



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

212 962

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 27 06 80
(21) PV 4587-80

(51) Int. Cl.³ C 01 B 6/21

(40) Zveřejněno 31 08 81
(45) Vydáno 01 01 84

(75)

Autor vynálezu

PROCHÁZKA VLADIMÍR ing.CSc.

ZAPLETAL VLADIMÍR ing.CSc., PRAHA

(54)

Způsob výroby tetrahydridoboritanu sodného

Vynález spadá do oboru anorganické chemie a řeší syntézu tetrahydridoboritanu sodného NaBH_4 reakcí halogenidu boru s hydridem sodným. Podstata vynálezu spočívá v procesu, při němž se směs halogenidu boru a nosného plynu obsahujícího vodík, jehož parciální tlak leží v rozmezí 0,1 až 32,5 MPa, vede přes práškovitý hydrid sodný, tvořený nejméně z 80 % částicemi procházejícími sítím o velikosti ok 0,125 mm, a který má měrný povrch v rozmezí 0,5 až 5,5 m^2/g , přičemž molární látkové množství vneseného halogenidu boru je maximálně 25 % celkového molárního látkového množství vloženého hydridu sodného.

Vynález se týká způsobu výroby tetrahydridoboritanu sodného reakcí halogenidu boru v nosném plynu, obsahujícím vodík, s hydridem sodným.

V současné době se tetrahydridoboritan sodný (v literatuře zvaný též hydridoboritan sodný, tetrahydridoboranát sodný nebo hydridoboranát sodný) vyrábí dvěma metodami. Metoda esterová je založena na chemické reakci hydridu sodného s methylesterem kyseliny borité. Reakce se provádí v dispergovadle (parafinový olej, vaselinový olej) a tetrahydridoboritan sodný se z reakční směsi izoluje extrakcí kapalným amoniakem nebo izopropylaminem. Druhá metoda, tzv. borosilikátová, je založena na reakci bezvodého boraxu, písku, sodíku a vodíku. Reakci je též možno provést se surovinou přírodní nebo borosilikátovým sklem. Z reakční směsi se tetrahydridoboritan sodný izoluje kapalným amoniakem.

Kromě těchto dvou používaných metod byly navrženy další postupy, které se však v praxi neuplatnily. Jednou z těchto nerealizovaných cest byla příprava tetrahydridoboritanu sodného reakcí halogenidu boritého s hydridem sodným. Samotný hydrid sodný s halogenidy boru se dlouho nepodařilo přimět k reakci. Hansley (U.S. pat. 2,934,401) navrhnul zahřívat hydrid sodný za současného mletí v proudu fluoridu boritého a vodíku. Wittig a kol. (NSR pat. 944,546) zkoušel reakci fluoridu boritého s hydridem sodným v prostředí diethyletheru za zvýšené teploty a tlaku. Jenkner (NSR pat. 1,079,008, 1,058,478, 1,061,301) aktivoval hydrid sodný a doporučoval provádět reakci v uhlovodících.

Nevýhodami používaných metod jsou vedle nepříjemné práce s uhlovodíky relativně obtížná izolace tetrahydridoboritanu z reakčních směsí a velká množství odpadních produktů. Obsah tetrahydridoboritanu sodného v reakční směsi se pohybuje kolem 5 %. Aparatura musí být relativně velmi rozměrná. U borosilikátové metody jsou nesnáze s aparaturou, která musí být zařízená na dávkování roztaveného sodíku a tuhé hmoty a na vybírání tuhého reakčního produktu z reaktoru, přičemž tyto operace se provádějí ve vodíkové atmosféře.

Výše uvedené nedostatky nemá způsob výroby tetrahydridoboritanu sodného reakcí halogenidu boru v nosném plynu, obsahujícím vodík, s hydridem sodným při teplotě 150 až 395 °C podle vynálezu, jehož podstatou je pracovní postup, při kterém se směs halogenidu boru a nosného plynu, obsahujícího vodík, jehož parciální tlak leží v rozmezí 0,1 až 32,5 MPa vede přes práškovitý hydrid sodný, tvořený nejméně z 80 % částicemi procházejícími sítím o velikosti ok 0,125 mm, a který má měrný povrch v rozmezí 0,5 až 5,5 m²/g, přičemž molární látkové množství vneseného halogenidu boru je maximálně 25 % celkového molárního látkového množství vloženého hydridu sodného. V tomto postupu se s výhodou použije hydrid sodný s hmotnostní distribucí částic takovou, že více než 50 % částic má velikost maximálně do dvojnásobku střední velikosti částic, určené sedimentometricky.

