

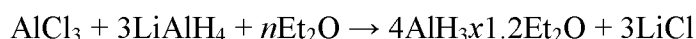
## Sposób otrzymywania stabilizowanego wodoru glinu

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania stabilizowanego  $\alpha$ - $\text{AlH}_3$ . Metoda charakteryzuje się niskim zużyciem rozpuszczalników oraz wysoką czystością otrzymanego produktu. Wodorek glinu znajduje zastosowanie jako dodatek energetyczny do stałych paliw rakietowych, katalizator reakcji polimeryzacji olefin, silny czynnik redukujący, a także jako źródło wodoru w ogniwach paliwowych i bateriach.

Wodorek glinu jest w warunkach normalnych związkiem termodynamicznie nietrwałym (J. Graetz, J. J. Reilly, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 22181.), lecz trwałym kinetycznie (J. Graetz, *Chem. Soc. Rev.*, 38 (2009) 73.) i może być przechowywany bez utraty wodoru długi czas. Ostatnie badania wykazały, że próbka  $\alpha$ - $\text{AlH}_3$  zachowuje 96% początkowej zawartości wodoru po 30 latach przechowywania na powietrzu (G. Sandrock, J. Reilly, J. Graetz, W.-M. Zhou, J. Johnson, J. Węgrzyn, *Appl. Phys. A*, 80 (2005) 687.).

$\text{AlH}_3$  występuje w co najmniej siedmiu odmianach polimorficznych, które zidentyfikowano eksperymentalnie (F.M. Brower, N.E. Matzek, P.F. Reigler, H.W. Rinn, C.B. Roberts, D.L. Schmidt, J.A. Snover, K. Terada, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 2450.). W czystej formie wodorek glinu został otrzymany po raz pierwszy przez Finholta, Bonda i Schlesingera jako ciało stałe wytrącone z roztworu eterowego (A.E. Finholt, A.C. Bond jr., H.I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (1947) 1199.).

Znana jest metoda syntezy wodoru glinu polegająca na reakcji chlorku glinu z wodorkiem litowo-glinowym w obecności donora elektronów, którym jest eter lub amina (schemat 1).



Schemat 1

Reakcję prowadzi się przy stosunku molowym glinowodoru litu do chlorku glinu 3:1 lub 4:1, w temperaturze pokojowej lub wyższej, nawet powyżej  $90^\circ\text{C}$ , w atmosferze gazu obojętnego, rozpuszczalnikiem jest eter dietylowy lub mieszanina tego eteru z węglowodorem aromatycznym, np. toluenem. Po zakończeniu reakcji mieszaninę poreakcyjną sączy się w celu usunięcia chlorku litu będącego produktem ubocznym. Do przesącza dodaje się roztwór wodoru metalu alkalicznego, np.  $\text{LiBH}_4$  lub mieszaninę  $\text{LiAlH}_4/\text{LiBH}_4$  w stosunku

molowym 1/1 lub 2/1, i otrzymaną mieszaninę ogrzewa się pod zmniejszonym ciśnieniem usuwając jednocześnie rozpuszczalnik. Destylację prowadzi się do momentu, w którym w mieszaninie reakcyjnej pozostanie 10-15% początkowej ilości eteru. Powstały osad wydziela się przez sączenie. W celu usunięcia substratów oraz produktów ubocznych otrzymany osad dodaje się do roztworu 5-15% roztworu kwasu solnego, w temperaturze pokojowej.

W wyniku reakcji otrzymuje się kompleks akceptorowo-donorowy wodoru glinu z eterem (na przykład w publikacjach J. Graetz, J. J. Reilly, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 22181 B. M. Bulychev, P. A. Storozhenko, V. N. Fokin, *Russ. Chem. Bull., Int.Ed.* 58 (2009) 1817; B. M. Bulychev, V. N. Verbetskii, and P. A. Storozhenko, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 53 (2008) 1000 lub z aminą (na przykład w publikacji J.K. Ruff, M.F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 2141).

Jeżeli donorem elektronów jest eter dietylowy, tworzenie adduktu jest reakcją odwracalną i możliwe jest usunięcie eteru przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem. Proces ten jest jednak bardzo czuły na warunki prowadzenia reakcji (temperatura, ciśnienie, czas) i często prowadzi do gwałtownego rozkładu wodoru glinu.

