

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

52460

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12 i, 3/02

Zgłoszono: 27.II.1964 (P 103 851)

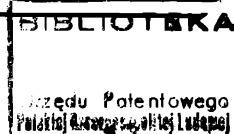
Pierwszeństwo: 27.II.1963 dla zastrz. 1 i 2
24.XII.1963 dla zastrz. 3—8
Włochy

MKP C 01 b 6/26

Opublikowano: 5.I.1967

UKD 661.968.9

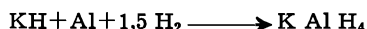
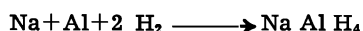
Właściciel patentu: SNAM S.p.A., Mediolan (Włochy)



Sposób wytwarzania wodorku sodowego i potasowo-glinowego

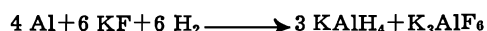
1

Wiadomo, że wodorek sodowo-glinowy NaAlH_4 i wodorek potasowo-glinowy KAlH_4 mogą być otrzymane na drodze jednej z następujących reakcji:



Metody te znane są na przykład z włoskiego opisu patentowego nr 614 037; J. Inorganic Chemistry 2,499 (1963), z belgijskiego opisu patentowego nr 600 051 i z Angewandte Chemie 73, 329 (1961). W znanych sposobach stosuje się albo metal alkaliczny albo wodorek metalu alkalicznego razem z glinem i wodorem. Taki metal lub wodorki tych metali są kosztowne i przeważnie wymagają specjalnej techniki obchodzenia się z nimi.

Stwierdzono, że wytwarzanie wodorków metali alkalicznych z glinem jest możliwe również na drodze reakcji soli metalu alkalicznego z glinem i wodorem. Według wynalazku zawieszinę soli metalu alkalicznego i metalicznego glinu ogrzewa się pod ciśnieniem wodoru w obecności odpowiedniego środka rozpraszającego. Przebieg reakcji można przedstawić schematycznie następującym równaniem:



Jako sól metalu alkalicznego przy tej reakcji można stosować fluorek potasowy lub też fluorek sodowy.

2

Reakcję przeprowadza się w autoklawie, na przykład w obrotowym autoklawie rozdrabniającym, zawierającym stalowe kulki. Tak fluorek metalu alkalicznego jak i metaliczny glin zostają doprowadzone do autoklawu w stanie uprzednio rozdrobnionym albo też rozdrobnienie następuje po ich wprowadzeniu do autoklawu, w czasie reakcji. Reakcja zachodzi jednak również dobrze bez stosowania autoklawu rozdrabniającego, przy należytych rozdrobnieniu składników przed ich wprowadzeniem do autoklawu.

Fluorek metalu alkalicznego dokładnie pozbawia się wody przed wprowadzeniem go do naczynia reakcyjnego, najkorzystniej w stanie sproszkowanym. Dla odwodnienia wystarcza na przykład wysuszenie w piecu muflowym w temperaturze 200—600 °C i rozdrobnieniu w młynie kulowym lub młynie udarowym.

W przypadku produktów handlowych zawierających wodę krystalizacyjną, takich jak na przykład $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, korzystnie jest na początku usunąć większą część wody, najkorzystniej w niskiej temperaturze pod próżnią, dla uniknięcia topienia się produktu podczas następnego ogrzewania do 500 °C.

Glin, który ma być użyty do reakcji, powinien być dobrze rozdrobniony i wolny od tlenku. Handlowy proszek glinowy (przeciętna średnica ziarn $\leq 50 \mu$) świeżo przyrządzony, jest przeważnie dostatecznie czysty. Jeżeli stosuje się proszek glinowy zawierający wykrywalne ilości tlenku, wskazane

Jest aktywowanie go lub zredukowanie przed użyciem w tym procesie, ale nie jest to warunek konieczny. Aktywowanie lub redukcję glinu przeprowadza się w znany sposób stosując mielenie na mokro ewentualnie w obecności związku alkiloglinowego, lub też ogrzewając glin z wodorem i trójalkiloglinem w temperaturze 100–150 °C pod ciśnieniem 100–200 at.