Reakce hydridu sodného s halogenidem boru za výše uvedených podmínek probíhá tak, že se tvoří tetrahydridoboritan sodný, který se vlivem chemického transportu posunuje ve směru proudění plynného halogenidu boru. Popsaný postup má proti starším metodám tu výhodu, že se produkt hromadí v reaktoru a vytváří zónu, bohatou na tetrahydridoboritan sodný. V reaktoru naplněném hydridem sodným, nebo v soustavě takovýchto reaktorů, kterými se pohybuje nosný plyn s halogenidem boru, dochází k chemické reakci dvojího druhu a vytváří se soustava rozšiřujících se pásem. V místě vstupu halogenidu boru se stále rozšiřuje pásmo obsahující převážně halogenid sodný. Poté následuje pásmo, ve kterém se nachází směs tetrahydridoboritanu sodného a halogenidu sodného v poměru 1 : 3. Třetí pásmo obsahuje tetrahydroboritan sodný s menším množstvím halogenidu sodného a hydridu sodného. Je-li tok pístový, vzniká pásmo tetrahydridoboritanu sodného pouze s nepatrným obsahem nečistot pocházejících z hydridu sodného. V posledním pásmu, které není ostře ohraničeno, je obsažen tetrahydridoboritan s hydridem sodným. Při vhodné kombinaci reaktorů, například v protiproudovém systému, a proudění plynu, jak je běžně známo z chemické techniky, lze sestavit aparatury s mechanickým nebo pneumatickým odebíráním vysokoprocentního tetrahydridoboritanu sodného a odpadního halogenidu sodného a s periodickým nebo kontinuálním dodáváním hydridu sodného.

Aby proces probíhal za vzniku vysokoprocentního tetrahydridoboritanu sodného, musí mít použitý hydrid sodný určité povrchové vlastnosti (práškovitost, střední velikost částic, popřípadě distribuce velikosti částic). Kvantitativní rozmezí pro tyto vlastnosti vyplývá z připojené tabulky. Dále je nutné, aby halogenid boru byl vnášen do reaktoru a prodléval v reaktoru spolu s vodíkem a nosným plynem. Parciální tlak vodíku musí být větší než rozkladné tlaky reagujících a vznikajících sloučenin, a za těchto podmínek zabrání vedlejším nežádoucím reakcím a spečení reagující směsi. Teplota v reaktoru nesmí překročit 395 °C, kdy se začíná tavit tetrahydridoboritan sodný, je-li ve styku s hydridem sodným. Použitý hydrid sodný by rovněž neměl obsahovat více než 2 % uhličitany sodného, neboť při vysokém obsahu uhličitany sodného je nebezpečí vzniku slinujícího boritanu.

Popsaný způsob výroby tetrahydridoboritanu sodného má oproti známým postupům následující přednosti: menší rozměr aparatury, práce bez minerálního oleje, menší množství balastu v materiálu, ze kterého se izoluje produkt, a možnost provedení výroby semikontinuálním nebo kontinuálním způsobem.

Dále je uvedeno několik příkladů provedení způsobu podle vynálezu.

Příklad 1

Do průtokového reaktoru bylo vloženo 12 g práškovitého hydridu sodného (0,5 molu), tvořeného z 97 % částicemi procházejícími sítím o velikosti ok 0,125 mm, přičemž 58 % hydridu byly částice o velikosti do 10 mikrometrů (dle sedimentometrického stanovení).

Měrný povrch hydridu byl $2,46 \text{ m}^2/\text{g}$. Reaktor s hydridem sodným byl v proudu dusíkovodíkové směsi (objemové složení 30 % H_2 , 70 % N_2 ; parciální tlak vodíku: 1,2 MPa) vyhřát na 270°C , a poté byla reaktorem proháněna dusíkovodíková směs syčená při teplotě 32°C chloridem boritým. Po zjištění úniku diboranu na výstupu reaktoru byl přívod chloridu boritého v nosném plynu zastaven a reaktor propláchnut dusíkovodíkovou směsí. Hmotnostní přírůstek obsahu reaktoru po jeho vychladnutí byl 13,1 g, což odpovídá 0,112 molu zreagovaného chloridu boritého. Ze vstupní části reaktoru byla odebrána vrstva o tloušťce $1/3$ délky reaktoru, která obsahovala 2 % hydridu sodného, 1 % tetrahydridoboritanu sodného a 96 % chloridu sodného. Zbylé $2/3$ byly po rozemletí extrahovány izopropylaminem a po odpaření extrahovačla a vysušení ve vakuu byly získány 4 g 95%ního NaBH_4 . Výtěžek na vložený chlorid boritý byl 90 %, na vložený hydrid sodný 80 %.

