



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 92105624.9

[51]Int.Cl⁶

C07F 9/00

[45]授权公告日 1996 年 5 月 1 日

[24]颁证日 96.2.11

[21]申请号 92105624.9

[22]申请日 92.7.11

[30]优先权

[32]91.7.12 [33]IT[31]91A001934

[32]91.7.12 [33]IT[31]91A001937

[73]专利权人 ECP埃尼化学有限公司

地址 意大利米兰

[72]发明人 F·卡尔德拉佐 G·帕母帕罗尼

F·马西 A·莫利 M·C·卡萨尼

R·英伏尼泽

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商

标事务所

代理人 吴大建

权利要求书 2 页 说明书 12 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 用氯氧化钒生产钒二芳烃的方法

[57]摘要

用氯氧化钒，金属铝，三氯化铝和芳烃制造钒二芳烃[V(芳烃)₂]的方法，其特征是：

(a)氯氧化钒(VOCl₃)，活性金属铝和三氯化铝在液态芳烃中相互接触而将氯氧化钒转化成配位化合物[V(芳烃)₂]⁺[AlCl₄]⁻；

(b)将液态环状或无环醚加入步骤(a)的反应产物中而将[V(芳烃)₂]⁺还原成[V(芳烃)₂]，和

(c)从步骤(b)的反应产物中回收钒二芳烃[V(芳烃)₂]。所得钒二芳烃可用于制造烯烃聚合所用催化剂。

权 利 要 求 书

1. 用氯氧化钒、金属铝、三氯化铝和 C_7-C_9 芳烃制造钒二(C_7-C_9 芳烃) $[V(C_7-C_9 \text{ 芳烃})_2]$ 的方法,其特征是:

(a) 氯氧化钒($VOCl_3$)、活性金属铝和三氯化铝在液态 C_7-C_9 芳烃中相互接触而将氯氧化钒转化成配位化合物 $[V(C_7-C_9 \text{ 芳烃})_2]^+[AlCl_4]^-$;

(b) 将液态环状或非环状醚加入步骤(a)的反应产物中而将 $[V(C_7-C_9 \text{ 芳烃})_2]^+$ 还原成 $[V(C_7-C_9 \text{ 芳烃})_2]$; 和

(c) 从步骤(b)的反应产物中回收钒二(C_7-C_9 芳烃) $[V(C_7-C_9 \text{ 芳烃})_2]$ 。

2. 权利要求1的方法,其特征是在步骤(a)中,使用粒径小于 $100\mu m$ 、表观密度为 $0.10-0.13g/ml$ 的活性铝,芳烃选自甲苯、对二甲苯和苯,且其用量为 $2-10mol$ 芳烃/ mol 氯氧化钒。

3. 权利要求1或2的方法,其特征是步骤(a)可按两个步骤(a')和(a'')顺序进行:

(a') 氯氧化钒首先在液态 C_7-C_9 芳烃中与活性金属铝和三氯化铝接触而先转化成氯化钒(III),其中三氯化铝和氯氧化钒的摩尔比为 $0.33-2$ 。金属铝和氯氧化钒的摩尔比为 $0.7-10$,进行反应的温度为室温 $20-25^\circ C$ 或近于室温的温度,时间为 $1-2$ 小时;

(a'') 再将额外量的金属铝加入步骤(a')的反应混合物中而形

配位化合物 $[V(C_7-C_9 \text{ 芳烃})_2]^+[AlCl_4]^-$ 。

4. 权利要求 3 的方法，其特征是步骤(a')中芳烃量为 4—10mol 芳烃/mol 氯氧化钒，三氯化铝和氯氧化钒的摩尔比为 1—2，金属铝和氯氧化钒的摩尔比为 0.7—4。

5. 权利要求 3 的方法，其特征是步骤(a'')中再加入的金属铝与钒的摩尔比为 1—2，反应温度为室温至 150℃，时间 2—4 小时。

6. 权利要求 5 的方法，其特征是步骤(a'')中再加入的金属铝和钒的摩尔比为 1.3—1.6，温度 120—130℃，时间 2—3 小时。

7. 权利要求 5 或 6 的方法，其特征是所述金属铝为活性铝。

8. 权利要求 1 或 2 的方法，其特征是步骤(a)中氯氧化钒($VOCl_3$)、活性金属铝和三氯化物在液态 C_7-C_9 芳烃中接触，三氯化铝和氯氧化钒的摩尔比为 2—20，金属铝和氯氧化钒的摩尔比为 2—10。

