

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

O P I S P A T E N T O W Y P A T E N T U T Y M C Z A S O W E G O

82 544

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12o, 26/03

Zgłoszono: 20.05.1972 (P. 155506)

Pierwszeństwo: _____

MKP C07f 7/26

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 25.11.1975

Twórcy wynalazku: Stanisław Pasynkiewicz, Marek Bolesławski, Antoni Kunicki,
Krzysztof Jaworski

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Warszawska, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania czterometylołowiu

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania czterometylołowiu, który ma zastosowanie jako czynnik przeciwstukowy w paliwach płynnych używanych do silników spalinowych.

Dotychczas czterometylołów wytwarzano na drodze reakcji chlorku metylu ze stopem sodowo-ołowiowym w warunkach zwiększonego ciśnienia (około 30 atm). Znany jest również z opisu nr 54578 sposób otrzymywania czterometylołowiu z seskwihalogenków metyloglinowych i halogenków ołowiu wobec halogenków metali alkalicznych lub z dwumetylochlooroglinu i tlenku lub siarczku ołowiawego wobec lub bez halogenków metali alkalicznych.

Czynione też były próby otrzymywania czterometylołowiu z seskwihalogenków metyloglinowych i niektórych soli ołowiawych wobec halogenków metali alkalicznych. Uzyskane w tych reakcjach wydajności czterometylołowiu były jednak niskie.

Najłatwiej dostępnymi związkami glinoorganicznymi są seskwichlorek metyloglinowy lub mieszanina dwumetylochlooroglinu i metyłodwuchloroglinu o dowolnym składzie. Związki te otrzymuje się w wyniku reakcji chlorku metylu z glinem metalicznym.

Czysty dwumetylochlooroglin lub metyłodwuchloroglin otrzymuje się w wyniku rozdziału seskwichlorku metyloglinowego. Uzyskanie jednak czystego dwumetylochlooroglinu lub metyłodwuchloroglinu z seskwichlorku metyloglinowego jest bardzo trudne i wymaga wielu dodatkowych operacji i procesów chemicznych, co podnosi koszt wytwarzania tych związków.

Celem wynalazku jest opracowanie takiego sposobu wytwarzania czterometylołowiu, który wyeliminowałby wyżej omawiane trudności i przy odpowiednio niskich kosztach zapewniłby wysoką wydajność procesu.

Okazało się, że cel ten może osiągnąć na drodze reakcji tlenku ołowiawego z seskwihalogenkiem metyloglinowym lub z mieszaniną dwumetylochlooroglinu i metyłodwuchloroglinu o dowolnym składzie, korzystnie wobec halogenków metali alkalicznych bez rozpuszczalnika lub w środowisku niepolarnego rozpuszczalnika takiego jak benzen, toluen itp.

Sposób wytwarzania czterometylołowiu z seskwichlorku metyloglinowego lub mieszaniny dwumetylochlooroglinu z metyłodwuchloroglinem o dowolnym składzie według wynalazku, polega na tym, że na tlenek

ołowiawy działa się związkiem glinoorganicznym, korzystnie wobec halogenków metali alkalicznych, w temperaturze 80-170°C w czasie 0,5—5 godzin, w środowisku niepolarnego rozpuszczalnika zwłaszcza ksylenu lub toluenu lub benzenu poczym produkt reakcji wyodrębnia się na drodze hydrolizy i destylacji lub na drodze bezpośredniej destylacji z mieszaniny poreakcyjnej, przy czym stosunki molowe reagentów wynoszą 0,25—4 moli tlenu ołowiawego na 1 mol związku glinoorganicznego i ewentualnie 0,5—4 moli halogenku metalu alkalicznego.

Sposób ten jest również znamieny tym, że jako substrat stosuje się mieszaninę związków glinoorganicznych, w której zawartość dwumetylochlooroglinu wynosi powyżej 30% wagowych.

