



(19) RU⁽¹¹⁾ 2 124 518⁽¹³⁾ C1
(51) МПК⁶ C 07 F 5/06

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 97108296/04, 22.05.1997

(46) Дата публикации: 10.01.1999

(56) Ссылки: RU, 2021248, кл. C 07 C 31/32, 1994.
RU, 2005711, кл. C 07 C 31/32, 1994. RU,
742422, кл. C 07 C 31/32, 1980. Успехи
химии, 1996, т. 65, вып.9. с.865-880.
Федоров П.И. и др. Химия галлия, индия и
таллия. - Новосибирск: Наука, 1977, с. 224.

(98) Адрес для переписки:
630090 Новосибирск, пр.Академика
Лаврентьева 5, Институт катализа патентная
группа

(71) Заявитель:
Институт катализа им.Г.К.Борескова СОРАН

(72) Изобретатель: Перелевский Е.В.,
Финевич В.П., Дуплякин В.К.

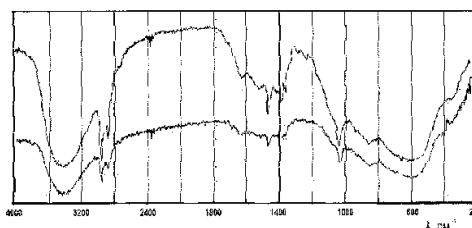
(73) Патентообладатель:
Институт катализа им.Г.К.Борескова СОРАН

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКОГОЛЯТОВ АЛЮМИНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к технологии неорганических материалов. Алкоголяты алюминия применяются как катализаторы в органической химии, гидрофобизаторы и т.д. Интерес к алкоголятам алюминия связан с использованием продуктов их гидролиза для получения чистого оксида алюминия и сложных систем на его основе. Продукты гидролиза алкоголятов алюминия используются как катализаторы, носители, пористые мембраны и т.д. Решаемая изобретением задача заключается в реализации природной активности металлического алюминия в реакции со спиртами. Это позволяет получать целевые продукты высокого качества при соблюдении экологических требований, упрощении технологии и снижении материальных и энергетических затрат. Основным признаком изобретения является активация алюминия

галлами индия или индия-олова при контакте поверхности алюминия с галламой и путем диффузии компонентов галламы в объем алюминия. Предложенные способы активации позволяют реализовать реакцию алюминия с алифатическими и ароматическими C₂-C₈-спиртами с получением высоких выходов целевого продукта. Выход целевых продуктов составляет до 98,5%. 5 з.п. ф-лы, 1 табл., 1 ил.



RU 2 124 518 C1

RU 2 124 518 C1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 124 518** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁶ **C 07 F 5/06**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 97108296/04, 22.05.1997

(46) Date of publication: 10.01.1999

(98) Mail address:
630090 Novosibirsk, pr.Akademika Lavrent'eva
5, Institut kataliza patentnaja gruppa

(71) Applicant:
Institut kataliza im.G.K.Boreskova SORAN

(72) Inventor: Perelevskij E.V.,
Finevich V.P., Dupljakin V.K.

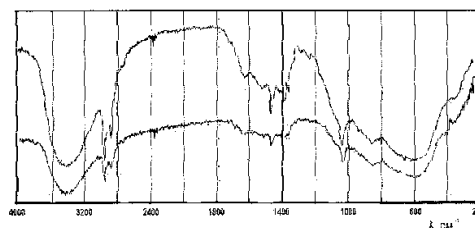
(73) Proprietor:
Institut kataliza im.G.K.Boreskova SORAN

(54) **METHOD OF PREPARING ALUMINUM ALCOHOLATES**

(57) Abstract:

FIELD: inorganic materials technology.
SUBSTANCE: invention relates to aluminum alcoholates used as catalysts in organic chemistry, waterproofing agents, etc. and also being of importance because of using their hydrolysis products to prepare pure aluminum oxide and complex systems on its basis. Invention utilizes natural activity of aluminum metal in its reaction with alcohols, which allows high-quality desired products to be obtained. Aluminum is activated with indium or indium-tin gallames by contacting aluminum surface with gallame resulting in diffusion of gallame components into aluminum bulk. In particular, reactions

of aluminum with aliphatic and aromatic C₂-C₈-alcohols were performed giving rise to high (up to 98.5%) yields of desired products. EFFECT: increased yield of products and preserved environmental condition. 6 cl, 1 tbl, 10 ex



RU 2 124 518 C1

RU 2 124 518 C1

Изобретение относится к области химической технологии неорганических материалов. Алкоголяты алюминия находят широкое применение в качестве катализаторов различных процессов органической химии, в том числе алкилирования ароматических углеводородов, конденсации и полимеризации, диспропорционирования альдегидов (реакция Тищенко) и ряда других. Они также могут использоваться для селективного восстановления группы C=O в синтезах Меервейна-Понндорфа-Верлея и Опенауэра.

Алкогляты алюминия находят широкое применение в качестве гидрофобизаторов, сшивающих агентов для эпоксидных и полиэфирных смол, кремнийорганических полимеров, а также добавок к красителям. Продукты их частичного гидролиза и пиролиза - полиорганометаллоксаны - используются как компоненты термостойких покрытий.

В последние десятилетия наблюдается повышенный интерес к алкоглятам алюминия, связанный с использованием продуктов их гидролиза для получения чистого (по химическому и фазовому составу) оксида алюминия и сложных оксидных систем на основе Al_2O_3 . Полученная по алкоксотехнологии окись алюминия отличается по структурным и текстурным характеристикам от традиционной. Варьированием условий гидролиза можно влиять на основные характеристики продукта, в том числе на фазовый состав. Кроме того, температуры фазовых переходов этого продукта обычно имеют более высокие значения. Эти и ряд других соображений обусловили применение продуктов гидролиза алкоглятов алюминия в качестве катализаторов, носителей, пористых мембран, высокотемпературных керамик и т.д.

Известны различные способы получения алкоглятов алюминия, в большинстве своем основанные на реакции металлического алюминия со спиртами. Многие из них требуют внесения в зону реакции катализаторов, содержащих ртуть [Руководство по неорганическому синтезу, т.3, М., Мир, 1985, с. 910-911; А. с. СССР N 240695, кл. С 07 С 31/32, опубл. 01.04.69], хлор [А.с. СССР N 273814, кл. С 07 С 31/32, опубл. 05.02.76], натрий [А.с. СССР N 1065399, кл. С 07 С 31/32, опубл. 07.01.84] и другие добавки [Патент РФ N 2021248, кл. С 07 С 31/32, опубл. 15.10.94], что отражается на химической чистоте продукта. Другие методы требуют особого аппаратного оформления или особых условий проведения процесса [А.с. СССР N 136372, кл. С 07 С 31/32, опубл. 30.01.61; А.с. СССР N 1065399, кл. С 07 С 31/32, опубл. 07.01.84; Патент РФ N 2005711, кл. С 07 С 31/32, опубл. 15.01.94].

Наиболее близким является способ [А.с. СССР N 742422, кл. С 07 С 31/32, опубл. 25.06.80], где при получении C_3 - C_4 -алкоглятов алюминия в качестве активатора алюминия предлагается использовать металлический галлий. Смесь стружек галлия и алюминия приводится в контакт со спиртом, затем проводят синтез и выделяют продукт.

Основными недостатками метода являются следующие. Во-первых,

необходимость введения металлов в виде стружки. Как известно из практики, стадия измельчения весьма трудоемка и сопровождается неизбежной потерей металлов. Кроме того, авторы не предусматривают возможности регенерации галлия для его повторного использования. Наконец, заявлено получение лишь C_2 - C_4 -алкоглятов, тогда как для каталитических целей желательно использовать алкоксиды высших спиртов [Родионов Ю.М., Слюсаренко Е.М., Лунин В.В. Перспективы применения алкоксотехнологии в гетерогенном катализе. Успехи химии, 1996, т. 65, вып. 9, с.865-880], так как в этом случае образующиеся оксиды обладают наиболее развитой пористой структурой.

