

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012126297/05, 22.06.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
22.06.2012

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 22.06.2012

(43) Дата публикации заявки: 27.12.2013 Бюл. № 36

(45) Опубликовано: 20.04.2014 Бюл. № 11

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: ЕР 0130016 A2, 02.01.1985. UA 11387
A1, 25.12.1996. SU 1823387 A1, 20.09.2003. SU
266748 A1, 15.10.1978. WO 1984001390 A1,
12.04.1984. JP 56059620 A 23.05.1981; . JP
56057392 A, 19.05.1981

Адрес для переписки:

660036, г.Красноярск, Академгородок, 50, стр.24,
Институт химии и химической технологии СО
РАН, Л.Г. Вецнер

(72) Автор(ы):

Закиров Роман Альфритович (RU),
Парфенов Олег Григорьевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт химии и
химической технологии Сибирского
отделения Российской академии наук
(ИХХТ СО РАН) (RU)

C2

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ДОДЕКАБОРИДА АЛЮМИНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано в химической технологии. Способ синтеза додекаборида алюминия включает смешение паров субхлорида алюминия и паров хлорида или фторида бора. Один вариант синтеза додекаборида алюминия включает пропускание паров субхлорида алюминия над элементным бором. Второй вариант синтеза включает пропускание паров субхлорида алюминия над расплавом борного ангидрида. Пары субхлорида

алюминия получают пропусканием над расплавом алюминия паров хлорида алюминия, или молекулярного хлора, или хлороводорода. Изобретение позволяет уменьшить размер синтезируемых частиц додекаборида алюминия и исключить стадию фильтрации и разделения кристаллов додекаборида алюминия от диборида алюминия и расплава алюминия. 1 з.п. ф-лы, 6 пр.

RU

R U 2 5 1 3 4 0 2 C 2

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: 2012126297/05, 22.06.2012

(24) Effective date for property rights:
22.06.2012

Priority:

(22) Date of filing: 22.06.2012

(43) Application published: 27.12.2013 Bull. № 36

(45) Date of publication: 20.04.2014 Bull. № 11

Mail address:

660036, g.Krasnojarsk, Akademgorodok, 50, str.24,
Institut khimii i khimicheskoy tekhnologii SO RAN,
L.G. Vetsner

(72) Inventor(s):

Zakirov Roman Al'fritovich (RU),
Parfenov Oleg Grigor'evich (RU)

(73) Proprietor(s):

Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe
uchrezhdenie nauki Institut khimii i
khimicheskoy tekhnologii Sibirskogo otdelenija
Rossijskoj akademii nauk (IKhKhT SO RAN)
(RU)

(54) METHOD OF OBTAINING ALUMINIUM DODECABORIDE

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention can be applied in chemical technology. Method of aluminium dodecaboride synthesis includes mixing aluminium subchloride vapour and boron chloride or fluoride vapour. One version of aluminium dodecaboride synthesis includes passing aluminium subchloride vapour above elementary boron. Second version of synthesis includes passing aluminium subchloride vapour above boron anhydride melt. Vapour

of aluminium subchloride is obtained by passing vapour of aluminium chloride, or molecular chlorine, or hydrogen chloride above aluminium melt.

EFFECT: invention makes it possible to reduce size of synthesised particles of aluminium dodecaboride and exclude stage of filtration and separation of aluminium dodecaboride crystals from aluminium diboride and aluminium melt.

2 cl, 6 ex

RU 2 513 402 C2

R U 2 5 1 3 4 0 2 C 2

Изобретение относится к химии бора, в частности к синтезу порошков боридов алюминия.

Известны способы синтеза порошков додекаборида алюминия (AlB_{12}), где элементный бор вводят в расплав алюминия [WO 1984 001390, 1984], после чего 5 образовавшиеся кристаллы AlB_{12} выделяют из расплава. Для этого расплавленный алюминий удаляют через фильтр из стойких материалов - Al_2O_3 или графита [ES 8603343, 1985].