9. 权利要求 8 的方法，其特征是步骤(a)中三氯化铝和氯氧化钒的摩尔比为 2，活性金属铝和氯氧化钒的摩尔比为 2—3，反应温度 120—130℃，时间 2—3 小时。

10. 权利要求 1 的方法，其特征是步骤(b)中醚选自四氢呋喃和二甲氧乙烷，用量为 100—200 重量份醚/100 重量份反应混合物，还可使用烃稀释剂，反应温度 0—50℃，接触时间 2—48 小时。

11. 权利要求 1 的方法，其中步骤(c)中钒二(C_7-C_9 芳烃)以固体形式或以烃溶剂中的溶液形式分离。

用氯氧化钒生产钒二芳烃的方法

本发明涉及用氯氧化钒生产钒二芳烃的方法。

钒二芳烃为目前主要用于制造烯烃聚合催化剂的化合物，已见于如US 4987111。

现已提出各种制备钒二芳烃的方法，如见于E. O. Fisher和H. P. Kogler, Chem. Ber. 90, 250, 1957, 其中用四氯化钒，金属铝，三氯化铝和苯制造钒二苯 $[V(C_6H_6)_2]$ ，另见于F. Calderazzo, Inorg. Chem. 3, 810 (1964)，其中用三氯化钒，金属铝，三氯化铝和苯 $[V(苯)_2]$ ，但这些方法中最终反应产物中收率有限，因此工业上不能说很有用。

US 4980491说明了钒二芳烃生产方法，其中包括将三氯化钒，金属铝和三氯化铝在芳烃存在下反应生成配位化合物 $[V(芳烃)_2]^+[AlCl_4]^-$ ，再与碱金属碘化物反应制成钒二芳烃碘化物，并用金属或有机金属还原剂将其还原。

申请人1990年1月19日提交的意大利专利申请19.111A/90中说明了钒二芳烃生产方法，其中配位化合物 $[V(芳烃)_2]^+[AlCl_4]^-$ 与环状或无环液态脂肪醚接触而使 $[V(芳烃)_2]^+$ 还原成 $[V(芳烃)_2]$ 。

据申请人所知，还没有已知方法能够用五价钒，特别是氯氧化钒

制造钒芳烃，而这种原料在投资，来源和工艺方面优于氯化钒。

本发明现已发现，可用氯氧化钒 (VOCl_3)，活性金属铝，三氯化铝和芳烃经过几步逐步使氧化态钒还原而制成钒二芳烃，其中最终反应产物收率出人意料的高。本发明活性金属铝指纯度 99 wt % 或以上的铝，其中至少 90 wt % 可在碱性含水环境中迅速产生氢。

因此本发明涉及用氯氧化钒，金属铝，三氯化铝和芳烃制造钒二芳烃 ($\text{V}(\text{芳烃})_2$) 的方法，其特征是：

(a) 氯氧化钒 (VOCl_3)，活性金属铝和三氯化铝在液态芳烃中相互接触而将氯氧化钒转化成配位化合物 ($\text{V}(\text{芳烃})_2$)⁺ (AlCl_4)⁻；

(b) 将液态环状或无环醚加入步骤 (a) 的反应产物中而将 ($\text{V}(\text{芳烃})_2$)⁺ 还原成 ($\text{V}(\text{芳烃})_2$)；和 (c) 从步骤 (b) 的反应产物中回收钒二芳烃 ($\text{V}(\text{芳烃})_2$)。

步骤 (a)

本发明方法步骤 (a) 中，氯氧化钒，活性金属铝，三氯化铝和芳烃在反应条件下相互接触。

如上所述，在本发明方法中具有活性的金属铝纯度 99 % 或以上，其中至少 90 % 可在碱性含水环境中迅速产生氢。更具体地讲，该活性铝可在碱性含水环境中产生至少 800 ml 氢/g 铝 (常压 25 °C 测定)。这种铝中的杂质一般由氧化铝构成，活性铝可由例如冶金炼铝法制成。该法步骤 (a) 中所用铝粒径一般小于 100 μm ，表观密度约 0.10—0.13 g/ml。