Po zakończeniu procesu mieszaninę reakcyjną hydrolizuje się na zimno rozcieńczonym kwasem solnym. Następnie całość sączy się. A osad przemywa rozpuszczalnikiem. Po oddzieleniu warstwy organicznej od wodnej, warstwę wodną ekstrahuje się rozpuszczalnikiem używanym do reakcji.

Z połączonych roztworów organicznych wyodrębnia się przez destylację czterometylołów. Czterometylołów można też wyodrębnić nie prowadząc hydrolizy.

Mieszaninę poreakcyjną sączy się, a osad przemywa rozpuszczalnikiem takim, jaki stosowano w reakcji. Przesącz poddaje się destylacji, otrzymując czysty czterometylołów oraz nieprzereagowany związek glinoorganiczny i rozpuszczalnik, które zawraca się do reakcji.

Przedmiot wynalazku jest bliżej wyjaśniony w przykładach wykonania, które jednakże nie ograniczają zakresu jego stosowania.

Przykład I. Do trójszyjnego przepłukanego azotem reaktora zaopatrzonego w mieszałko i chłodnicę zwrotną wprowadza się 10,5 g tlenu ołowiawego ($47,1 \times 10^{-3}$ mola) oraz 4,6 g ($47,1 \times 10^{-3}$ mola) chlorku potasowego. Reaktor umieszcza się w termostacie olejowym w temperaturze 135°C. Następnie wkrapla się 50% roztwór związków glinoorganicznych w ksylenie zawierający 8,72 g ($94,2 \times 10^{-3}$ mola) dwumetylochlooroglinu i 1,78 g ($15,7 \times 10^{-3}$ mola) metyldwuchlooroglinu. Reagenty miesza się i ogrzewa w ciągu 2 godzin. Po zakończeniu reakcji zawartość ochładza się do temperatury pokojowej i hydrolizuje rozcieńczonym kwasem solnym (1 : 9). Po hydrolizie całość sączy się przez lejek ceramiczny G—1 i przemywa ksylenem. Warstwę organiczną przesączu oddziela się od warstwy wodnej, a warstwę wodną ekstrahuje ksylenem. W połączonych warstwach organicznych wydajność czterometylołowiu wynosi 44%.

Przykład II. Postępując analogicznie jak w przykładzie I do reaktora wprowadza się 1,58 g ($7,1 \times 10^{-3}$ mola) tlenu ołowiawego oraz 0,61 g ($8,2 \times 10^{-3}$ mola) chlorku potasowego. Reaktor umieszcza się w termostacie olejowym w temperaturze 135°C. Następnie wkrapla się 50% roztwór związków glinoorganicznych w ksylenie zawierający 1,32 g ($14,2 \times 10^{-3}$ mola) dwumetylochlooroglinu i 0,14 g ($1,25 \times 10^{-3}$ mola) metyldwuchlooroglinu. Reakcję prowadzi się w ciągu 2 godzin. Otrzymuje się czterometylołów z wydajnością 32,1%.

Przykład III. Postępując analogicznie jak w przykładzie I do reaktora wprowadza się 1,32 g ($5,55 \times 10^{-3}$ mola) tlenu ołowiawego oraz 0,69 g ($9,2 \times 10^{-3}$ mola) chlorku potasowego. Reaktor umieszcza się w termostacie olejowym w temperaturze 135°C. Następnie wkrapla się 50% roztwór związków glinoorganicznych w ksylenie zawierający 1,03 g ($11,1 \times 10^{-3}$ mola) dwumetylochlooroglinu i 0,43 g ($3,79 \times 10^{-3}$ mola) metyldwuchlooroglinu. Reakcję prowadzi się w ciągu 2 godzin. Otrzymuje się czterometylołów z wydajnością 28,2%.

Przykład IV. Postępując analogicznie jak w przykładzie I do reaktora wprowadza się 5,57 g (25×10^{-3} mola) tlenu ołowiawego oraz 2,32 g ($31,2 \times 10^{-3}$ mola) chlorku potasowego. Reaktor umieszcza się w termostacie olejowym w temperaturze 135°C. Następnie wkrapla się 50% roztwór związków glinoorganicznych w ksylenie zawierający 1,15 g ($12,5 \times 10^{-3}$ mola) dwumetylochlooroglinu i 1,41 g ($12,5 \times 10^{-3}$ mola) metyldwuchlooroglinu. Reakcję prowadzi się w ciągu 2 godzin. Otrzymuje się czterometylołów z wydajnością 15%.