Korzystne jest stosowanie fluorku metalu alkalicznego w stosunku drobinowym do glinu 1,5:1, zachowanie tego stosunku nie jest jednak konieczne.

W sposobie według wynalazku można również stosować glin w granulkach lub opiłkach, ale w tym przypadku należy go użyć w dużym nadmiarze i po oddzieleniu od produktu reakcji zawracać do reaktora.

Chociaż reakcję można przeprowadzać również w nieobecności katalizatorów, stwierdzono, że korzystne jest dodanie małych ilości (0,1–10% moliowych w stosunku do wprowadzonego glinu) związków odpowiadających następującemu ogólnemu wzorowi:



w którym Me^1 oznacza metal alkaliczny lub metal ziem alkalicznych, n — wartościowość metalu Me^1 , Me^2 — metal drugiej, trzeciej lub czwartej głównej grupy układu okresowego pierwiastków, m — oznacza wartościowość metalu Me^2 , Y — jeden lub więcej z następujących podstawników: R, OR, H, NR_2 , F, Cl, I, CN, CNS, CNO, w których R stanowi organiczny rodnik alifatyczny cykloalifatyczny lub też aromatyczny, jednak pod warunkiem, że co najmniej jedna grupa Y — oznacza grupę R, OR, NR_2 , lub H, L — oznacza związek zasadowy (według Lewisa) wybrany z grupy eterów lub trzeciorzędowych amin, z — oznacza liczbę całkowitą, ułamek lub zero, x — oznacza liczbę całkowitą lub zero, y — oznacza liczbę całkowitą.

Z powyższej ogólnie podanej grupy katalizatorów korzystne zwłaszcza są te katalizatory, w których Me^2 stanowi glin lub cynk na przykład $AlEt_2$, F, $AlEt_3$, OEt_2 , $AlEt_3$, $Al(OPh)_2Cl$, $Al(OiPr)_2H$, $Al(OiPr)_3$, AlH_2NEt_2 , $NaEtAlEt_2$, $KClAlEtCl_2$, $NaHAl(OEt)_3$, $ZnEt_2$, $ZnEtI$, $NaH(ZnEt)_2$, $(LiPh)_3(ZnPh)_3$, $CaEt_2$, $ZnEt_2$ i podobne gdzie Et — oznacza etyl; Ph = =fenyl; iPr = izopropyl).

Ponieważ te katalizatory mogą być wytwarzane in situ w samym naczyniu reakcyjnym przez działanie odpowiednich związków na metaliczny glin lub jego wodorki, widać z tego, że inną grupę katalizatorów stosowaną w sposobie według wynalazku tworzą związki organiczne typu R-X, w których X jest chlorowcem lub grupą OH, a R — oznacza organiczny rodnik stanowiący alkil, cykloalkil albo aryl i w którym mogą być obecne inne grupy eterowe lub trzeciorzędowe grupy aminowe na przykład n-butanol, izopropanol, drugorzędowy butanol, alkohol allilowy, -2-metylo-butyn-3-ol-2, alkohol benzyłowy, monometyłowy eter glikolu etylenowego, fenol, naftol, paradwumetylo aminofenol, bromek etylowy, chlorek metallilowy, jodobenzen, eter monochlorometylowy.

W niektórych przypadkach może być korzystne zastosowanie tych organicznych związków w mie-

szanie z kwasami chlorowcowodorowymi lub chlorowcami.

Zasadniczo reakcje prowadzi się w środowisku związku organicznego, ciekłego lub przechodzącego w fazę ciekłą w temperaturze reakcji i produkt reakcji otrzymuje się jako drobną zawiesinę lub też w postaci roztworu. Jako środowisko reakcji można stosować ciecz, która nie reaguje lub bardzo powoli reaguje z reagentami lub produktami reakcji, na przykład mogą być zastosowane alifatyczne węglowodory jak n-heptan, izooktan, olej wazelinowy; węglowodory cykloalifatyczne jak cykloheksan, dekahydronaftalen; węglowodory aromatyczne jak benzen, toluen, izopropylobenzen; etery takie jak eter n-butyłowy, eter n-butyłowy glikolu etylenowego, eter dwumetyłowy glikolu dwuetylenowego, anizol, tetrahydrofuran, dwuoksan, trzeciorzędowe aminy takie jak trójetyloamina, N-etylopiperydyna, dwuetyloanilina lub ich mieszaniny.