根据本发明优选方案，步骤 (a) 可按两个步骤 (a') 和 (a'') 顺序进行：

(a') 氯氧化钒在液态芳烃中与活性金属铝和氯化铝接触而先转化成氯化钒(Ⅲ)；

(a'') 再将额外量的金属铝加入步骤(a')的反应混合物中而形成配位化合物 $[V(\text{芳烃})_2]^+[AlCl_4]^-$ 。

步骤(a')中三氯化铝和氯氧化钒 *mol* 比 0.33—2, 金属铝和氯氧化钒 *mol* 比 0.7—10, 芳烃量并不关键, 一般 2—10 *mol* 芳烃/*mol* 氯氧化钒, 通常可用过量芳烃, 如 4—10 *mol* 芳烃/*mol* 氯氧化钒, 过量可起溶剂或稀释剂的作用, 而要达到最好结果, 则三氯化铝和氯氧化钒 *mol* 比 1—2, 金属铝和氯氧化钒 *mol* 比 0.7—4。而且, 步骤(a')温度为室温(20—25℃)或近于室温(如 20—50℃), 其中控制放热反应而使温度保持上述值。在这些条件下, 通过约 1—2 小时可使钒完全或基本上完全还原成其三价态。

该法步骤(a'')中将一般为悬浮态的步骤(a')反应产物与金属铝接触而形成配位化合物 $[V(\text{芳烃})_2]^+[AlCl_4]^-$ 。

更具体地讲, 步骤(a'')中优选的是, 再次加入的金属铝与钒 *mol* 比 1—2, 更优选 1.3—1.6, 反应温度为室温至 150℃ 更优选约 120—130℃, 时间 2—4 小时, 更优选 2—3 小时。步骤(a'')中铝优选为上述活性铝, 但也可为非活性铝。

在本发明第二方案中, 步骤(a)中氯氧化钒, 活性金属铝和三氯化铝在液态芳烃中于反应条件下以化学计量过量相互接触, 优点是消除或基本上消除了失活现象。

按此第二方案, 步骤(a)中三氯化铝和氯氧化钒 *mol* 比 ≥ 2 , 而金属铝和氯氧化钒 *mol* 比 ≥ 2 , 在液态芳烃中相互接触而形成配位化合物 $[V(\text{芳烃})_2]^+[AlCl_4]^-$ 。

在该第二方案中，三氯化铝和氯氧化钒 *m o l* 比上限并不关键，可高达 20，但从经济角度看该值应保持约 2，同样活性金属铝和氯氧化钒 *m o l* 比上限也不关键，可高达 10，但同样从经济角度看应保持约 2—3。反应制剂可在步骤 (a) 反应开始时一次加入，但也可在该反应开始时将部分三氯化铝与其它制剂一起加入，然后在反应过程中加入剩下的部分。

按此第二方案，进行步骤 (a) 的温度 25—170 °C，优选 120—130 °C，时间 1—4 小时，优选 2—3 小时。

宜用于本发明的芳烃具体例子为甲苯，二甲苯和苯，以苯为优选，步骤 (a) 中芳烃量并不关键，一般为 2—10 *m o l* 芳烃/*m o l* 氯氧化钒，优选用过量的芳烃，因为过量可起溶剂或稀释剂作用。

在上述步骤 (a) 条件下，反应产物可得到一般为微红—褐色的配位化合物 $[V(\text{芳烃})_2]^+ [AlCl_4]^-$ 在液态芳烃中的悬浮液。

步骤 (b)

步骤 (b) 中将环状或无环液态醚加入步骤 (a) 所得悬浮液中使 $[V(\text{芳烃})_2]^+$ 还原成 $[V(\text{芳烃})_2]$ 。

适用醚为四氢呋喃，乙醚，二甲氧乙烷，二乙二醇二甲醚或其混合物，以四氢呋喃和二甲氧乙烷的混合物为优选，其加入量并不关键，但常用 100—200 重量份醚/100 重量份反应混合物。此时可向反应混合物中加稀释剂，优选为烃稀释剂，在操作条件下呈液态，更优选为饱和脂肪烃，如庚烷。用醚处理的温度为 0—50 °C，优选为室温 (20—25 °C) 或近于室温的温度。接触时间一般 2—