Znana jest również reakcja wodoru litowo-glinowego z 100%  $H_2SO_4$  w tetrahydrofuranie (N. M. Yoon, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 (1966) 1464). Z kolei bezpośrednia synteza wodoru glinu z metalicznego glinu i wodoru wymaga stosowania bardzo wysokiego ciśnienia (~2,5 GPa), co powoduje, że jest to metoda energo- i kosztochłonna, a tym samym niepraktyczna (na przykład w publikacji S.K. Konovalov, B.M. Bulychev, *Inorg. Chem.*, 34 (1995) 172). Znane są również metody: elektrochemiczna (R. Zidan, B.L Garcia-Diaz, C.S. Fewox, A.C. Stowe, J.R. Gray, A.G. Harter, *Chem. Comm.*, (2009) 3717) i mechanochemiczna metoda syntezy wodoru glinu w młynie kulowym (na przykład publikacja M. Paskevicius, D.A. Sheppard, C.E. Buckley, *J. Alloy. Compd.*, 487 (2009) 370).

Znana reakcja chlorku glinu z wodorciem litowo-glinowym w obecności donora elektronów, ze względu na powstawanie nietrwałych odmian polimorficznych wodoru glinu, prowadzona jest w dużym rozcieńczeniu, przez co wymaga stosowania dużej ilości rozpuszczalników organicznych. Na etapie usuwania eteru dietylowego produkt jest bardzo wrażliwy na obecność wilgoci i powietrza. Szczelność układu oraz czystość stosowanych odczynników ma bezpośredni wpływ na wydajność produktu końcowego. Etap przemywania otrzymanej po reakcji mieszaniny wodorów metali alkalicznych jest niezwykle niebezpieczny, ze względu na niestabilność pozostałych składników mieszaniny poreakcyjnej.

Sposób według wynalazku polega na reakcji chlorku glinu z glinowodorkiem litu w eterze dietylowym, przy stosunku molowym glinowodorku litu do chlorku glinu 4.6-5:1, w atmosferze gazu obojętnego, w przedziale temperatur od  $-75$  do  $-15^{\circ}\text{C}$ , korzystnie w czasie 5-20 minut, w celu otrzymania roztworu kompleksu wodorku glinu o stężeniu molowym od 0.4 do 0.45M. Po zakończeniu reakcji mieszaninę poreakcyjną sączy się w celu usunięcia chlorku litu będącego produktem ubocznym. Do otrzymanego przesączu dodaje się roztwór mieszaniny wodorków metali alkalicznych  $\text{LiAlH}_4/\text{LiBH}_4$  w stosunku molowym od 1/2 do 1/100, oraz 2-3 krotny nadmiar rozpuszczalnika aromatycznego w stosunku do eteru dietylowego. Otrzymaną mieszaninę ogrzewa się pod zmniejszonym ciśnieniem usuwając jednocześnie eter dietylowy. Destylację prowadzi się do momentu, w którym w mieszaninie reakcyjnej pozostanie 10-15% początkowej ilości eteru. Powstały osad wydziela się przez sączenie i przemywa eterem dietylowym. Otrzymany osad dodaje się do schłodzonego do temperatury  $5-10^{\circ}\text{C}$  10-15% odtlenionego roztworu kwasu solnego w celu usunięcia substratów oraz produktów ubocznych.

Jako rozpuszczalnik aromatyczny korzystnie stosuje się toluen, ksylen, benzen, etylobenzen. Korzystnie rozpuszczalnik organiczny zawraca się do reakcji.

Sposób według wynalazku, dzięki zastosowaniu wysokiego stężenia kompleksu wodorku glinu i niskiej temperatury pozwala ograniczyć ilości używanych rozpuszczalników organicznych i zwiększyć ilość otrzymywanego produktu przy zachowaniu tych samych rozmiarów aparatury.

Dzięki prowadzeniu reakcji chlorku glinu z glinowodorkiem litu w znacznie obniżonej temperaturze udało się zwiększyć stężenie otrzymanego w niej roztworu wodorku glinu nie otrzymując przy tym osadu odmian polimorficznych. Dodanie do przesączu mieszaniny wodorków w zdefiniowanym w wynalazku stosunku, nie tylko stabilizuje powstawanie produktu końcowego, ale także, dzięki silnym higroskopijnym właściwościom, pozwala obniżyć rygor prowadzonej reakcji, zapewniając wyższe wydajności nawet przy zastosowaniu rozpuszczalników zawierających ślady wilgoci. Dzięki zastosowaniu odtlenionego i schłodzonego roztworu kwasu solnego do przemywania otrzymanej w reakcji mieszaniny wodorków metali alkalicznych znacznie zwiększyło się bezpieczeństwo tego procesu, odtleniony roztwór oraz dodawanie surowego produktu w atmosferze gazu obojętnego niweluje ryzyko wybuchu, a obniżona temperatura zapobiega rozkładowi  $\alpha\text{-AlH}_3$  podczas tego procesu. Oczyszczanie i zawracanie rozpuszczalników użytych podczas reakcji pozwoliło zmniejszyć ilość powstających odpadów oraz ograniczyć ilość odczynników używanych do oczyszczania rozpuszczalników przed reakcją.