Настоящее изобретение решает задачу получения широкого спектра алкоглятов по упрощенной технологии. При этом повышаются выход и качество целевых продуктов и повышается экологическая безопасность производства.

В настоящем изобретении в качестве активатора алюминия предлагаются галламы некоторых металлов. Под термином "галлама" принято понимать раствор металла в галлии, по своему составу соответствующий эвтектике данной системы и находящийся в жидком состоянии при комнатной температуре [Федоров П.И., Мохосоев М. В. , Алексеев Ф.П. Химия галлия, индия и таллия. Новосибирск, Наука, 1977. с. 224].

В качестве нетоксичных и наиболее доступных для практического использования можно предложить, например, эвтектические системы Ga-In ($25 \pm 0,2$ мас. % In) и Ga-In-Sn ($25 \pm 0,2$ мас.% In; $13 \pm 0,2$ мас.% Sn). Использование жидких при комнатной температуре систем (галлам) значительно упрощает обеспечение контакта алюминия с активатором по сравнению со способом, предлагаемым в прототипе. При погружении алюминия в галламу в интервале температур плавления галламы и алюминия наступает активация образца. Активированный таким образом алюминий при погружении в спирт проявляет высокую природную химическую активность при комнатной температуре. Допускается использование алюминия в любом виде (гранулы, отрезки проволоки, массивные куски и т.д.). В зависимости от объема и вида исходного алюминия время активирования колеблется от 1 минуты до 100 часов. В случае, когда алюминий активируют погружением последнего в галламу с перемешиванием, после активации алюминий выдерживают при комнатной температуре не менее 1 часа. В случае, когда активируют гранулы, отрезки проволоки, массивные куски и т.д., взаимодействие исходного алюминия проводят при контакте его весовой части с не менее 0,5 весовой части алюминия, предварительно активированного галлами, как указано выше.

Для синтеза используют алифатические C_2 - C_8 -спирты (н- и изостроения), а также бензиловый спирт. Для увеличения скорости синтеза температуру процесса рекомендуется поддерживать на $5-10^\circ C$ ниже точки кипения используемого спирта.

Полученные по этой методике растворы являются очень концентрированными. Например, метод атомно-абсорбционной

спектроскопии (AAC) показал в растворе бутилата алюминия в бутаноле концентрацию 4,9 мас.% Al, что соответствует 44,6%-ному раствору алкоголята.

Селективное получение алкоголятов алюминия подтверждено методом ИК-спектроскопии.

Анализ проводился на ИК-спектрометре марки Record M-80.

Подготовка образца для исследования производилась следующим образом. Насыщенный раствор изобутилата алюминия в изобутаноле был охлажден до 0°C, в результате чего алкогольат частично выделился из раствора. Отфильтрованный на вакуум-фильтре изобутилат был спрессован в таблетку с KBr (около 7 мг алкогольата на 400 мг наполнителя). Регистрация спектров проводилась в области 400-4000 см⁻¹.

В качестве стандарта был взят 60%-ный раствор изобутилата алюминия в изобутиловом спирте (ТУ 6-09-13-513-76). Подготовка образца сравнения и регистрация спектров были идентичны.

На чертеже приведены спектры синтезированного образца (внизу) и стандартного.

Как видно, основные характеристические частоты в спектрах исследуемого образца и образца сравнения совпадают. Наличие полос 1040, 995, 935 см⁻¹ четко идентифицирует изобутилат алюминия.

Спиртовой раствор после фильтрации готов к дальнейшему использованию в зависимости от цели. В частности, его можно непосредственно применять в качестве катализатора органических синтезов, гидролизовать водой или растворами солей и т.д. В случае необходимости использования чистого алкогольата его выделяют известными способами.