48小时，优选2—5小时。

在这些条件下一般得在所用溶剂中呈溶液态的钒芳烃。

步骤(c)

本发明方法步骤(c)中用常规分离技术将步骤(b)所得钒芳烃从反应混合物中分出，如从反应混合物中蒸出醚和必要时的烃稀释剂。蒸馏剩余物用可溶解钒芳烃的溶剂，如烃溶剂，主要为脂肪烃，如庚烷或环己烷回收。所得溶液经过滤或离心分离法与反应中共存的固体产物分开，之后蒸除溶剂或将溶液冷却至低温结晶而得钒芳烃。

所得钒二芳烃为固态产品，在惰性气氛中具有定义的熔点，这些钒二芳烃可与四氯化钛反应而制成催化剂固体化合物，与三烷基铝一起用于乙烯聚合或乙烯与 $C_3 - C_{10}$ α -烯烃共聚时活性很高，可应用于低温低压下的悬浮工艺，高温高压下在管状反应器或容器中进行的工艺和在高温下溶液中进行的工艺。

下述试验实施例详述本发明。

实施例1

在装有温度计，磁性搅拌器和回流冷却器的250 ml玻璃烧瓶中依序加入以下产品：0.62 g (23 mmol) 金属铝〔片状，可产生氢的活性铝量93 wt%，表观密度0.13 g/ml，粒径为74 μm 剩余物4.9%，44 μm 剩余物19.3%和100 μm 剩余物无〕，5.5 g (41 mmol) 三氯化铝，和25.9 g (216 mmol) 苯。该悬浮液25℃搅拌约30分钟后加入6.1 g (35 mmol) 氯氧化钒($VOCl_3$)，V:Al:AlCl₃ mmol比1:0.66:1.2。25℃再搅拌1小时后加入1.3 g (48 mmol) 上述特性的层状金属铝，其中Al:

V总 $m o l$ 比 2. 1。3 小时加热到 $130^{\circ}C$ 而得暗红—褐色悬浮液，冷至 $25^{\circ}C$ 后再加入由 $15 m l$ 四氢呋喃和 $85 m l$ 二甲氧乙烷组成的 $100 m l$ 混合物，充分搅拌3 小时后过滤并将所得溶液蒸发至干（ 0.1 托， $50^{\circ}C$ ），剩余物加入 $100 m l$ 无水环己烷中而得微红—褐色溶液，其中含 $9.7 g$ （ $33 m m o l$ ）钒二茱（ V （茱）₂），以最初 $VOCl_3$ 计收率为 94% 。

实施例 2

在装有温度计，磁性搅拌器和回流冷却器的 $250 m l$ 玻璃烧瓶中依序加入以下产品： $0.62 g$ （ $23 m m o l$ ）特性如例 1 的金属铝， $2.75 g$ （ $21 m m o l$ ）三氯化铝和 $16.8 g$ （ $140 m m o l$ ）茱。 $25^{\circ}C$ 搅拌约 30 分钟后向悬浮液中加入 $6.1 g$ （ $35 m m o l$ ）氯氧化钒（ $VOCl_3$ ）， $V: Al: AlCl_3$ $m e l$ 比 = $1:0.66:0.6$ ， $25^{\circ}C$ 再搅拌 1 小时后加入 $1.9 g$ （ $70 m m o l$ ）层状金属铝， $Al: V$ 总 $m o l$ 比 2.66。3 小时加热到 $130^{\circ}C$ 而得暗红—褐色悬浮液。冷却到 $25^{\circ}C$ 后加入 $15 m l$ 四氢呋喃和 $85 m l$ 二甲氧乙烷组成的 $100 m l$ 混合物，再充分搅拌3 小时后过滤并将所得溶液蒸发至干（ 0.1 托， $50^{\circ}C$ ），剩余物加入 $100 m l$ 无水环己烷中而得微红—褐色溶液，其中含 $9.57 g$ （ $33 m m o l$ ）钒二茱（ V （茱）₂），以最初 $VOCl_3$ 计的收率 94% 。