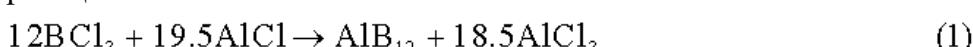
Известен способ, когда вместо элементного бора в расплав алюминия погружают 10 тетрафторборат калия (KBF_4) [EP 0130016, 1985]. Эта соль существенно дешевле элементного бора и выпускается в промышленных объемах. При температуре выше 530°C она разлагается на фторид калия (KF), который с алюминием не взаимодействует, и летучий фторид бора, который при взаимодействии с алюминием дает смесь фторидов и боридов алюминия.

Недостатками всех указанных выше способов является необходимость отделения 15 получаемого додекаборида алюминия от расплава алюминия фильтрацией, а также от диборида алюминия (AlB_2), который синтезируется вместе с додекаборидом алюминия, отмывкой в растворе соляной кислоты. Кроме того, указанными выше способами невозможно выделить мелкие частицы целевого продукта, поскольку они уходят вместе 20 с расплавленным алюминием через поры фильтра. Размер этих пор лимитируется смачиваемостью материала фильтра алюминием. Для предотвращения засорения пор используют насыпной фильтр. В этом случае, однако, возникает проблема отделения целевого продукта от частиц фильтра. Если насыпной фильтр состоит из корунда, то 25 сделать это невозможно. Для удаления из продукта крошки графитового насыпного фильтра применяют каталитическую метанацию полученной смеси порошков боридов алюминия и графита в среде водорода. Ни одним из указанных способов невозможно получить ультрадисперсный порошок додекаборида алюминия, а ввиду его высокой твердости получаемые крупнозернистые порошки AlB_{12} нецелесообразно подвергать последующему механическому измельчению. Кроме того, порошок AlB_{12} указанными 30 способами невозможно выделить из получаемой смеси без сложных стадий его очистки, что ведет к его удорожанию.

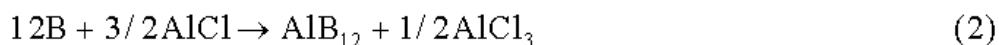
Все перечисленные выше известные способы синтеза додекаборида алюминия можно отнести к ближайшему аналогу (прототипу) заявляемого способа, поскольку в них, как 35 и в заявлении способе, используется расплавленный алюминий, элементный бор или тетраборфторат калия.

Заявляемый способ направлен на получение технического результата, заключающегося в контроле за ростом кристаллов синтезируемого AlB_{12} , уменьшении 40 их размеров и упрощении всего процесса за счет исключения: контакта синтезируемого продукта с расплавленным алюминием, стадий фильтрации от расплавленного алюминия и очистки продукта от диборида алюминия и материала фильтра.

Достижение технического результата обеспечивается тем, что синтез додекаборида алюминия ведется в химическом реакторе, куда подается дозированная смесь субхлорида алюминия ($AlCl$) и хлорида бора, или элементного бора, или оксида бора, или другого 45 борсодержащего вещества при нормальном давлении по следующим суммарным реакциям:



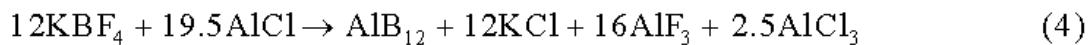
или



или



или



Дозировка и размер образующихся кристаллов определяются регулировкой скорости подачи газового реагента и временем синтеза.

