



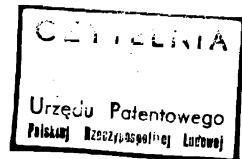
Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 23.06.75 (P. 181 475)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 22.05.76

Opis patentowy opublikowano: 29.02.1980



Int. Cl.²

C07F 5/06

Twórcy wynalazku: Stanisław Pasynkiewicz, Marek Bolesławski, Antoni Kunicki, Zbigniew Dolecki, Ludwik Synoradzki

Uprawniony z patentu: Politechnika Warszawska, Warszawa (Polska)

Ciągły sposób wytwarzania seskwialkilohalogenoglinu

1

Przedmiotem wynalazku jest ciągły sposób wytwarzania seskwialkilohalogenoglinu o sumarycznym wzorze $R_3Al_2X_3$, w którym R oznacza niższy rodnik alkilowy, a X atom chlorowca.

Związki te znajdują zastosowanie jako katalizatory polimeryzacji alkenów, katalizatory typu Friedela Crafts'a, a także jako półprodukty związków metaloorganicznych lub organicznych, np. przy otrzymywaniu czterometylołowiu, alkoholi o długim nierozgałęzionym łańcuchu węglowodorowym itp.

Dotychczas seskwialkilohalogenoglin otrzymywało się w ten sposób, że w reaktorze uprzednio przepłukanym azotem umieszcza się odpowiednią ilość glinu, a następnie po jego zaktywowaniu doprowadza się halogenek alkilu. W końcowej fazie procesu zaczynają dominować, katalizowane przez szlam poreakcyjny, reakcje rozkładu, w wyniku których powstają duże ilości produktów gazowych, co uniemożliwia całkowite przereagowanie glinu. Wielogodzinna aktywacja powierzchni metalu w znacznym stopniu utrudnia prowadzenie procesu w sposób ciągły. Znany jest także z opisu patentowego NRD nr 35293 sposób, który polega na tym, że ciekły roztwór halogenku alkilu w seskwialkilohalogenoglinie, (SAHG) jest natryskiwany w kierunku ku dołowi na masę wiórów glinowych, które poddawane są mieszaniu, tak, że na ich powierzchni tworzy się stosunkowo cienka, błonka ciekłego roztworu, w obrębie której przebiega re-

2

akcja halogenku alkilu z glinem, przy czym metaliczny glin nie zanurza się w roztworze. Ponadto, nadmiar halogenku alkilu występujący w toku reakcji w ciekłej błonie, odparowując odbiera powstające ciepło, co powoduje umiarkowaną temperaturę, w której przebiega reakcja egzotermiczna.

Ponieważ szybkość procesu limitowana jest szybkością dyfuzji, a nie szybkością reakcji chemicznych, warunki procesu według wynalazku umożliwiają uzyskanie wyższej szybkości procesu niż według opisu patentowego NRD nr 35293. Jednocześnie sposób według wynalazku zapewnia bardzo wysokie wydajności a efektem nieoczekiwanym jest wyeliminowanie potrzeby aktywacji glinu przed wprowadzeniem go do strefy reakcji.

Według wynalazku sposób wytwarzania seskwialkilohalogenoglinu o wzorze sumarycznym $R_3Al_2X_3$, w którym R oznacza niższy rodnik alkilowy, a X atom chlorowca, polega na tym, że do reaktora w postaci pionowej rury wypełnionej seskwialkilohalogenoglinem zaopatrzonej w dolnej części w mieszadło, doprowadza się w sposób ciągły, korzystnie w ilościach stechiometrycznych, od góry glin lub jego stopy, a od dołu halogenek alkilu o wzorze RX, w którym R i X mają wyżej podane znaczenie. Pęcherzyki halogenku alkilu dostając się do strefy intensywnego mieszania, gdzie znajduje się podstawowa ilość glinu, nie barbotują normalnie, lecz uzyskują kontrolowany

ruch poprzeczny, co powodując wydadne przedłużenie czasu ich kontaktu z glinem, umożliwia całkowite przereagowanie barbotującego halogenku alkilu.

Dzięki intensywnemu mieszaniu odkrywa się nowe centra reakcyjne i zwiększa się w maksymalnym stopniu powierzchnię kontaktu halogenku alkilu z glinem. Szybko odprowadzając ciepło uzyskuje się dużą szybkość silnie egzotermicznego procesu, który prowadzi się w stałych warunkach temperatury i ciśnienia, korzystnie tak, aby przy ciśnieniu atmosferycznym temperatura nie przekraczała 60°C, co nie wynika jednoznacznie z właściwości składników mieszaniny reakcyjnej, gdyż np. wzrost temperatury wywołujący zwiększenie szybkości reakcji pociąga za sobą obniżenie rozpuszczalności halogenku alkilu w masie reakcyjnej, a co za tym idzie obniżenie jego stężenia w środowisku reakcji.

Aby zwiększyć szybkość reakcji stosuje się ewentualnie znane katalizatory reakcji, takie jak związki jodu lub bromu, przy czym można je wprowadzać do środowiska reakcji albo wraz z glinem lub jego stopami albo z halogenkiem alkilu. Powstający szlam poreakcyjny spełniający bardzo niekorzystną rolę w procesie, jako czynnik katalizujący reakcję rozkładu produktu końcowego, jest usuwany w sposób ciągły wraz z produktem końcowym, który następnie oczyszcza się przez destylację.

