



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

201 494

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 10 04 79
(21) PV 2448-79

(51) Int. Cl.³C 01 F 7/04

(40) Zveřejněno 29 02 80
(45) Vydáno 01 03 83

(75)

Autor vynálezu ČÁSENSKÝ BOHUSLAV ing.CSc., PRAHA, MACHÁČEK JIŘÍ ing.CSc., KRALUPY NAD
VLTAVOU a KRÍŽ OTOMAR ing.CSc., PRAHA

(54) Způsob výroby tetraamidohlinitanu sodného

1

Vynález se týká způsobu výroby tetraamidohlinitanu sodného ze sodíku, hliníku a amoniaku.

Tetraamidohlinitan sodný byl poprvé připraven v malém množství v roce 1923 a izolován z roztoku kapalného amoniaku jako bílá krystalická látka stálá do 70 °C (Bergstrom F.W.: J.Am.Chem.Soc. 45 (2) 788 (1923)). Byl připraven v prostředí kapalného amoniaku z amidu sodného a amalgamovaného hliníku. Místo amidu sodného byl rovněž použit sodík. Reakce byla provedena v zatavených skleněných zkumavkách ve tvaru T. Reakční doba se pohybovala okolo 24 hodin. Ukončení reakce bylo indikováno odbarvením roztoku. Maximálně získané množství bylo 1,3 g, což odpovídalo 75%nímu výtěžku na předložený sodík. Tento způsob provedení reakce byl využit v pozdější době při přípravě tetraamidohlinitanu sodného pro výzkum jeho vlastností (Brec R., Rouxel J.: Bull.Soc.Chim.France 1968 (2) 721; C.R. Acad.Sci., Ser.C 264, 512 (1967)), přestože byla popsána příprava této sloučeniny reakcí tetrahydridohlinitanu sodného se suchým amoniakem (Finholt A.E. a kol.: Inorg.Chem. 2 504 (1963)).

Pro průmyslovou realizaci syntézy tetraamidohlinitanu sodného přichází v úvahu syntéza ze sodíku, hliníku a amoniaku, to je běžných produktů chemického průmyslu. Při provádění reakce podle shora uvedeného postupu za použití větších navážek dochází po uplynutí indukční periody k neřízené exotermní reakci, která může způsobit nebezpečné přehřátí ka-

201 484

palného amoniaku přítomného v reakční směsi a současně i znehodnocení produktu.

Tyto nedostatky odstraňuje způsob výroby tetraamidohlinitanu sodného ze sodíku, hliníku v přebytku a kapalného amoniaku podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že k předloženému sodíku a hliníku se dávkuje amoniak v závislosti na množství uvolněného vodíku tak, aby teplota reakční směsi nepřestoupila hodnotu 69°C , přičemž minimální konečné množství přidaného amoniaku na předložený sodík je molárně 10:1.

Podle vynálezu lze provést přípravu tetraamidohlinitanu sodného s výhodou tak, že se reakce provede za přítomnosti iontu přechodového kovu, například v přítomnosti chloridu železitého.

Výhodou vynálezu je, že tetraamidohlinitan sodný vzniká postupně, kontrolovanou reakcí, což umožňuje její bezpečné provedení. Reakce se provádí při počáteční teplotě 20 až 25°C . V případě, že zahájení reakce je zdlouhavé, stačí ohřát reakční směs o 5 až 10°C . Před zahájením reakce se k reakční směsi přidá zhruba jedna pětina množství kapalného amoniaku a teprve po uvolnění vodíku se přidává další množství. To umožňuje rozložit uvolněné reakční teplo na delší časový úsek a reakci řídit tak, aby nedošlo k překročení teploty rozkladu tetraamidohlinitanu sodného (69°C) nebo kritické teploty amoniaku ($t_k=132^{\circ}\text{C}$ a $p_k=11,2\text{ MPa}$). Teoretické množství uvolněného vodíku při syntéze 1 molu tetraamidohlinitanu sodného je 2 moly. Reakční teplotu je nejlépe udržovat v rozmezí 40 až 60°C . Tlak kapalného amoniaku při teplotě 40°C je $1,53\text{ MPa}$ a při 60°C $2,58\text{ MPa}$. Po přidání teoretického množství amoniaku (4 moly na 1 mol předloženého sodíku) proběhne syntéza, podle množství uvolněného vodíku, na 70 %. Teoretické množství uvolněného vodíku se dosáhne po přidání 10 až 12 molů amoniaku na 1 mol předloženého sodíku. Přítomnost katalyzátoru umožňuje rychlejší začátek reakce. Množství katalyzátoru se pohybuje v rozmezí $0,01$ až $0,5\text{ g}$ na 1 mol tetraamidohlinitanu sodného.

Takto získaný tetraamidohlinitan sodný lze využít jako nejvhodnější surovinu pro průmyslovou výrobu tetralaktamohlinitanu sodného podle čs. autorského osvědčení č. 185381.

Dále je popsáno několik příkladů provedení způsobu podle vynálezu.