实施例 3

在装有温度计，磁性搅拌器和回流冷却器的 $250 m l$ 玻璃烧瓶中依序加入： $0.94 g$ （ $35 m m o l$ ）特性如例 1 的金属铝， $5.5 g$ （ $41 m m o l$ ）三氯化铝，和 $16.8 g$ （ $140 m m o l$ ）

菜。25℃搅拌约30分钟后，向悬浮液中加入6.1g (35 mmol) 氯氧化钒(VOCl_3)，V:Al:AlCl₃ mmol比1:1:1。2。再于25℃搅拌1小时后加入1.3g (48 mmol) 层状金属铝，Al:V总mol比为2.4。3小时加热到130℃而得暗红—褐色悬浮液，冷到25℃后再加入由30ml四氢呋喃和170ml二甲氧乙烷组成的200ml混合物。过滤后将所得溶液蒸发至干(0.1 mmHg, 50℃)，剩余物与100ml无水庚烷混合，再过滤后溶液浓缩至20ml并冷至-78℃，最后收集到晶体状钒二菜($\text{V}(\text{菜})_2$) (9.2g, 32 mmol)，以最初 VOCl_3 计收率为90%。

实施例4

在装有温度计，磁性搅拌器和回流冷却器的250ml玻璃烧瓶中依序加入以下产品：0.62g (23 mmol) 特性如例1的金属铝，5.5g (41 mmol) 三氯化铝和21.8g (236 mmol) 菜。25℃搅拌约30分钟后向悬浮液中加入6.1g (35 mmol) 氯氧化钒(VOCl_3)，V:Al:AlCl₃ mmol比1:0.66:1.2，120℃再搅拌2小时后加入1.3g (48 mmol) 层状金属铝，Al:V总mol比2.1。13小时回流加热而得暗红—褐色悬浮液。冷却到25℃后加入15ml四氢呋喃和85ml二甲氧乙烷组成的100ml混合物，再充分搅拌3小时后过滤并将所得溶液蒸发至干(0.1 mmHg, 50℃)，剩余物加入100ml无水环己烷中而得微红—褐色溶液，其中含5.6g (24 mmol) 钒二菜($\text{V}(\text{菜})_2$)，以最初 VOCl_3 计的收率68%。

实施例 5

在装有温度计，磁性搅拌器和回流冷却器的 250 ml 玻璃烧瓶中依序加入以下产品：1.888 g (70 mmol) 特性如例 1 的金属铝，14 g (105 mmol) 三氯化铝和 43.2 g (359.4 mmol) 菜。25 °C 搅拌约 30 分钟后向悬浮液中加入 6.1 g (35 mmol) 氯氧化钒 (VOCl_3)， $\text{V} : \text{Al} : \text{AlCl}_3$ mol 比 = 1 : 2 : 3。3 小时加热到 130 °C 而得暗红—褐色悬浮液。冷却到 25 °C 后加入 50 ml 四氢呋喃，再充分搅拌 3 小时后过滤并将所得溶液蒸发至干 (0.1 托; 50 °C)，剩余物加入 100 ml 无水环己烷中而得微红—褐色溶液，其中含 6.12 g (33 mmol) 钒二菜 ($\text{V}(\text{菜})_2$)，以最初 VOCl_3 计的收率 60 %。

实施例 6

在装有温度计，磁性搅拌器和回流冷却器的 250 ml 玻璃烧瓶中依序加入以下产品：1.888 g (70 mmol) 特性如例 1 的金属铝，5.6 g (42 mmol) 三氯化铝和 43.2 g (360 mmol) 菜。25 °C 搅拌约 30 分钟后向悬浮液中加入 6.1 g (35 mmol) 氯氧化钒 (VOCl_3)， $\text{V} : \text{Al} : \text{AlCl}_3$ mol 比 = 1 : 2 : 1.2。反应为放热反应，再搅拌 1 小时后加入 3.73 g (28 mmol) 三氯化铝，使 $\text{V} : \text{Al} : \text{AlCl}_3$ mol 比达 1 : 2 : 2。3 小时加热到 130 °C 而得暗红—褐色悬浮液。冷却到 25 °C 后加入 50 ml 四氢呋喃，再充分搅拌 3 小时后过滤并将所得溶液蒸发至干 (0.1 托, 50 °C)，剩余物加入 100 ml 无水环己烷中而得微红—褐色溶液，其中含 7.43 g (25.5

