła $20^\circ C$. Wydziela się 7,6 N litra gazu, który składa się według analizy za pomocą chromatografii gazowej, w przeważającej ilości z wodoru i z bardzo małej ilości etanu.

Następnie produkt reakcji destyluje się w próżni i otrzymuje 86 g przezroczystej cieczy, która według analizy składa się z monochloru dwuetyloglinu, przy czym znaleziona zawartość Al wynosi 22,7%, przy 22,4% teorii, Cl — znaleziono 29,16% — teoria 29,41%.

Przy rozłożeniu produktu alkoholem 2-etyloheksylovym wydziela się gaz, który według analizy za pomocą chromatografii gazowej składa się zasadniczo z etanu, 2,8% molowych wodoru i śladów butanu.

Wydajność w stosunku do wyjściowego glinu występującego w postaci związku organicznego wynosi 96%.

Przykład II. Prowadząc operacje w warunkach takich jak w przykładzie I i stosując takie same reagenty, wprowadza się w reakcję 75,5 g Et_2AlH z 9,8 N litra chloru, a następnie destyluje w wysokiej próżni. Otrzymuje się 98 g produktu, który zgodnie z analizą składa się zasadniczo z monochloru dwuetyloglinu. Według analizy znaleziono Al — 21,65%, Cl — 28,2%. Gaz wydzielony wskutek rozkładu za pomocą alkoholu etyloheksylu zawiera 3,5% molowych wodoru, a pozostała część składa się z etanu i śladów butanu.

Wydajność w stosunku do wyjściowego organicznego glinu wynosi 98%.

Przykład III. Prowadząc operacje w warunkach opisanych w przykładzie I, 81 g Et_2AlH o zawartości Al 29,2% (otrzymanego po destylacji w próżni w urządzeniu do destylacji filmowej, molekularnej, podczas mieszania z monowodorku otrzymanego jak w przykładzie I), poddaje się reakcji w próżni z 10,33 N litra chloru (nadmiar 5%-owy w stosunku do glinu znajdującego się w związku metaloorganicznym). Podczas reakcji wydziela się 8,9 N litra gazu, zasadniczo składającego się z wodoru z małymi ilościami etanu. Przez destylację w wysokiej próżni odzyskuje się 103 g produktu składającego się zasadniczo z monochloru dwuetyloglinu. Według analizy znaleziono Al — 20,9%, Cl — 27,82%. Wydzielony wskutek rozkładu za pomocą alkoholu 2-etyloheksylowego gaz zawiera 2,2% molowego wodoru, pozostała część składa się z etanu, z małą ilością butanu.

Wydajność w stosunku do wyjściowego Al występującego w postaci związku organicznego wynosi 91%.

Przykład IV. Prowadząc proces sposobem i reagentami opisanymi w przykładzie I, wprowadza się w reakcję 84 g Et_2AlH rozpuszczonego w 145 cm³ bezwodnego heptanu z 10,5 N litra chloru. Na końcu reakcji mieszaninę ogrzewa do temperatury $100^\circ C$ w celu usunięcia całkowicie gazów reakcyjnych rozpuszczonych w roztworze. Otrzymuje się około 10,5 N litra gazu, który zasadniczo składa się z wodoru i bardzo małej ilości etanu.

Następnie usuwa się heptan, przez odparowanie w wysokiej próżni i otrzymuje się 100,2 g produktu, składającego się, jak wykazuje analiza z $AlCl(C_2H_5)_2$, przy czym znaleziono, że zawartość Al = 21,2%, Cl = 28,4%. Wskutek rozkładu za pomocą alkoholu 2-etyloheksylowego, wydziela się gaz, zawierający tylko 1% molowy wodoru, a pozostała część składa się z etanu ze śladami butanu. Wydajność w stosunku do wyjściowego Al występującego w postaci związku organicznego wynosi 89%.

Przykład V. Do autoklawu o pojemności 3 litrów, zaopatrzonego w mieszało łopatkowe, manometr, zawory doprowadzające gazy i reagenty i odprowadzające produkty, termometr w osłonie i płaszcz z cyrkulującym olejem, wprowadza się 369 g Et_2AlH jak w przykładzie I.

Następnie wprowadza się pod ciśnieniem do autoklawu 170 g chloru podczas energicznego oziębiania, w celu utrzymania temperatury 50 — 60°C w autoklawie. Ciśnienie w autoklawie wskutek wydzielania się gazu wzrasta do 10 atm. Gazy usuwa się i wprowadza znowu chlor, aż do osiągnięcia ciśnienia 15 atm.

Autoklaw otwiera się. Gaz zebrany z dwóch stadiów procesu, składa się zasadniczo z wodoru i małej ilości etanu.

Otrzymuje się 480 g produktu, wyładowanego z autoklawu i przedestylowanego w wysokiej próżni, w postaci przezroczystej cieczy. Na podstawie analizy znaleziono Al — 20,90%, Cl — 32,55%. Gaz otrzymany z rozkładu składa się z etanu i małej ilości butanu oraz śladów wodoru.