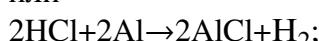
Главный реагент - субхлорид алюминия, получают пропусканием над элементным алюминием хлорида алюминия, или элементного хлора, или хлороводорода по следующим реакциям:



или



или



Хлорид бора для реакции (1) получают пропусканием хлора или хлороводорода над элементным бором:



или



или карбохлорированием его оксида, например, по реакции:



В реакциях (1-3), которые проводятся при температуре 1200-1250°C, образуется хлорид алюминия с температурой возгонки 180°C, который в проточном реакторе покидает реакционную зону в потоке газа, не загрязняя осаждающиеся из газовой фазы частицы AlB₁₂. Диборид алюминия в условиях такого субхлоридного синтеза, как

показали эксперименты, не образуется. Расплавленный алюминий в зоне синтеза кристаллов AlB₁₂ отсутствует и последующая за синтезом фильтрация от алюминия не требуется. В реакции (3) субхлорид алюминия контактирует в кювете с расплавом B₂O₃

(ρ=2.46 г/см³, T_{плавл}=450-510°C). Образующийся додекаборид алюминия и корунд имеют

плотность более высокую, чем расплав, и опускаются на дно кюветы, не препятствуя дальнейшему синтезу. После его завершения остаточный борный ангидрид отмывают водой. В реакции (4) тетрафторборат калия разлагается при температуре 530°C на KF и летучий в условиях синтеза BF₃, который реагирует с субхлоридом алюминия в газовой фазе с образованием додекаборида алюминия и фторида алюминия.

Сущность предлагаемого способа заключается в том, что расплавленный алюминий не контактирует непосредственно с бором или борсодержащим веществом, как в прототипе, а используется только для синтеза летучего реагента - субхлорида алюминия (AlCl). Этот субхлорид в потоке газа транспортирует атомы алюминия от расплава в зону реакции, где выступает как донором алюминия, так и восстановителем для BCl₃ или B₂O₃, связывая хлор в реакциях (1-2), кислород в реакции (3), фтор в реакции (4).

Известно, что низшие хлориды алюминия служат газофазным восстановителем для хлоридов и оксидов менее активных к хлору и кислороду элементов [Парфенов О.Г., Пашков Г.Л. Проблемы современной металлургии титана. Новосибирск: Издательство

СО РАН, 2008. - 279 с.], к которым относится и бор, и фактически являются заменителем элементного алюминия в алюминотермических реакциях с той разницей, что, в отличие от элементного алюминия, давление паров которого пренебрежимо мало при температурах $\sim 1000\text{-}1500^{\circ}\text{C}$, давление паров его низших хлоридов при таких

5 температурах приближается к атмосферному, что позволяет проводить реакции субхлоридного алюминотермического восстановления с высокой производительностью.

При взаимодействии с хлоридом бора 95% молекул AlCl_3 превращаются в AlCl_3 , а остальные выступают в роли доноров атомов алюминия для синтеза додекаборида алюминия. Синтез сопровождается конденсацией молекул AlB_{12} на зародышах, поэтому

10 размер частиц AlB_{12} зависит, в основном, от температуры, количества вводимых в реактор реагентов и времени синтеза, и может задаваться практически любым при контролируемой вариации указанных параметров.

Если для получения додекаборида алюминия используют порошок элементного бора (реакция (2)), размеры синтезируемого порошка додекаборида будут определяться

15 размерами порошка бора.

Полученный по реакциям (1-2) порошок додекаборида алюминия подвергался структурному и элементному анализу. Установлено, что из газовой фазы по реакции (1) осаждается только $\alpha\text{-AlB}_{12}$ с примесью менее 0.5% (мас.) металлического алюминия,

20 который легко отмывается в соляной кислоте. Примеси диборида алюминия не обнаруживались. Гранулометрический состав порошка определялся по данным растрового электронного микроскопа.

В отличие от элементного бора, который обычно получают из оксида бора металлотермий, чем и обуславливается его высокая стоимость, сам оксид бора является

25 относительно дешевым и распространенным продуктом. Если нет необходимости в получении чистого додекаборида алюминия и допустимо его использование вместе с корундом, например, в качестве абразивной смеси, субхлорид алюминия подают непосредственно на порошок борного ангидрида в количестве, достаточном для реакции (3). Проведенные эксперименты подтверждают, что продуктом реакции является смесь

30 додекаборида алюминия с корундом в массовом соотношении 1:5.