$m m o l$) 钒二菜 $[V(菜)_2]$, 以最初 $VOCl_3$ 计的收率
73.4%。

实施例 7

在装有温度计, 磁性搅拌器和回流冷却器的 250 $m l$ 玻璃烧瓶中依序加入: 72.4 g (603 $m m o l$) 菜, 18.4 (106 $m m o l$) $VOCl_3$ 和 5.70 g (211 $m m o l$) 特性如例 1 的活性金属铝。然后 25°C 搅拌加入 28 g (210 $m m o l$) 三氯化铝, 使 $V : Al : AlCl_3 mol$ 比为 1 : 2 : 2, 随之发生剧烈放热反应, 混合物 140°C 保持 2 小时而得暗红—褐色悬浮液。冷至室温后向悬浮液中加入 135 $m l$ 四氢呋喃并将混合物室温充分搅拌 3 小时后蒸发至干 (0.1 托, 50°C), 剩余物用 150 $m l$ 无水四氢呋喃回收所得溶液过滤并用四氢呋喃洗涤固体后得微红—褐色溶液, 其中含 16 g (55 $m m o l$) 钒二菜 $[V(菜)_2]$, 以最初 $VOCl_3$ 计的收率 52%。

实施例 8

在装有温度计, 磁性搅拌器和回流冷却器的 250 $m l$ 玻璃烧瓶中加入: 72.4 g (603 $m m o l$) 菜, 18.4 g (106 $m m o l$) $VOCl_3$ 及 5.70 g (211 $m m o l$) 特性如例 1 的活性金属铝。然后 25°C 搅拌加入 28 g (210 $m m o l$) 三氯化铝, 使 $V : Al : AlCl_3 mol$ 比为 1 : 2 : 2, 随之发生剧烈放热反应。混合物 140°C 保持 2 小时, 而得暗红—褐色悬浮液。冷却 向依序向悬浮液中加入 1.70 g (63 $m m o l$) 特性如例 1 的金属铝和 135 $m l$ 无水四氢呋喃, 该悬浮液再室温充分搅拌 3 小时后蒸发至干 (0.1 托, 50°C), 剩余物用无水环己烷回收后过滤并用

四氢呋喃洗涤固体而得 200 ml 微红—褐色溶液，其中含 21.1 g (72 mmol) 钒二茱 [V (茱)₂]，以最初 V O C l₃ 计收率为 68 %。

实施例 9 (比较)

在装有温度计，磁性搅拌器和回流冷却器的 250 ml 玻璃烧瓶中依序加入以下产品：1. 52 g (56 mmol) 特性如例 1 的金属铝，2. 5 g (19 mmol) 三氯化铝和 42.3 g (352 mmol) 茱。25 °C 搅拌约 30 分钟后向悬浮液中加入 4.85 g (35 mmol) 氯氧化钒 (V O C l₃)，V : A l : A l C l₃ mmol 比 = 1 : 2 : 0.68。130 °C 搅拌 3 小时而得褐色悬浮液。冷却到 25 °C 后加入 15 ml 四氢呋喃和 85 ml 二甲氧乙烷组成的 100 ml 混合物，再充分搅拌 15 小时后过滤并将所得溶液蒸发至干 (0.1 托，50 °C)，剩余物加入 100 ml 无水环己烷中，没有出现溶解，固体分析表明 95 % 钒以不溶于有机溶剂的形式存在。

实施例 10 (比较)

在装有温度计，磁性搅拌器和回流冷却器的 250 ml 玻璃烧瓶中依序加入以下产品：4.72 g (175 mmol) 特性如例 1 的金属铝，5.5 g (41 mmol) 三氯化铝和 42.3 g (352 mmol) 茱。25 °C 搅拌约 30 分钟后向悬浮液中加入 6.1 g (35 mmol) 氯氧化钒 (V O C l₃)，V : A l : A l C l₃ mmol 比 = 1 : 5 : 1.2，25 °C 再搅拌 1 小时后混合物 3 小时加热到 130 °C 而得淡橙色悬浮液。冷却到 25 °C 后加入 10 ml 四氢呋喃和 40 ml 二甲氧乙烷组成的 50 ml 混合物，再充分搅拌 3 小