Příklad 2

Do průtokového reaktoru bylo vloženo 12 g hydridu sodného (0,5 mol), tvořeného z 92 % částicemi procházejícími sítím o velikosti ok $0,125 \text{ mm}$, přičemž 65 % byly částice o rozměru do 22 mikrometrů. Měrný povrch hydridu sodného byl $2,62 \text{ m}^2/\text{g}$. Obsah reaktoru byl v proudu vodíku o tlaku 4 MPa vyhřát na teplotu 275°C a poté byl reaktorem proháněn vodík, který měl objemový obsah 1,28 % BCl_3 . Celkový tlak plynné směsi byl 4 MPa. Po průchodu 221 litrů, měřeno za normálních podmínek, se v absorbéru za reaktorem zvětšila acidita prací vody a vedení plynu bylo přerušeno. Hmotnostní přírůstek reaktoru byl 12,5 g, což odpovídá 0,107 molu zreagovaného chloridu boritého. Z reaktoru byla ve směru průtoku plynu odebrána frakce 8 g, která obsahovala 93 % chloridu sodného, 3 % hydridu sodného a 1 % NaBH_4 . Zbylá část v reaktoru (16,5 g) byla po rozemletí extrahována izopropylaminem a po odpaření byly získány 4 g 96%ního NaBH_4 . Výtěžek na vložený NaH byl 81 %, na vložený chlorid boritý 95 %.

Příklad 3

Do průtokového reaktoru bylo vloženo 12 g NaH (0,5 molu) stejných vlastností jako v příkladu 2. Po vyhřátí reaktoru v proudu vodíku o tlaku 24 MPa na 260°C byla reaktorem proháněna směs fluoridu boritého a vodíku (parciální tlak vodíku 23,4 MPa), která má objemový obsah 2,5 % fluoridu boritého. Po průniku diboranu byl zjištěn hmotnostní přírůstek reaktoru 7,1 g, což odpovídá 0,104 molu zreagovaného fluoridu boritého. Ze směsi byly izolovány extrakcí kapalným amoniakem a odpařením 4 g 95%ního tetrahydridoboritanu sodného, což odpovídá výtěžku 96 % na vložený fluorid boritý, a 80 % na vložený hydrid sodný.

Příklad 4

Do průtokového reaktoru bylo vloženo 12 g hydridu sodného (0,5 molu) stejných vlastností jako v příkladu 1. Po vytemperování na 275°C v proudu vodíku o tlaku 10 MPa

byl vodík nahrazen směsí BF_3 a vodíku s objemovým obsahem BF_3 25% přičemž parciální tlak vodíku byl 9,75 MPa. Po průniku diboranu a stop fluoridu boritého reaktorem byl po vychladnutí zjištěn hmotnostní přírůstek 7,7 g, což odpovídá 0,114 molu zreagovaného BF_3 . Ze vstupní části reaktoru byla odebrána vrstva o tloušťce 1/4 délky reaktoru, která obsahovala převážně fluorid sodný a malá množství nezreagovaného NaH (1 %) a NaBH_4 (1 %). Zbylé 3/4 byly rozemlety a extrahovány kapalným amoniakem. Po odpaření amoniaku a vysušení ve vakuu byly získány 4 g 95%ního NaBH_4 (výtěžek na vložený NaH 80 %, na vložený BF_3 88 %).

Příklad 5

Do průtokového reaktoru bylo vloženo 12 g hydridu sodného (0,5 molu), tvořeného z 89 % částicemi procházejícími sítím o velikosti ok 0,125 mm, přičemž 75 % byly částice do velikosti 18 mikrometrů podle sedimentometrického stanovení. Měrný povrch hydridu sodného byl $1,8 \text{ m}^2/\text{g}$. Po vyhřátí na teplotu 290°C byla reaktorem vedena směs fluoridu boritého a vodíku. Směs obsahovala 10 % fluoridu boritého, parciální tlak vodíku byl 10 MPa. Po průniku diboranu bylo vedení plynu zastaveno a po vychladnutí byl zjištěn hmotnostní přírůstek obsahu reaktoru 7,5 g, což odpovídá 0,110 molu zreagovaného fluoridu boritého. V první třetině sloupce od vstupní části reaktoru byl zjištěn převážně fluorid sodný a menší množství NaH a NaBH_4 . Zbylé 2/3 sloupce reaktoru byly extrahovány kapalným amoniakem a po odpaření amoniaku a vysušení produktu ve vakuu byly získány 4 g 96%ního tetrahydridoboritanu sodného. Odpovídající výtěžek byl 81 % na vložený hydrid sodný a 91 % na vložený fluorid boritý.