Produkt składa się w przeważającej części z Et_2AlCl i małych ilości $EtAlCl_2$.

Wydajność w stosunku do wyjściowego Al występującego w postaci związku organicznego wynosi 92%.

Przykład VI. W kolbie, o pojemności 500 cm³, zaopatrzonej w mieszało, termometr i chłodnicę zwrotną, połączoną z gazomierzem i wkraplaczem umieszcza się 57 g produktu otrzymanego w autoklawie z H_2 , Al i etylenu w temperaturze 100°C pod ciśnieniem 200 atm., przy stosowaniu nadmiaru Al i H_2 i następnie destylowanego w wysokiej próżni w sposób opisany w przykładzie III. Produkt zawiera 29,35% Al . Wskutek rozkładu za pomocą alkoholu 2-etyloheksylu wydziela się gaz, który poddany chromatografii gazowej wykazuje zawartość 33% wodoru, pozostałą część stanowi etan i mała ilość butanu. Produktowi odpowiada wzór Et_2AlH .

Podczas oziębiania kolby reakcyjnej dodaje się kroplami 52,5 g bromu (jest to ilość odpowiadająca w gramoatomach organicznemu związkowi Al obecnemu w monowodorku plus 5%-owy nadmiar). Następnie kolbę ogrzewa się do temperatury 60°C w ciągu 90 minut. Wydziela się w ciągu reakcji około 7 N litrów gazu, zasadniczo składającego się z H_2 , a w pozostałej części z etanu.

Otrzymuje się przez destylację w wysokiej próżni 102 g produktu, którego analiza wykazuje zawartość 15,6% Al i 48,2% Br .

Wskutek rozkładu za pomocą alkoholu 2-etyloheksylu wydziela się 253,1 cm³/g gazu, który badany metodą chromatografii gazowej wykazuje, że składa się z 92,5% etanu i małych ilości wodoru i butanu.

Otrzymany produkt zasadniczo składa się z Et_2AlBr (teoretycznie 13,36% Al i 48,43% Br).

Przykład VII. 60,5 g Et_2AlH o właściwościach, produktu opisanego w przykładzie VI, umieszcza się w urządzeniu opisanym w przykładzie VI, lecz w którym wkraplacz jest zastąpiony przez urządzenie odpowiednie do dozowania jodu. W sposób opisany w przykładzie VI wkrapla się powoli 88 g jodu. Podczas reakcji wydziela się około 7 litrów gazu zasadniczo składającego się z H_2 .

W wyniku destylacji w wysokiej próżni otrzymuje się 134 g produktu, w którym zawartość Al wynosi 13,15%, J — 55,3%.

W wyniku rozkładu produktu alkoholem 2-etyloheksylowym wydziela się 212 cm³/g gazu zasadniczo składającego się z etanu i z małych ilości butanu i wodoru.

Otrzymany produkt składa się zasadniczo z Et_2AlJ (teoretycznie 12,7% Al , 59,8% J).

Przykład VIII. 60,5 g produktu otrzymanego w autoklawie z H_2 , Al i izobutenu, w temperaturze 120°C, pod ciśnieniem 200 atm. przy stosowaniu nadmiaru H_2 i Al wprowadza się do urządzenia takiego, jak opisano w przykładzie I. Produkt ten zawiera 17,9% Al . W wyniku rozkładu za pomocą alkoholu 2-etyloheksylowego wydziela się gaz, składający się zgodnie z analizą za pomocą chromatografii gazowej z 33% H_2 , a pozostałość stanowi izobutan i mała ilość butanu. Produkt więc składa się z monowodorku dwuizobutyloglinu.

W sposób opisany w przykładzie I, 4,7 N litra bezwodnego Cl (w ilości odpowiadającej w gramoatomach ilości Al w związku metaloorganicznym, plus 5%-owy nadmiar) wprowadza się do kolby, którą następnie ogrzewa się do temperatury 80°C w ciągu 60 minut.

W czasie reakcji wydziela się około 5,4 N litra gazu składającego głównie z H_2 z małą ilością izobutanu oraz małych ilości etanu i n-butanu.

Po destylacji w wysokiej próżni, otrzymuje się 65 g produktu, o zawartości Al 15% i Cl 21,8%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania monohalogenków dwualkiloglinu, znamienny tym, że monowodorek dwualkiloglinu wprowadza się w reakcję z chłowncem w temperaturze pokojowej pod normalnym lub zwiększonym ciśnieniem, w atmosferze bezwodnego azotu.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że monowodorek dwualkiloglinu stosuje się w stanie czystym.
3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że monowodorek dwualkiloglinu stosuje się w roztworze rozpuszczalników węglowodorowych.
4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się monowodorek dwualkiloglinu, nie poddawany oczyszczaniu, zawierający małą ilość odpowiedniego trójalkiloglinu.