



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

214 026

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 27 06 80
(21) PV 4586-80

(51) Int. Cl.³ C 01 B 6/10

(40) Zveřejněno 31 08 81

(45) Vydáno 01 06 84

(75)
Autor vynálezu PROCHÁZKA VLADIMÍR ing.CSc., ZAPLETAL VLADIMÍR ing.CSc., PRAHA

(54) Způsob výroby diboranu

Vynález spadá do oboru anorganické chemie, syntézy sloučenin boru, a řeší způsob výroby diboranu reakcí halogenidu boru s hybridem sodným při teplotě 150 až 395 °C. 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 m²/g.

Vynález se týká způsobu výroby diboranu reakcí halogenidu boru v nosném plynu, obsahujícím vodík, s hydridem sodným při teplotě 150 až 395 °C.

Nalezení technicky schůdné metody výroby diboranu bylo v posledních 30 letech věnováno velké úsilí, vrcholící v době, kdy se uvažovalo o použití boranů v raketové technice. Přehled možných způsobů přípravy a realizovaných i potenciálních metod výroby diboranu, shrnující výsledky vědeckých prací, patentů a výzkumných průmyslových práv je uveden v knize *Progress in Inorganic Chemistry*, ed. S. J. Lippard, vol. 15, Wiley 1972, strana 23-54, nebo v knize Žigač A. F., Stasinovič D. S.: *Chimija gidridov*, Izd. Chimija, Lenin-grad 1969.

Jedním ze způsobů výroby diboranu je reakce halogenidů boru s hydridy alkalických kovů, kovů žíravých zemin a hořčíku. V praxi se krátkodobě uplatnila reakce hydridu lithného s eterátem fluoridu boritého. Pokusy použít hydrid sodný, předem připravený nebo vytvořený in situ ze sodíku a vodíku, pro přípravu boranů reakcí s halogenidy boru byly neúspěšné (viz *Borax to Boranes*, Adv. Chem. Ser. 32, ACS Washington 1961, str. 60-68). V roce 1945 byl navržen (U.S. pat. 2,596,690) způsob přípravy diboranu, založený na vedení halogenidu boru a vodíku přes kovy nebo jejich hydridy, přičemž se získala směs diboranu, halogenoboranů a nezreagovaného halogenidu boru. Popsaný způsob se však nepodařilo reprodukovat a řada autorů schůdnost této metody popírá (viz např. Hagenmuller P., de Pappe R.: *Compt. Rend.* 1959 249 114; Jenkner H.: *Chemiker-Ztg. u. chem. Apparatur* 1961 85 264-272; *Progress in Inorganic Chemistry*, ed. S. J. Lippard, vol. 15, Wiley 1972, str. 23-54). Někteří autoři navrhli provedení reakce mezi halogenidem boru a hydridem v prostředí rozpouštědel - etherů, které tvoří s halogenidy boru etheráty. Tato metoda se osvědčuje pouze částečně při použití fluoridu boritého (chlorid boritý ethery štěpí). Reakce probíhá spolehlivě s hydridem lithným a hořečnatým, nelze však použít surovinově i cenově nej dostupnější hydrid sodný.

Výše uvedený nedostatek nemá způsob výroby diboranu 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 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 m²/g. 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.

Výhodou způsobu podle vynálezu je, že tímto postupem lze s vysokým výtěžkem převést hydrid sodný na halogenid sodný za vzniku diboranu. Aby nedocházelo k nežádoucím vedlejším reakcím, které by mohly způsobit rozklad hydridu sodného na sodík či spečení hydridu, je třeba reakční směs stabilizovat tlakem vodíku, který současně brání i rozkladu reakčního produktu. Parciální tlak vodíku ve směsi, obsahující nosný inertní plyn a halogenid boru musí být větší než disociační tlak za teploty, na kterou se může během výroby zahřát reagující tuhá hmota exotermickou reakcí. Nutný parciální tlak leží v rozmezí 0,1 až 32,5 MPa.

Aby reakce probíhala rychlostí schůdnou z preparativního i výrobního hlediska, je nutné, aby použitý hydrid sodný měl určité povrchové vlastnosti. Hydrid sodný musí být

práškovitý, musí mít velký měrný povrch a je vhodné, aby měl úzkou distribuci velikosti částic. Bylo zjištěno, že hydrid sodný, vhodný pro tento proces, musí být nejméně z 80 % tvořen částicemi, které procházejí sítím o velikosti ok 0,125 mm. Měrný povrch hydridu sodného, určený metodou dle Nelsena-Eggersena-Mengela, musí být v rozmezí 0,5 až 5,5 m²/g. Nejvhodnější se ukázaly vzorky hydridu sodného s hmotnostní distribucí částic takovou, že nejméně 50 % částic mělo velikost maximálně do dvojnásobku střední velikosti částic, určené sedimentometricky. Kvantitativní rozmezí pro uvedené vlastnosti vyplývá z připojené tabulky. Bližší určení povrchových vlastností a parciálního tlaku se bude řídit typem reaktoru, počtem reaktorů, způsobem jejich řazení a způsobem provedení reakce (diferenciálně, integrálně, atd.).

Dále jsou uvedeny příklady provedení způsobu podle vynálezu.

Příklad 1.

Do průtokového reaktoru bylo vloženo 12 g hydridu sodného. Použitý hydrid sodný byl z 90 % tvořen částicemi, procházejícími sítím o velikosti ok 0,125 mm, přičemž 60 % byly částice o rozměru do 18 mikrometrů (dle sedimentometrického určení). Měrný povrch hydridu sodného byl 1,96 m²/g. Hydrid sodný byl vyhřát v proudu dusíkovodíkové směsi (objemové složení: 70 % dusíku a 30 % vodíku) za celkového tlaku 4 MPa na teplotu 280 °C. Poté byla reaktorem vedena dusíkovodíková směs syčená v sytiči chloridem boritým, vytemperovaným na 33-34 °C (parciální tlak vodíku ve směsi byl 1,2 MPa. Po průniku diboranu reaktorem byla do cesty plynům zařazena prací věž s tetrahydridoboritanem sodným v diglykoldimethyletheru. Diboran vystupující z prací věže byl zachycován v roztoku acetonu a stanoven dle obsahu boru v roztoku. Od výtěžku byl odečten diboran uvolněný při odstraňování prošlého chloridu boritého pracím roztokem. Reakcí bylo získáno (po přepočtu) 1,3 g diboranu (56 % výtěžek vztažený na vložený hydrid sodný).

Příklad 2.

Do dvojice reaktorů bylo vloženo 2 x 12 g hydridu sodného stejných vlastností jako v příkladu 1. Hydrid sodný byl vyhřát v proudu dusíkovodíkové směsi (objemové složení: 70 % N₂, 30 % H₂) za celkového tlaku 4 MPa na teplotu 280 °C. Poté byla reaktorem vedena dusíkovodíková směs syčená v sytiči chloridem boritým vytemperovaným na 33-34 °C. Po průniku diboranu za výstupem prvního reaktoru byl chod obrácen a za první reaktor byla zařazena prací věž a roztok acetonu. Výtěžek diboranu, vypočtený dle analýzy na obsah boru v acetonovém roztoku a dle obsahu halogenidů v prací věži s tetrahydridoboritanem rozpuštěným v diglykoldimethyletheru, byl 3,12 g diboranu, což je 67 %.

Vymezení vlastností hydridu sodného
z hlediska vhodnosti pro syntézu diboranu

zádrž na síť 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

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob výroby diboranu 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, obsahující 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.
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.