

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

54184

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 30.IV.1965 (P 108 610)

Pierwszeństwo: 03.V.1964 Czechosłowacja

Opublikowano: 20.X.1967

Kl. 12 i, 3/02

MKP C 01 b

UKD

6/26

Współtwórcy wynalazku: inż. Milan Mamula, inż. Tomas Hanslik

Właściciel patentu: Ceskoslovenska Akademie ved, Praga (Czechosłowacja)

Sposób wytwarzania nowego wodorku sodowoglinowego

1

Znana jest synteza wodorku sodowego o wzorze NaAlH_4 z sodu lub wodorku sodowego i glinu pod ciśnieniem wodoru. Reakcję prowadzi się bądź w zawiesinie w tetrahydrofuranie (H. Clasen. Angew. Chemie 73 (1961), 332), bądź w ciekłym węglowodorze (L. I. Zacharkin, Dokł. Akad. Nauk ZSRR, 1962 tom 145 Nr 4, 793 — 796) przy katalitycznym działaniu trójetylglinu. Przy prowadzeniu reakcji w tetrahydrofuranie dochodzi już w optymalnej temperaturze reakcji 150—160°C do rozkładu rozpuszczalnika, co prowadzi do zanieczyszczenia roztworu NaAlH_4 produktami rozkładu tetrahydrofuranu. Przy przekroczeniu temperatury 165°C (czyli temperatury bliskiej optymalnej temperaturze reakcji) i przy przekroczeniu stężenia 3 moli produktu na litr roztworu, następuje eksplozja, podczas której tlen pochodzący z zastosowanego w reakcji eteru łączy się z glinem (E. C. Ashby, Inorg. Chem. Vol. 2, nr 3, 1963, 499—504).

Przy prowadzeniu reakcji w ciekłym węglowodorze nie zagraża wprawdzie takie niebezpieczeństwo, jednak szybkość reakcji i jej wydajność są znacznie niższe. W obu przypadkach potrzebne jest uprzednie długotrwałe mielenie sproszkowanego glinu, względnie aktywowanie powierzchni glinu w stężonym trójetylglinie, w podwyższonej temperaturze. E. C. Ashby stosował w tym celu na 50 g glinu 125 ml trójetylglinu. Praca z tak dużym nadmiarem samozapalnej cieczy jest bardzo

2

uciążliwa, ponieważ przy zetknięciu cieczy z atmosferą następuje eksplozja.

Szybkości reakcji syntezy wodorku, sodowoglinowego o wzorze NaAlH_4 nie można zwiększyć przez podwyższenie temperatury ponad 150—160°C przy ciśnieniu wodoru 150 ata, ponieważ wodorek ten jest termicznie mało stabilny. Już w temperaturze 200°C nie można zapobiec częściowemu rozpadowi wodorku nawet przy ciśnieniu 350 ata.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się ilościowo kompleksowy wodorek o wzorze 3 NaHAlH_3 względnie Na_3AlH_6 przez przełączenie 3 grama atomów sodu z jednym grama atomem glinu pod ciśnieniem wodoru i w podwyższonej temperaturze, w środowisku ciekłego węglowodoru.

Reakcję prowadzi się zwykle pod ciśnieniem 5—200 — ata z tym, że można stosować jeszcze wyższe ciśnienia. Przy niskim ciśnieniu reakcja przebiega bardzo powoli. Zakres temperatury, w jakiej można prowadzić proces leży w granicach 140—320°C, przy czym w temperaturze powyżej 320°C produkt ulega rozpadowi, a w temperaturze poniżej 140°C nawet przy stosowaniu wysokiego ciśnienia reakcja przebiega bardzo powoli.

Sposobem według wynalazku wodorek sodowoglinowy o wzorze Na_3AlH_6 można otrzymać również przez poddanie reakcji z wodorem wodorku sodowego i glinu w stosunku molowym 3:1.

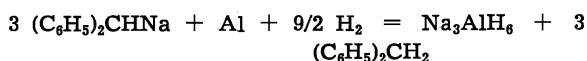
Reakcję prowadzi się w ciekłym środowisku, najkorzystniej węglowodoru, takiego jak np. heptan,

oktan, benzyna, nafta, benzen, toluen, ksylen itd. Stwierdzono poza tym, że reakcję można przyspieszyć jeśli powierzchnię glinu uaktywni się uprzednio. Aktywację glinu uzyskuje się przez jego zmie-

lenie ze stopionym sodem, przy czym aktywowanie następuje zarówno na skutek mielenia, jak i zetknięcia się glinu z sodem.

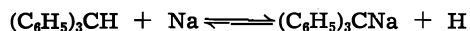
Stwierdzono, że Na_3AlH_6 jest o wiele bardziej stabilny od wodoru o wzorze NaAlH_4 , dzięki czemu syntezę można prowadzić w temperaturze podwyższonej do 320°C , przy ciśnieniu wodoru 150 ata.

Syntezę nowego wodoru przyspiesza się przez dodanie substancji, która posiada łatwo odszczepiający się atom wodoru i która działa jako nośnik sodu. W przypadku np. dwufenylometanu wodorek sodowy reaguje w następujący sposób:

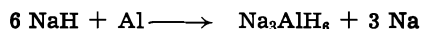


O ile reakcję tę prowadzi się w zawiesinie w ciekłym węglowodorze w temperaturze powyżej 250°C , to utworzony roztwór dwufenylometanosodu w niepolarnym rozpuszczalniku zachowuje się w wyższych temperaturach i pod ciśnieniem wodoru jak roztwór wodoru sodowego w niepolarnym rozpuszczalniku. W ten sposób ułatwione zostaje reagowanie wodoru sodowego z powierzchnią glinu.