Przykład V. Postępując analogicznie jak w przykładzie I do reaktora wprowadza się 5,57 g (25×10^{-3} mola) tlenu ołowiawego. Reaktor umieszcza się w termostacie olejowym w temperaturze 135°C. Następnie wkrapla się 50% roztwór związków glinoorganicznych o składzie jak w przykładzie IV. Reakcję prowadzi się w ciągu 2 godzin. Otrzymuje się czterometylołów z wydajnością 2,5%.

Przykład VI. Postępując analogicznie jak w przykładzie I do reaktora wprowadza się 5,57 g (25×10^{-3} mola) tlenu ołowiawego oraz 1,86 g (25×10^{-3} mola) chlorku potasowego. Reaktor umieszcza się w termostacie olejowym w temperaturze 80°C. Następnie wkrapla się 50% roztwór związków glinoorganicznych w ksylenie o składzie jak w przykładzie IV. Reakcję prowadzi się w ciągu 2 godzin. Otrzymuje się czterometylołów z wydajnością 8,1%.

Przykład VII. Postępując analogicznie jak w przykładzie I do reaktora wprowadza się 5,57 g (25×10^{-3} mola) tlenu ołowiawego i 1,52 g (25×10^{-3} mola) fluorku sodowego. Reaktor umieszcza się w termostacie olejowym w temperaturze 135°C. Następnie wkrapla się 50% roztwór związków glinoorganicznych o składzie jak w przykładzie IV. Reakcję prowadzi się w ciągu 2 godzin. Otrzymuje się czterometylołów z wydajnością 7,5%.

Przykład VIII. Postępując analogicznie jak w przykładzie VI, reakcję prowadzi się w temperaturze 135°C w ciągu 4 godzin. Otrzymuje się czterometylootów z wydajnością 13,1%.

Przykład IX. Reakcję prowadzi się analogicznie jak w przykładzie IV, zastępując ksylen toluenem. Otrzymuje się czterometylootów z wydajnością 7,5%.

Przykład X. Postępując analogicznie jak w przykładzie I reakcję prowadzi się bez rozpuszczalnika w temperaturze 170°C w ciągu 1 godziny. Do reaktora wprowadzono 5,57 g (25×10^{-3} mola) tlenku ołowiowego, 2,32 g ($31,2 \times 10^{-3}$ mola) chlorku potasowego, 1,15 g ($12,5 \times 10^{-3}$ mola) dwumetylochlooroglinu i 1,41 g ($12,5 \times 10^{-3}$ mola) metyldwuchloroglinu. Otrzymuje się czterometylootów z wydajnością 18%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania czterometylootów z seskwichlorku metyloglinowego lub mieszaniny dwumetylochlooroglinu z metyldwuchloroglinem o dowolnym składzie związku ołowianego wobec halogenków metali alkalicznych, z n a m i e n n y t y m, że na tlenek ołowianowy działa się związkiem glinoorganicznym, korzystnie wobec halogenków metali alkalicznych, w temperaturze 80-170°C, w czasie 0,5-5 godzin, w środowisku niepolarnego rozpuszczalnika zwłaszcza ksylenu lub toluenu lub benzenu, po czym produkt reakcji wyodrębnia się na drodze hydrolizy i destylacji lub na drodze bezpośredniej destylacji z mieszaniny poreakcyjnej, przy czym stosunki molowe reagentów wynoszą 0,25-4 moli tlenku ołowianowego na 1 mol związku glinoorganicznego i ewentualnie 0,5-4 moli halogenku metalu alkalicznego.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako substrat stosuje się mieszaninę związków glinoorganicznych, w której zawartość dwumetylochlooroglinu wynosi powyżej 30% wagowych.