Stosowanie związków zawierających grupę eterową zwłaszcza tetrahydrofuranu i eteru dwumetyłowego glikolu dwuetylenowego może być szczególnie pożądane gdy produkt reakcji ma być otrzymany w postaci rozpuszczonej.

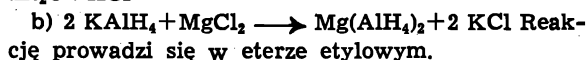
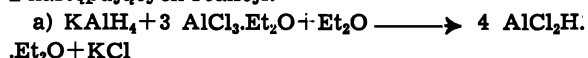
Przy stosowaniu tych rozpuszczalników, a zwłaszcza tetrahydrofuranu następuje jednak powolne działanie tego rozpuszczalnika, które prowadzi do otrzymania produktu reakcji zawierającego pewne ilości grup alkoksylowych.

Reakcję prowadzi się przeważnie w temperaturze 75–300 °C, przy czym wybrany zakres temperatur zależy w dużym stopniu od rodzaju obecnej w procesie fazy ciekłej.

Korzystne jest prowadzenie reakcji w temperaturach 120–220 °C. W obecności rozpuszczalników eterowych należy unikać wyższych temperatur.

Przeważnie stosuje się ciśnienia 1–500 at, najkorzystniej 30–300 at. Chociaż reakcja przebiega już przy 1 at, wskazane jest prowadzenie jej przy nadciśnieniu, gdyż prędkość reakcji wzrasta przy zwiększeniu ciśnienia. Jeżeli jako środowisko reakcji stosuje się związek nierozpuszczający produktów reakcji, otrzymuje się zawiesinę z kompleksowych wodorków glinu, które są zmieszane z dużą ilością fluoroglinianu odpowiedniego metalu alkalicznego i z małymi ilościami nieprzereagowanego fluorku metalu alkalicznego i glinu. Ponieważ otrzymane wodorki mają zastosowanie jako czynniki redukujące, obecność produktów ubocznych nieaktywnych w środowisku i w warunkach tych reakcji pozwala na użycie zawiesin w takim stanie w jakim są one otrzymywane w procesie według wynalazku bez oddzielania od tych nieaktywnych produktów ubocznych.

Na przykład można przeprowadzić wodór do związków łatwo rozpuszczalnych jak to wynika z następujących reakcji:



Do reakcji można stosować bezpośrednio mieszaninę produktów reakcji zawierającą oprócz $KAlH_4$ również KF i K_3AlF_6 . Osad fluoroglinianu metalu alkalicznego, fluorek i chlorek metalu alkalicznego

nie są rozpuszczalne w środowisku reakcji (eter) podczas gdy wodorek jest w nim rozpuszczalny i może być z łatwością wydzielony.

Proces prowadzi się korzystnie w eterze etylowym w temperaturze pokojowej przy normalnym mieszaniu. Wydajność wynosi 90–100% w stosunku do wprowadzonego wodorku.

Kompleksowy związek eteru etylowego z wodorkiem dwuchloroglinowym stanowi nie tylko cenny środek redukujący ale stanowi również składnik katalizatora do ewentualnej polimeryzacji. Można jednak również oddzielić ten kompleks za pomocą ekstrakcji odpowiednim rozpuszczalnikiem na przykład tetrahydrofuranem i wytrącić go z roztworu przez dodanie benzenu, eteru etylowego lub innego podobnie działającego związku.

Następujące przykłady ilustrują sposób według wynalazku, metody kontrolne i przykładowe zastosowanie.