Przy zastosowaniu np. trójfenylometanu reakcja przebiega następująco:



Utworzony wodorek sodu może dalej reagować z glinem:



Do grupy tych substancji, które przez odszczepianie wodoru i przenoszenie sodu przyspieszają syntezę nowego wodoru należą: dwufenylometan, trójfenylometan, toluen, izopropylbenzen, cymol, antracen i fluoren.

Pomyślny wpływ na przebieg reakcji ma również dodatek wodoru sodowo-glinowego o wzorze NaAlH_4 , lub Na_3AlF_6 lub trójetyloglinu a ponieważ reakcja przebiega w układzie heterogenicznym: faza stała — faza ciekła — faza gazowa, zaleca się w celu podniesienia wydajności i podwyższenia szybkości reakcji — odnawiać powierzchnię reagującego glinu w czasie reakcji przez jego mielenie.

Za pomocą analizy rentgenowskiej według Debey — Schevvera stwierdzono, że związek otrzymany sposobem według wynalazku jest indywiduum chemicznym, którego budowa krystalograficzna jest identyczna z budową kriolitu Na_3AlF_6 . Okazało się także, że nowy wodorek sodowo-glinowy o wzorze Na_3AlH_6 jest bardzo reaktywny i w związku z tym jest cennym produktem wyjściowym do wytwarzania innych związków chemicznych.

Sposób według wynalazku ilustrują następujące przykłady:

Przykład I. 3 gramoatomy sodu i 1 gramoatom glinu w postaci proszku (podziarno z sita o średnicy oczek 0,06 mm), 400 ml toluenu, 2 kg kulek stalowych o średnicy 12 mm, 0,1 gramocząsteczki NaAlH_4 i 2 g trójfenylometanu wprowadzono do autoklawu o pojemności 2,5 litra. Po zamknięciu autoklawu włączano na zimno wodór pod ciśnieniem 140 at., otrzymany elektrolitycznie, o zawartości maksimum 0,1% tlenu przy jednoczesnym mieszaniu (szybkość mieszadła 125 obr/min) i w ciągu godziny ogrzano do temperatury $180-270^\circ\text{C}$, przy czym temperaturę tę utrzymywano w ciągu 6 godzin aż do zakończenia reakcji. Reakcja zaczęła zachodzić już w temperaturze 170°C . Po ochłodzeniu autoklawu usunięto z niego mieszaninę poreakcyjną w postaci białej masy, z której oddzielono toluen przez dekantację i odsączenie a otrzymany produkt wysuszono w próżni. Na drodze analizy ustalono zawartość 91% Na_3AlH_6 . Na rentgenogramie stwierdzono oprócz linii Na_3AlH_6 (identycznych z liniami Na_3AlF_6 , lecz o różnej intensywności) również słabe linie NaH i Al.

Przykład II. Syntezę prowadzono jak w przykładzie I, lecz w temperaturze $180-270^\circ\text{C}$ w ciągu 11 godzin. Po zdekantowaniu, odsączeniu i wysuszeniu produktu stwierdzono w nim zawartość 97% Na_3AlH_6 . Na rentgenogramie stwierdzono jedynie linie Na_3AlH_6 .

Przykład III. 3 kg mieszaniny sodu i proszku glinowego o zawartości 75% sodu i 25% glinu w odniesieniu do ich ciężarów atomowych mielono w ciągu godziny w atmosferze argonu w młynie śrubowo-kulowym, w temperaturze powyżej temperatury topnienia sodu w celu zwilżenia glinu sodem i całkowitego zaktywowania, to jest uwolnienia powierzchni glinu od warstwy tlenku. Następnie mieszaninę tę przetłoczono przy stałym mieszaninzie za pomocą argonu do uprzednio ogrzanego autoklawu z mieszadłem. Do autoklawu doprowadzono równocześnie innym przewodem 6 litrów toluenu, zawierającego 1% trójetyloglinu i włączano wodór elektrolityczny. Ciśnienie wodoru wynosiło 15—150 ata. Reakcję prowadzono w ciągu 30 minut w temperaturze 280°C stale mieszając. Po usunięciu toluenu produkt w postaci proszku w zawiesinie w strumieniu wodoru odprowadzono pneumatycznie pod ciśnieniem do pojemnika ciśnieniowego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowego wodoru sodowo-glinowego o wzorze Na_3AlH_6 , **znamienny tym**, że glin i sól lub wodorek sodu poddaje się reakcji zachowując stosunek molowy glinu do sodu lub wodoru sodu jak 1 : 3, przy czym reakcję prowadzi się w temperaturze $140-320^\circ\text{C}$, pod ciśnieniem wodoru 5—200 ata, w środowisku ciekłego węglowodoru nie ulegającego rozkładowi w temperaturze prowadzenia procesu.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcji poddaje się sproszkowany glin, uprzednio aktywowany przez zmiełenie w stopionym sodzie, w stosunku 3 mole sodu na 1 mol glinu.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako ciekły węglowodór stosuje się heptan, oktan, benzynę, naftę, benzen, toluen, ksylen itd.
4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że do środowiska reakcyjnego wprowadza się do-

datkowe substancje przyspieszające reakcję, jak toluen, dwufenylometan, trójfenylometan, izopropylobenzen, cymol, antracen, fluoren, wodorek sodowo glinowy o wzorze NaAlH_4 lub kriolit Na_3AlF_6 .