Сущность предлагаемого изобретения поясняется примерами 1-5.

Примеры осуществления способа:

Пример 1. Один грамм порошка элементного бора помещают в керамическую кювету, которую располагают в трубчатой печи. Туда же помещают керамическую

35 кювету с алюминием. Температуру в зоне расположения кюветы с бором поддерживают на уровне 1000°C , кюветы с алюминием - 1250°C . Давление в печи нормальное. Над

элементным бором пропускают хлор или HCl со скоростью 0,3 и $0,6 \text{ см}^3/\text{мин}$ соответственно, над алюминием - хлорид алюминия со скоростью $0,15 \text{ см}^3/\text{мин}$. Оба

40 потока подают на смешение в реакционную зону, где поддерживают температуру 1250°C . Время синтеза - 60 мин. Полученные кристаллы додекаборида промывают в соляной кислоте для удаления следов адсорбированных хлоридов и осевших капель алюминия в результате диспропорционирования субхлорида алюминия. Размер частиц достигал значений 1-5 мкм.

Пример 2. Условия синтеза такие же, как и в Примере 1, за исключением того, что в трубчатой печи кювета с бором отсутствует, а вместо элементного хлора в печь подают хлорид бора BCl_3 , где его смешивают с субхлоридом алюминия в

стехиометрическом соотношении для осуществления реакции (1). Полученные

результаты близки к результатам в Примере 1.

Пример 3. Условия синтеза как в Примере 1, за исключением того, что вместо хлорида алюминия над кюветой с алюминием пропускают молекулярный хлор или хлористый водород со скоростью 0,35 и 0,7 см³/мин соответственно. Полученные результаты близки к результатам в Примере 1.

Пример 4. Порошок аморфного бора в количестве 1 г помещают в керамическую кювету и располагают в керамической реакционной трубе. Рядом с кюветой, содержащей бор, ставят другую кювету с металлическим алюминием. Реакционную трубу нагревают до температуры 1250°C. Затем начинают подачу хлористого алюминия над кюветой с алюминием, который в контакте с металлом образует субхлорид, обдувающий далее порошок бора во второй кювете. За один час выход додекаборида алюминия достигает 35%, остальное - непрореагировавший бор.

Пример 5. Один грамм борного ангидрида помещают в керамическую кювету, рядом с которой находится вторая кювета с металлическим алюминием. При температуре 1200°C в реактор подают хлорид алюминия 2 г, который при контакте с металлическим алюминием образует газообразный субхлорид алюминия в количестве 2,9 г. Субхлорид алюминия вступает во взаимодействие с борным ангидридом с образованием смеси додекаборида алюминия (20% масс.) и оксида алюминия (80% масс.). Смесь отмывают сначала водой с целью удаления непрореагировавшего борного ангидрида, а затем соляной кислотой.

Пример 6. В реактор помещают кювету с металлическим алюминием, нагревают до температуры 1200°C и пропускают над кюветой хлористый алюминий в количестве 2 г. Во второй реактор помещают 4 г KBF₄ и нагревают до 800°C. В результате термической диссоциации тетрафторбората калия выделяется 2 г фторида бора. Газообразный фторид бора переходит в первый реактор, где вступает во взаимодействие с газообразным субхлоридом алюминия. Синтезированный додекаборид алюминия промывают горячей водой для удаления фторида алюминия.

Формула изобретения

1. Способ синтеза додекаборида алюминия, включающий использование расплава алюминия и борсодержащего вещества, отличающийся тем, что его синтез ведут смешением паров субхлорида алюминия, полученных пропусканием над расплавом алюминия паров хлорида алюминия, или молекулярного хлора, или хлороводорода, и паров хлорида или фторида бора, либо пропусканием паров субхлорида алюминия над элементным бором, либо пропусканием паров субхлорида алюминия над расплавом борного ангидрида.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что фторид бора получается термическим разложением тетрафторбората калия.