Příklad 1

Do 2litrového míchadlového autoklávu (kotvové míchadlo, 130 otáček za minutu) bylo předloženo 69 g sodíku (3 moly) a 124 g 98%ního hliníku ve formě krupice o povrchu $0,180\text{ m}^2/\text{g}$ (4,5 mol). Autokláv byl po uzavření připojen kapilárou k tlakové nádobě s odváženým množstvím bezvodého amoniaku (527 g, tj. 31 mol), který byl postupně přetlačován rozdílem tlaku k reakční směsi. Po přidání zhruba jedné čtvrtiny bylo zapnuto míchání a teplota reakční směsi byla udržována na 40°C . Během 1,5 hod stoupl tlak z $1,5\text{ MPa}$ na $3,2\text{ MPa}$. Poté byl během 1 hodiny přidán zbyvajícím amoniak. Teplota reakční směsi byla udržována při 50 až 55°C . Po 7 hodinách dosáhl tlak v autoklávu hodnoty $15,2\text{ MPa}$. Ukončení reakce bylo indikováno ustálením hodnoty tlaku uvolněného vodíku. Po ukončení reakce byl vypuštěn uvolněný vodík a do autoklávu k reakční směsi přidáno rozdílem tlaku 300 g

kapalného amoniaku. Rozmíchaná reakční směs byla přetlačena na připojený filtr. ^{201 494} Výpusť filtrátu ústila do odvězdušeného zásobníku (2litrové skleněné baňky), z něhož byl postupně odpařován amoniak do zásobníku amoniaku. Po skončení filtrace byl autokláv a filtr promyt dvakrát 600 g amoniaku a po odpaření amoniaku ze spojených filtrátů bylo získáno 291 g bílé krystalické látky o analýze 21,20 % Na, 22,29 % Al a 46,76 % N; poměr Na : Al : N = 1,11 : 1 : 4,04. Výtěžek reakce na předložený sodík byl 89,4 %.

Příklad 2

Do 2litrového míchadlového autoklávu bylo předloženo 69 g sodíku (3 moly), 124 g 98%ního hliníku ve formě krupice o povrchu $0,180 \text{ m}^2/\text{g}$ (4,5 mol) a 1,4 g chloridu železitého. Autokláv byl po uzavření připojen kapilárou k tlakové nádobě s odváženým množstvím bezvodého amoniaku (552 g, tj. 32,5 mol), který byl postupně přidáván rozdílem tlaku k reakční směsi. Po přidání zhruba jedné čtvrtiny bylo zapnuto míchání a teplota reakční směsi byla udržována při 30 °C. Během 1 hodiny stoupl tlak z 1,2 MPa na 3,1 MPa. Pak byl během 1,2 hod přidán zbylý amoniak. Teplota reakční směsi byla udržována při 50 až 55 °C. Po 6 hodinách dosáhl tlak v autoklávu hodnoty 15,1 MPa. Další postup zpracování byl stejný jako v příkladu 1. Po odpaření amoniaku ze spojených filtrátů bylo získáno 288 g bílé krystalické látky o analýze 20,39 % Na, 22,93 % Al a 47,75 % N; poměr Na : Al : N = 1,04 : 1 : 4,01. Výtěžek reakce na předložený sodík byl 85,1 %.

Příklad 3

Do 200 ml třepacího autoklávu obsahujícího 3 ocelové míchací koule o průměru 1,2 cm bylo předloženo 2,3 g Na (0,1 mol), 4,1 g 98%ního hliníku ve formě krupice o povrchu $0,180 \text{ m}^2/\text{g}$ (0,15 mol) a 0,05 g katalyzátoru. Autokláv byl po uzavření připojen kapilárou k tlakové ampuli s odváženým množstvím bezvodého amoniaku, který byl postupně přidáván rozdílem tlaku k reakční směsi. Přidání bylo provedeno během 20 minut. Počáteční teplota reakční směsi byla udržována na 30 °C a konečná reakční teplota při 50 až 60 °C. Tlak v autoklávu byl odečítán v intervalu 15 minut a reakce byla ukončena po získání tří stejných hodnot tlaku při konstantní teplotě. Po ukončení reakce byl vypuštěn uvolněný vodík společně s amoniakem přes vymrazovací chladiče (CO_2 + ethanol). Poté vodík procházel promývačkou s H_2SO_4 a plynoměrem byl změřen jeho objem. Po odpaření veškerého amoniaku byl autokláv otevřen a k reakční směsi bylo přidáno 60 g 6-kaprolaktamu a 60 ml toluenu. Po uvolnění amoniaku byla reakční směs zahřáta a pak odfiltrovány nerozpustné podíly. Získaný roztok byl analyzován na obsah sodíku a hliníku. Veškerý sodík při tomto zpracování byl převeden do roztoku. Výsledky jsou uvedeny v následující tabulce.

katalyzátor	množství molů NH_3 ($\text{NH}_3 : \text{Na}$)	množství uvolněného vodíku, % H_2	atom.poměr zreag.kovů
VCl_5	14,1	100,0	1,04 : 1
ZnCl_2	10,2	100,0	1,08 : 1
$\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-iso})_4$	10,1	99,0	1,07 : 1
CrBr_3	9,4	100,0	1,009 : 1
FeCl_3	7,4	96,7	1,12 : 1
FeCl_3	5,9	90,8	1,15 : 1
FeCl_3	3,8	70,1	1,58 : 1
FeCl_3	3,2	55,0	2,15 : 1

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby tetraamidohlinitanu sodného ze sodíku, hliníku v přebytku a kapalného amoniaku, vyznačený tím, že k předloženému sodíku a hliníku se dává amoniak v závislosti na množství uvolněného vodíku tak, aby teplota reakční směsi nepřestoupila hodnotu 69°C , přičemž minimální konečné množství přidaného amoniaku na předložený sodík je molárně 10 : 1.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se reakce provede za přítomnosti iontu přechodového kovu, například v přítomnosti chloridu železitého.