Przykład I. — Do autoklawu o pojemności 517 ml wprowadza się 18 kulek o średnicy 20 mm, a następnie w atmosferze azotu 9,7 g handlowego proszku aluminiowego (uprzednio odtlenionego przez ogrzewanie z Al Et_3 do temperatury 150°C pod ciśnieniem 150 at wodoru), 33,8 g bezwodnego KF (wysuszonego w piecu muflowym w temperaturze 500°C) i rozartego w młynie kulowym, oraz 200 ml czystego eteru dwumetylowego glikolu dwuetylenowego. Następnie wodór spręża się do 118 at i całość ogrzewa w temperaturze 125°C w ciągu 50 godzin. Po ostudzeniu ciśnienie wynosi 93 at, a przemiana obliczona na podstawie spadku tego ciśnienia wynosi 40% wprowadzonego metalicznego glinu.

Rozpuszczony w eterze produkt reakcji filtruje się i zagęszcza do objętości wynoszącej około połowę objętości początkowej. Przez dodanie trzech objętości eteru etylowego wytrąca się biały osad, którego skład stwierdzony analizą odpowiada KAlH_4 z około 10% grup alkoksylowych związanych z glinem jako zanieczyszczenia.

Badanie promieniami X nierozpuszczalnego osadu poreakcyjnego wskazuje, że stanowi on mieszaninę K_3AlF_6 , KF i Al .

Przykład II. — Do takiego samego autoklawu jak w przykładzie I wprowadza się w atmosferze azotu 7,9 g odtlenionego proszku aluminiowego, 26,2 g rozartego bezwodnego KF, 200 ml czystego dwumetylowego eteru glikolu dwuetylenowego i 5 ml bezwodnej trójetylaminy. Następnie spręża się wodór do 136 at i całość ogrzewa przez 37 godzin w temperaturze $115\text{--}125^\circ\text{C}$. Spadek ciśnienia po oziębieniu wynosi 24 at co odpowiada 51,5% przemiany obliczonej w stosunku do wprowadzonego glinu.

Zawiesinę poreakcyjną filtruje się, przesącz zagęszcza do objętości około 60 ml, a następnie zadaje 200 ml bezwodnego eteru dwuetylowego. Z przesączu wytrąca się biały osad podobny do wytrąconego osadu z przykładu I, którego widmo w promieniach X wykazuje, że jest to KAlH_4 jak w przykładzie poprzednim ale wykazujący wyższy stopień czystości (mniejsze ilości grup alkoksylowych związanych z glinem) na skutek łagodniejszych warunków reakcji.

Przykład III. Do autoklawu w sposób opisany powyżej wprowadza się 6,7 g zredukowanego tlenku glinu, 32,2 g rozartego bezwodnego KF i 200 ml bezwodnego toluenu. Następnie spręża się wodór do 143 at i ogrzewa w temperaturze $190\text{--}210^\circ\text{C}$ w ciągu 40 godzin. Spadek ciśnienia po oziębieniu wynosi 17 at.

Zawiesinę poreakcyjną filtruje się, pozostałość na filtrze wymywa się eterem i suszy pod próżnią. Ta pozostałość daje przy rozkładzie z alkoholem 2-etyloheksylowym około 50 Nml wodoru na gram. Badanie promieniami X pozostałości na filtrze potwierdza zawartość KAlH_4 i K_3AlF_6 , z których ten ostatni jak to podano powyżej, nie przeszkadza w zastosowaniu KAlH_4 .

Przykład IV. Do autoklawu w warunkach opisanych powyżej wprowadza się 10,6 g odtlenionego proszku glinowego, 36,0 g bezwodnego rozartego KF, 200 ml bezwodnego toluenu i 2,9 ml trójetylku glinu. Wodór spręża się do 140 at i całość ogrzewa w ciągu 2 godzin w temperaturze $130\text{--}160^\circ\text{C}$. Po oziębieniu spadek ciśnienia wynosi 47 at co odpowiada przemianie 84% w stosunku do wprowadzonego metalicznego glinu.

Zawiesinę poreakcyjną filtruje się, osad wymywa n-heptanem i suszy pod próżnią. W przesączu znajduje się całość wprowadzonego trójetylku glinu. Pozostałość stała wydziela 420 Nml wodoru na gram przy traktowaniu alkoholem 2-etyloheksylowym. Analiza promieniami X potwierdza obecność KAlH_4 i K_3AlF_6 .