Příklad 6

Do průtokového reaktoru bylo vloženo 12 g NaH (0,5 molu), tvořeného z 90 % částicemi, procházejícími sítím o velikosti ok 0,125 mm, přičemž 63 % byly částice o velikosti do 18 mikrometrů podle sedimentometrického určení. Měrný povrch hydridu sodného byl $1,8 \text{ m}^2/\text{g}$. Reaktor byl vyhřát v proudu dusíkovodíkové směsi (objemové složení 60 % N_2 , 40 % H_2) za celkového tlaku 1 MPa (parc. tlak H_2 0,6 MPa) na teplotu 280°C . Po temperaci byla dusíkovodíková směs před vstupem do reaktoru vedena přes sytič s chloridem boritým vytemperovaným na 20°C . Vedení plyné směsi reaktorem bylo ukončeno při úniku diboranu z reaktoru. Hmotnostní přírůstek obsahu reaktoru byl 11,7 g, což odpovídá 0,1 molu zreagovaného chloridu boritého. V první třetině sloupce reaktoru počínaje vstupní částí reaktoru byl zjištěn hmotnostní obsah 95 % NaCl , 3 % NaH a 1 % NaBH_4 . Zbylé dvě třetiny byly rozemlety a extrahovány 50 ml izopropylaminu. Po extrakci, odpaření rozpouštědla a vysušení ve vakuu bylo získáno 3,8 g 93%ního NaBH_4 . Výtěžek byl 75 % na vložený hydrid sodný a 93 % na vložený chlorid boritý.

Příklad 7

Do průtokového reaktoru bylo vloženo 12 g hydridu sodného (0,5 molu). Použitý hydrid sodný procházel kvantitativně sítím o velikosti ok 0,125 mm; 63 % byly částice o rozměru do 18 mikrometrů (podle sedimentometrického určení). Měrný povrch hydridu sodného byl 1,88 m²/g. Hydrid sodný byl zahřát v proudu vodíku o tlaku 4 MPa na teplotu 280 °C. Poté byla reaktorem vedena směs vodíku a chloridu boritého s objemovým obsahem BCl₃ o tlaku 4 MPa. Po úniku diboranu a stop chloridu boritého na výstupu reaktoru bylo vedení plynu přerušeno a po vychladnutí byl zjištěn hmotnostní přírůstek obsahu reaktoru 13,1 g, což odpovídá 0,112 molu zreagovaného chloridu boritého. V první třetině sloupce od vstupní části reaktoru byl po homogenizaci zjištěn chlorid sodný a malé množství hydridu sodného (0,5 %) a tetrahydridoboritanu sodného (0,5 %). Zbývající dvě třetiny byly rozemlety a extrahovány izopropylaminem. Po odpaření extrahovadla a vysušení ve vakuu bylo získáno 4,1 g 96%ního tetrahydridoboritanu sodného. Výtěžek byl 83 % vztaženo na vložený hydrid sodný a 93 % vztaženo na vložený chlorid boritý.

Vymezení vlastností hydridu sodného z hlediska
vhodnosti pro výrobu tetrahydridoboritanu sodného

zadrž na síti 0,125 mm	měrný povrch (m ² /g)	střední velikost částic (sedim.) $\bar{a}$ (μm)	podíl 0-2 $\bar{a}$ (%)	vhodnost hydridu
25	0,100	100	10	nevhodný
10	1,96	9	60	vhodný
11	1,8	9	75	vhodný
0	5,5	3	75	vhodný
0	1,88	9	63	vhodný
5	2,46	5	58	vhodný
10	1,8	9	63	vhodný
12	0,62	24	50	méně vhodný

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby tetrahydridoboritanu sodného reakcí halogenidu boru v nosném plynu, obsahujícím vodík, s hydridem sodným při teplotě 150 až 395 °C, vyznačený tím, že směs halogenidu boru a nosného plynu, obsahujícího vodík, jehož parciální tlak leží v rozmezí 0,1 až 32,5 MPa se vede přes práškovitý hydrid sodný, tvořený nejméně z 80 % částicemi procházejícími sítím o velikosti ok 0,125 mm, a který má měrný povrch v rozmezí 0,5 až 5,5 m²/g, přičemž molární látkové množství vneseného halogenidu boru je maximálně 25 % celkového molárního látkového množství vloženého hydridu sodného.
2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že hydrid sodný má hmotnostní distribuci částic takovou, že více než 50 % částic má velikost maximálně do dvojnásobku střední velikosti částic, určené sedimentometricky.