Пример по прототипу.

1,26 г стружки алюминия и 0,26 г стружки металлического галлия смешивают в фарфоровой чашке, смесь загружают в круглодонную колбу и приливают 200 г изопропилового спирта. Содержимое колбы нагревают до начала реакции, которое заметно по выделению водорода, после чего нагревание прекращают. Реакция проходит без вскипания и заканчивается через 2 ч. По окончании реакции целевой продукт (изопропилат алюминия) растворяют в толуоле, отфильтровывают от шлама и отгоняют толуол. Выход целевого продукта 184 г (94%). Содержание основного вещества 99,4%.

В приведенном примере по прототипу массовое соотношение алюминия и галлия составляет около 5. При этом весь галлий вводится в реакционную среду и после реакции, вероятно, переходит в шлам. В примере выделение и регенерация галлия не предусмотрены. То есть на 5 частей используемого алюминия приходится 1 массовая часть галлия (20%), редкого, достаточно дорогого металла, который попадает в отходы.

Кроме того, как видно из примера, процесс получения алкогольата - многостадийный. Он включает в себя кроме основной стадии взаимодействия дополнительные стадии отделения продукта от шлама путем растворения продукта в толуоле с последующей перегонкой. Все это неизбежно

сопровождается потерями реагентов и негативно отражается на экологическом аспекте.

Предлагаемый нами метод получения алкогольата предполагает активацию алюминия в отдельной емкости. В зону реакции активаторы попадают с алюминием в количестве не более 1% от массы алюминия. После реакции капля активатора легко отделяется от жидких реагентов, поскольку его плотность составляет около 6 г/см³, и регенерируется. При этом потери дорогих металлов сводятся к минимуму.

Сущность предлагаемого изобретения иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1. Образец алюминия массой 2,89 г подвергают контакту с галловой индией (25±0,2 мас.% In, остальное галлий) в течение 5 минут при 50°C. После проведенной таким образом активации алюминий отделяют от галламы и выдерживают в течение 1 часа при комнатной температуре. Затем переносят в реактор, в качестве которого можно использовать плоскодонную колбу. В колбу добавляют 50 мл н-бутанола и постепенно повышают температуру реакционной среды. При 80°C скорость процесса высока, и время реакции до полного превращения алюминия составляет 1,5 часа. На дне реактора остается небольшое количество внесенного вместе с алюминием активатора. Он концентрируется в виде одной капли на дне реактора, легко отделяется от спиртового раствора алкогольата, регенерируется и возвращается на активацию.

Для подсчета выхода продукта н-бутилат алюминия гидролизуют избытком воды при нагревании. Образовавшийся гидроксид алюминия отфильтровывают и прокаливают в течение 4 часов при 800°C. Масса оксида после прокаливания 5,38 г, что соответствует выходу алкогольата 98,5%.

Примеры 2-7 проводят аналогично примеру 1.

Пример 8. Образец алюминия массой 5,32 г подвергают контакту с галловой индией (25±0,2 мас.% In, остальное галлий) в течение 5 минут при 18°C. После проведенной таким образом активации алюминий отделяют от галламы и выдерживают в течение 24 часов при комнатной температуре. Затем переносят в плоскодонную колбу. В колбу добавляют 80 мл н-бутанола и постепенно повышают температуру реакционной среды. При 80°C время реакции до полного превращения алюминия составляет 1 час. На дне реактора остается небольшое количество внесенного вместе с алюминием активатора. Он концентрируется в виде одной капли на дне реактора, легко отделяется от спиртового раствора алкогольата, регенерируется и возвращается на активацию. Выход н-бутилата 96,6%.