时后过滤并将所得溶液蒸发至干(0.1 托, 50 °C), 剩余物加入 100 ml 无水环己烷中而得浅红—褐色溶液, 其中含 0.51 g (1.75 mmol) 钒二茱 [V(茱)₂], 以最初 V₂O₅ 计的收率 5%。

实施例 11 (比较)

在装有温度计, 磁性搅拌器和回流冷却器的 250 ml 玻璃烧瓶中依序加入以下产品: 0.62 g (23 mmol) 喷雾干燥所得金属铝, 其中产生氢的活性金属铝量 75 wt%, 表现密度 0.27 / ml, 5.5 g (41 mmol) 三氯化铝和 25.9 g (216 mmol) 茱。25 °C 搅拌约 30 分钟后向悬浮液中加入 6.1 g (35 mmol) 氯氧化钒 (V₂O₅), V : Al : AlCl₃ mmol 比 = 1 : 0.66 : 1.2, 25 °C 再搅拌 1 小时后加入 1.3 g (48 mmol) 上述特性金属铝, Al : V 总 mmol 比 2.1。130 °C 搅拌 3 小时而得暗红—褐色悬浮液。冷却到 25 °C 后加入 15 ml 四氢呋喃和 85 ml 二甲氧乙烷组成的 100 ml 混合物, 再充分搅拌 3 小时后过滤并将所得溶液蒸发至干(0.1 托, 50 °C), 剩余物加入 100 ml 无水环己烷中而得微红—褐色溶液, 其中含 5.1 g (17.5 mmol) 钒二茱 [V(茱)₂], 以最初 V₂O₅ 计的收率 50%。

实施例 12 (比较)

在装有温度计, 磁性搅拌器和回流冷却器的 250 ml 玻璃烧瓶中依序加入以下产品: 0.62 g (23 mmol) 金属铝, 由 0.1 mm 厚铝带切成薄片, 铝纯度 99.5 wt%, 5.5 g (41 mmol) 三氯化铝和 25.9 g (216 mmol) 茱。

25℃搅拌约30分钟后向悬浮液中加入6.1g (35 mmol) 氯化钒 (VOCl_3), $\text{V}:\text{Al}:\text{AlCl}_3$ mol比=1:0.66:1.2, 25℃再搅拌1小时后加入1.3g (48 mmol) 上述特性金属铝, $\text{Al}:\text{V}$ 总mol比2.1。130℃搅拌3小时得暗红—褐色悬浮液。冷却到25℃后加入15 ml 四氢呋喃和85 ml 二甲氧乙烷组成的100 ml 混合物, 再充分搅拌3小时后过滤并将所得溶液蒸发至干 (0.1 托, 50℃), 剩余物加入100 ml 无水环己烷中而得微红—褐色溶液, 其中含0.51g (1.75 mmol) 钒二茱 ($\text{V}(\text{茱})_2$), 以最初 VOCl_3 计的收率5%。

实施例 13 (比较)

在装有温度计, 磁性搅拌器和回流冷却器的250 ml 玻璃烧瓶中加入: 1.888g (70 mmol) 特性如例1的活性金属铝, AlCl_3 (5.6g, 42 mmol), 茱 (43g, 360 mmol) 和 VOCl_3 (6.1g, 35 mmol), $\text{V}:\text{Al}:\text{AlCl}_3$ mol比为1:2:1.2, 随之发生剧烈放热反应。室温搅拌1小时后混合物3小时加热到160—170℃而得暗红—褐色悬浮液。冷至室温后, 向悬浮液中加入50 ml 四氢呋喃—二甲氧乙烷18:85 (V/V) 混合物, 室温再充分搅拌3小时。过滤后滤液干燥 (0.1 托, 50℃), 剩余物用庚烷 (50 ml) 处理。所得溶液过滤, 浓缩并冷至-80℃而得3.6g 钒二茱, 相当于收率35%。