Dla ilustracji zastosowania tego produktu zawierającego KAlH_4 i jego zdolności redukcyjnych może posłużyć następujący przykład zastosowania. Z otrzymanej powyżej pozostałości bierze się 22 g (odpowiadające 0,205 g wodoru) zawiesza się w 150 ml bezwodnego eteru dwuetylowego w atmosferze azotu i zadaje się przy mieszaniu 230 ml eterowego roztworu AlCl_3 zawierającego 0,46 g chloru. Osad odfiltrowuje się i przemywa eterem. Otrzymany przesącz zawiera 0,185 g wodoru odpowiadające 90% wydajności teoretycznej, w postaci $\text{AlCl}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$.

Przykład V. Do autoklawu wprowadza się 8,35 g odtlenionego proszku glinowego, 22,8 g rozartego bezwodnego NaF, 200 ml bezwodnego toluenu i 2,0 ml trójetylku glinu. Następnie spręża się wodór do 151 at i ogrzewa w temperaturze 150°C w ciągu 15 godzin. Po oziębieniu ciśnienie spada o 28 at.

Zawiesinę poreakcyjną filtruje się, osad na filtrze przemywa się n-heptanem i suszy pod próżnią. Waży on 26,7 g, co odpowiada 85% w stosunku do wagi wprowadzonych składników, przy czym różnica stanowi straty mechaniczne. Osad ten wydziela 350 Nml wodoru na gram przy traktowaniu alkoholem 2-etyloheksylowym. Analiza promieniami X potwierdza obecność NaAlH_4 oraz Na_3AlF_6 . Ekstrahowanie 4,1 g tego suchego osadu czterowodorofuranem daje po wytrąceniu eterem etylowym 0,8 g NaAlH_4 , co świadczy o 92% wydajności teoretycznej.

Przykład VI. Do autoklawu wprowadza się 34,1 g handlowego proszku glinowego nieaktywowanego i nieodtlenionego. Następnie wprowadza się

113,6 g rozartego bezwodnego KF, 200 ml toluenu oraz 5,0 ml $AlEt_3$. Wodór o zawartości 4% azotu spręża się do 250 at i ogrzewa do temperatury 160–170 °C przerywając reakcję dwukrotnie dla wprowadzenia dodatkowego wodoru pod ciśnieniem 70 at. Całe ogrzewanie prowadzi się 22 godziny przy ciśnieniu wodoru 153 at. Po tym czasie i po ostudzeniu spadek ciśnienia na skutek absorpcji wodoru odpowiada przemianie 76% w stosunku do wprowadzonego proszku glinowego. Wydzielony z autoklawu osad zawierający $KAlH_4$ i K_3AlF_6 filtruje się, przemycwa i suszy. Analitycznie stwierdzono, że zawiera on 420 Nml wodoru na gram wydzielonego za pomocą alkoholu.

Przykład VII. Próbę według przykładu IV powtórzono w kolbie szklanej przy normalnym ciśnieniu atmosferycznym w ciągu 12 godzin, doprowadzając wodór rurką szklaną do kolby i przy użyciu dekaliny jako rozpuszczalnika. Otrzymano produkt, którego analiza potwierdza obecność $KAlH_4$.

Przykład VIII. Do autoklawu obrotowego o pojemności 538 ml wprowadza się 13,5 g odtlenionego proszku glinowego o powierzchni właściwej około 7500 cm^2/g zadanego $AlEt_3$ oraz wodorem w temperaturze 150 °C. Następnie dodaje się 29 g bezwodnego handlowego KF uprzednio wysuszonego w piecu muflowym w temperaturze 500 °C a następnie toluenowy roztwór katalizatora i sprężony wodór pod ciśnieniem 120 at. Autoklaw ogrzewa się do temperatury 165 °C. Z różnymi katalizatorami otrzymano następujące wyniki:

Zastosowany katalizator	Ilość katalizatora w milimolach	Czas reakcji w minutach	% przemiany Al wyliczony ze spadku ciśnienia
bez katalizatora	—	1080	0
Al Et_3	29	200	97
Al (izobutyl),	29	240	30
Al Et_2 Cl	29	360	81
Al (O izopropyl),	30	1100	86
Na Al Et_4	20	1020	60
Zn Et_2	46	270	98
n-butanol	90	1150	38
fenol	100	1100	57
bromek etylowy	90	950	64