Пример 9. Образец алюминия массой 2,14 г подвергают контакту с галловой индией (25±0,2 мас.% In, остальное галлий) в течение 10 минут при 80°C. После этого алюминий отделяют от галламы и выдерживают в течение 4 часов при комнатной температуре. Этот металл приводят в контакт со вторым образцом алюминия массой 3,67 г и выдерживают 3

часа при температуре 80°C. Затем весь металл загружают в плоскодонную колбу, добавляют 90 мл н-гексанола и постепенно повышают температуру реакционной среды. При 155°C время реакции до полного превращения алюминия составляет 2 часа. На дне реактора остается небольшое количество внесенного вместе с алюминием активатора. Он концентрируется в виде одной капли на дне реактора, легко отделяется от спиртового раствора алкоголята, регенерируется и возвращается на активацию. Выход бутилата - 94,7%.

Пример 10. Массивный образец алюминия массой 6 кг подвергают контакту с галллой индия-олова ($25 \pm 0,2$ мас.% In; $13 \pm 0,2$ мас.% Sn; остальное галлий) следующим образом. В образце высверливаются 4 отверстия диаметром 7,2 мм, глубиной 30 мм на равных расстояниях. В каждое отверстие заливается по 7,5 г галллы. Общее количество активатора составляет 0,5% от массы взятого алюминия. Алюминий выдерживают при температуре 70°C в течение 96 часов. После этого алюминий проявляет природную активность в реакции со спиртами.

Формула изобретения:

1. Способ получения алкоголятов алюминия взаимодействием спиртов с активированным алюминием, отличающийся тем, что используют алифатические и ароматические спирты, содержащие 2 - 8 атомов углерода и алюминий,

активированный галллой индия, содержащий $25 \pm 0,2\%$ Jn, остальное - галлий, или галллой индия-олова, содержащей $25 \pm 0,2\%$ Jn, $13 \pm 0,2\%$ Sn, остальное - галлий.

5 2. Способ по п.1, отличающийся тем, что алюминий активируют погружением алюминия в галллу с перемешиванием в интервале температур плавления галллы и алюминия с продолжительностью активирования не менее 1 мин.

10 3. Способ по п.1, отличающийся тем, что взаимодействие исходного алюминия приводят при контакте его одной весовой части с не менее 0,5 вес. ч. алюминия, предварительного активированного галллами по п.2 в интервале температур плавления галллы и алюминия, в течение не менее 2 ч.

15 4. Способ по п.1, отличающийся тем, что алюминий активируют за счет диффузии компонентов галллы путем введения ее в объем алюминия в количестве не менее 0,5% от веса алюминия и выдержки в течение 5 - 100 ч в интервале температур плавления галллы и алюминия.

20 5. Способ по п.2, отличающийся тем, что алюминий после активации выдерживают при комнатной температуре не менее 1 ч.

25 6. Способ по п.1, отличающийся тем, что взаимодействие активированного алюминия со спиртом проводят в температурном интервале от 17 °C до температуры кипения спирта.

30

35

40

45

50

55

60

RU 2 1 2 4 5 1 8 C 1

| Пример | Спирт | Активатор | Взято Al, г | Взято спирта, мл | Температура реакции, °С | Время реакции, ч | Выход продукта, % |
|--------|------------|-----------|-------------|------------------|-------------------------|------------------|-------------------|
| 1 | н-Бутанол | In-Ga | 2,89 | 50 | 80 | 1,5 | 98,5 |
| 2 | н-Бутанол | In-Ga-Sn | 2,98 | 50 | 80 | 1,0 | 96,4 |
| 3 | Изобутанол | In-Ga | 3,35 | 50 | 100 | 2,0 | 97,5 |
| 4 | Этанол | In-Ga | 4,38 | 80 | 17 | 4,0 | 93,3 |
| 5 | н-Гексанол | In-Ga | 3,46 | 50 | 150 | 1,5 | 95,2 |
| 6 | н-Октанол | In-Ga-Sn | 3,80 | 50 | 185 | 1,5 | 92,3 |
| 7 | Бензиловый | In-Ga | 2,54 | 50 | 195 | 1,0 | 91,7 |

RU 2 1 2 4 5 1 8 C 1