Sposób według wynalazku umożliwia osiąganie wydajności bliskiej teoretycznej przy bardzo krótkim czasie reakcji, a stosowana do tego sposobu aparatura jest bardzo prosta. Ponadto sposób nadaje się do stosowania w skali technicznej.

Przedmiot wynalazku jest bliżej objaśniony w przykładach wykonania.

Przykład 1. Do pionowego reaktora rurowego o objętości 500 cm³ zaopatrzonego w mieszadło śmigłowe wprowadza się 300 cm³ seskwitetylochloroglinu. Po uzyskaniu temperatury 60°C przy jednoczesnym intensywnym mieszaniu rozpoczyna się dodawanie króćcem górnym pyłu glinowego, a dolnym chlorku etylu wraz z parami jodu. Glin wprowadza się do reaktora z szybkością 11 g/godz., a chlorek etylu z szybkością 39 g/godz. Jod dodaje się w ilości 10% wagowego w stosunku do wprowadzanego glinu. Seskwitetylochloroglin otrzymuje się z szybkością 47 cm³/godz. Aby temperatura reakcji nie przekroczyła 60°C reaktor chłodzi się nadmuchem powietrza. Uzyskany produkt destyluje się pod ciśnieniem 1 mm Hg w temperaturze 70°C. Niedestylująca pozostałość stanowi szlam poreakcyjny. Wydajność syntezy wynosi 98% a produkt zawiera 54% etylodwuchloroglinu.

Przykład II. Do reaktora jak w przykładzie I wprowadza się glin z szybkością 33 g/godz. a chlorek etylu z szybkością 117 g/godz. Bromek etylu dodaje się w ilości 3% wagowych w stosunku do wprowadzonego glinu. Seskwitetylochloroglin otrzymuje się z szybkością 145 cm³/godz. Reaktor chłodzi się przeponowo toluenem. Uzyskany produkt oczyszcza się jak w przykładzie I. Wydajność syntezy wynosi 97%, a produkt zawiera 53% etylodwuchloroglinu.

Przykład III. Do reaktora jak w przykładzie I napełnionego 300 cm³ seskwimetylochlooroglinu wprowadza się glin z szybkością 11 g/godz., a chlorek metylu z szybkością 31 g/godz. Jod dodaje się z glinem w ilości 10% wagowego. Seskwimetylochlooroglin otrzymuje się z szybkością 40 cm³/godz. Reaktor chłodzi się suchym lodem. Uzyskany produkt destyluje się pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturze 120°C. Wydajność syntezy wynosi 98,5%, a produkt zawiera 57% metylodwuchloroglinu.

Przykład IV. Do reaktora jak w przykładzie I napełnionego 300 cm³ seskwitetylobromoglinu wprowadza się glin z szybkością 11 g/godz., a bromek etylu z szybkością 66 g/godz. Seskwitetylobromoglin otrzymuje się z szybkością 74 cm³/godz. Reaktor chłodzi się przeponowo toluenem. Uzyskany produkt destyluje się. Wydajność syntezy wynosi 99%, a produkt zawiera 59% etylodwubromoglinu.

Przykład V. Do reaktora jak w przykładzie I napełnionego 300 cm³ seskwitetylojodoglinu wprowadza się glin z szybkością 11 g/godz., a jodek etylu z szybkością 94 g/godz. Seskwitetylojodoglin otrzymuje się z szybkością 102 cm³/godz. Reaktor chłodzi się suchym lodem. Wydajność syntezy wynosi 100%, a produkt zawiera 61% etylodwujodoglinu.

Przykład VI. Do reaktora jak w przykładzie I napełnionego 300 cm³ seskwimetylobromoglinu wprowadza się glin z szybkością 14 g/godz., a bromek metylu z szybkością 57,3 g/godz. Seskwimetylobromoglin otrzymuje się z szybkością 67 cm³/godz. Reaktor chłodzi się przeponowo toluenem. Uzyskany produkt destyluje się. Wydajność syntezy wynosi 99%, a produkt zawiera 62% seskwimetylobromoglinu.

Przykład VII. Do reaktora jak w przykładzie I napełnionego 300 cm³ seskwimetylojodoglinu wprowadza się glin z szybkością 11 g/godz., a jodek metylu z szybkością 85 g/godz. Seskwimetylojodoglin otrzymuje się z szybkością 84 cm³/godz. Reaktor chłodzi się suchym lodem. Uzyskany produkt destyluje się. Wydajność syntezy wynosi 100%, a produkt zawiera 64% seskwimetylojodoglinu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Ciągły sposób wytwarzania seskwialkilohalogenoglinu o sumarycznym wzorze $R_nAl_nX_3$, w którym R oznacza niższy rodnik alkilowy, a X atom chlorkowca, na drodze reakcji glinu z halogenkami alkilowymi, ewentualnie wobec katalizatorów, **znamienny tym**, że w sposób ciągły przeciwprądowy, przy ciągłym mieszaniu, poddaje się reakcji glin lub jego stopy, stosowane w ilościach stechiometrycznych z halogenkiem alkilowym o wzorze RX , w którym R i X mają wyżej podane znaczenie, korzystnie w temperaturze nie przekraczającej 60°C, usuwając jednocześnie wraz z produktem reakcji w sposób ciągły szlam poreakcyjny.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że przynajmniej jeden z produktów reakcji wprowadza się ewentualnie z dodatkiem znanego katalizatora reakcji.