Przykład IX. Zastosowano autoklaw o pojemności 1650 ml wyposażony w mieszadło obracające się z prędkością 1140 obrotów na minutę. Wprowadzono do autoklawu 26,2 g takiego samego aktywowanego Al jak w przykładzie VIII oraz 78 g takiego samego KF. Następnie dodano 300 ml toluenu i 11 milimoli $AlEt_3$. Wodór sprężono do 50 at. Autoklaw ogrzano do temperatury 185 °C w ciągu 20 minut otrzymując ciśnienie 61,5 at. Przy utrzymaniu tej temperatury po 100 minutach ciśnienie spadło do 32 at, a po następnych 300 minutach spadło do 26,5 at.

Po ostudzeniu produkt reakcji został przefiltrowany i w roztworze toluenowym określono ilość występujących wiązań Al-H, $AlOEt$ oraz $AlEt$

otrzymując wynik odpowiadający 66% wydajności w stosunku do wprowadzonego $AlEt_3$. Analiza wolumetryczna osadu dała wynik odpowiadający 75% przemianie KF w $KAlH_4$ w stosunku do wydajności teoretycznej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania wodoru sodowo- lub potasowo-glinowego przez reakcję metalicznego glinu oraz związku metalu alkalicznego i wodoru, **znamienny tym**, że reakcji z glinem i wodorem poddaje się fluorek sodowy lub fluorek potasowy.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcji z wodorem poddaje się dokładnie odwodniony fluorek metalu alkalicznego i metaliczny glin w postaci rozdrobnionej zawiesziny w cieplem związku organicznym z grupy węglowodórów, eterów i trzeciorzędowych amin, przy czym reakcję prowadzi się w temperaturze 75–300 °C, najkorzystniej 100–200 °C i pod ciśnieniem 1–500 at, najkorzystniej 30–300 at.
3. Sposób według zastrz. 1 lub 2, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w obecności katalizatora o ogólnym wzorze $(Me^1Y_n)_x (Me^2Y_m)_y (L)_z$, w którym Me^1 oznacza metal alkaliczny lub metal ziem alkalicznych, Me^2 — metal drugiej, trzeciej lub czwartej grupy okresowego układu pierwiastków, Y — jeden lub więcej z następujących podstawników: R, OR, H, NR_2 , F, Cl, Br, I, CN, CNS, CNO, w których R stanowi organiczny rodnik alifatyczny, cykloalifatyczny lub też aromatyczny jednak pod warunkiem, że co najmniej jeden z tych podstawników zawiera grupę R, OR, NR_2 , lub H, L — oznacza związek zasadowy (według Lewisa) z grupy eterów lub trzeciorzędowych amin, n — oznacza wartościowość Me^1 , m — oznacza wartościowość Me^2 , z — oznacza liczbę całkowitą, ułamek lub zero, x — oznacza liczbę całkowitą lub zero, y — oznacza liczbę całkowitą.
4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się związek, w którym Me^2 oznacza cynk lub glin.
5. Sposób według zastrz. 1 lub 2, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w obecności katalizatora o ogólnym wzorze $R-X$, w którym R oznacza organiczny rodnik alifatyczny, cykloalifatyczny lub aromatyczny, a X oznacza grupę OH lub chlorowec.
6. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w obecności środków chlorujących.
7. Sposób według zastrz. 1–6, **znamienny tym**, że sproszkowany metaliczny glin poddaje się reakcji z fluorkiem potasowym, w środowisku benzenu, toluenu lub eteru dwumetylowego glikolu 2-etylenowego z dodatkiem małej ilości trójetylku glinu w obecności wodoru pod ciśnieniem 30–200 at w temperaturze 120–230 °C.
8. Sposób według zastrz. 1–3, **znamienny tym**, że fluorek sodowy lub potasowy poddaje się reakcji ze sproszkowanym glinem w obecności trójetylku glinowego i wodoru pod ciśnieniem 30–200 at w temperaturze 120–230 °C przy użyciu toluenu jako środowiska reakcyjnego.