Sposób według wynalazku pozwala zawrócić rozpuszczalniki organiczne, co znacznie zmniejsza koszty syntezy.

Sposób według wynalazku pozwala uzyskać w sposób powtarzalny produkt o wysokiej czystości i stabilności, z wydajnością 75-85%, podczas gdy reakcja prowadzona w znany sposób jest bardzo wrażliwa na zanieczyszczenia i szczelność układu, czego rezultatem jest niestabilna wydajność produktu, w zakresie 15-90%.

Sposób według wynalazku został bliżej przedstawiony w przykładach.

Przykład 1.

Reakcja  $\text{LiAlH}_4$  z  $\text{AlCl}_3$

Wszystkie operacje były prowadzone w atmosferze oczyszczonego gazu obojętnego azotu lub argonu.

Roztwór  $\text{LiAlH}_4$  (5.25 g, 4.6-krotny nadmiar w stosunku do  $\text{AlCl}_3$ ) w  $\text{Et}_2\text{O}$  (270 mL) w  $\text{Et}_2\text{O}$  umieszczono w łaźni o temperaturze  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ . Roztwór  $\text{AlCl}_3$  (4.12 g) w  $\text{Et}_2\text{O}$  (40 mL) o temperaturze  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  dodano do intensywnie mieszanej uprzednio schłodzonej zawiesiny  $\text{LiAlH}_4$  w  $\text{Et}_2\text{O}$ . Mieszaninę reakcyjną mieszano w  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  przez 10 min, po czym przesączono ją w celu usunięcia  $\text{LiCl}$  będącego produktem ubocznym reakcji. Przesącz przechowywano w zamrażalniku w  $-30\text{ }^\circ\text{C}$ . Do kolby zawierającej toluen (1200 mL, 3.5 razy ilość  $\text{Et}_2\text{O}$ ) dodano roztwór  $\text{LiBH}_4$  (1.35g) i  $\text{LiAlH}_4$  (0.9g) w  $\text{Et}_2\text{O}$  (50ml). Następnie do otrzymanego roztworu dodano przesącz otrzymany w reakcji  $\text{LiAlH}_4$  z  $\text{AlCl}_3$ . Kolbę umieszczono w łaźni wodnej i mieszając ogrzewano do  $55\text{-}65\text{ }^\circ\text{C}$ , podczas ogrzewania pod zmniejszonym ciśnieniem oddestylowano 85-90%  $\text{Et}_2\text{O}$ . Po oddestylowaniu większości  $\text{Et}_2\text{O}$  roztwór w kolbie ogrzewano w temperaturze  $82\text{-}85\text{ }^\circ\text{C}$  przez 2 godziny, podczas ogrzewania w około  $70\text{ }^\circ\text{C}$  w roztworze pojawił się biały osad. Następnie zawiesinę ogrzano do  $90\text{-}93\text{ }^\circ\text{C}$  i utrzymywano w tej temperaturze przez 20 minut, po czym kolbę schłodzono do temperatury pokojowej. Zawiesinę przesączono, a otrzymany osad przemyto trzykrotnie  $\text{Et}_2\text{O}$  a następnie wysuszono.

Przykład 2.

Stabilizacja  $\alpha\text{-AlH}_3$

Otrzymany osad dodano do schłodzonego 10% wodnego roztworu  $\text{HCl}$  i mieszano przez 2h. Otrzymaną zawiesinę przesączono, a następnie przemyto wodą destylowaną do obojętnego odczynu, trzykrotnie  $\text{EtOH}$ , trzykrotnie  $\text{Et}_2\text{O}$ . Otrzymany biały osad suszono przez godzinę pod zmniejszonym ciśnieniem (pompa olejowa) w  $45\text{ }^\circ\text{C}$ . Otrzymano 2.789 g produktu (wydajność 75.3 %).

Analiza TGA wykazała ubytek 9.685 % masy próbki w temperaturze około  $170\text{ }^\circ\text{C}$ .

Obliczony skład  $\text{AlH}_3$  C, -, H, 10.077 ; Analiza spaleniowa wykazała C, -, H, 9.965.

Przykład 3.

Regeneracja rozpuszczalników organicznych.

Eter dietylowy wydestylowany podczas wydzielenia  $\alpha\text{-AlH}_3$  został zawrócony do kolejnej reakcji  $\text{AlCl}_3$  z  $\text{LiAlH}_4$ . Po rozdestylowaniu przesącza otrzymanego podczas wydzielenia  $\alpha\text{-AlH}_3$  możliwe jest odzyskanie 90% toluenu użytego do reakcji. Otrzymany w ten sposób toluen jest wystarczająco czysty do bezpośredniego ponownego użycia.