

С-812

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

2903



ЛАБОРАТОРИЯ НЕЙТРОННОЙ ФИЗИКИ

И.М. Столетова, Л.А. Фильмонычева

ПОЛУЧЕНИЕ ТРИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА
БОРНОЙ КИСЛОТЫ
С ПОМОЩЬЮ РЕКТИФИКАЦИОННОЙ КОЛОННЫ

1966

2903

УЧ 82/3 нр.

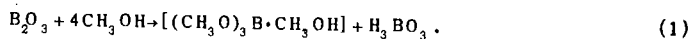
И.М. Столетова, Л.А. Филемончева

ПОЛУЧЕНИЕ ТРИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА
БОРНОЙ КИСЛОТЫ
С ПОМОЩЬЮ РЕКТИФИКАЦИОННОЙ КОЛОННЫ

Общественный институт
ядерных исследований
БИБЛИОТЕКА

В работе /1/ описан жидкий органический сцинтиллятор для регистрации нейтронов и приведен способ получения одного из компонентов этого сцинтиллятора - триметилбората.

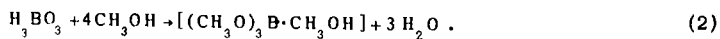
По этому способу в качестве исходного продукта использовался борный ангидрид:



Как видно из уравнения (1), половина бора, вступавшего в реакцию, оставалась неизрасходованной, в результате чего требовались дополнительные операции для перевода борной кислоты в триметилборат. Это являлось одним из главных недостатков и неудобств вышеуказанного метода.

С целью уменьшения потерь бора (особенно в случае, когда он обогащен дорогостоящим изотопом B^{10}), а также наиболее полного его использования, мы перешли к методу синтеза триметилбората с помощью ректификационной колонны.

В этом случае в качестве исходного сырья применяется борная кислота:



Используемая нами колонна изготовлена из стекла типа "пирекс" и заполнена металлической насадкой, представляющей собой трехгранные никромовые спирали размерами 1,5 x 2 x 2 мм и сечением 0,2 мм. Высота ректифицирующей части колонны 122 см, внутренний диаметр 2,8 см, эффективность 70 теоретических тарелок. Тепловой режим устанавливается и поддерживается с помощью высоковакуумной изоляции.

Метод состоит в следующем:

18-19%-ный раствор борной кислоты в сухом метиловом спирте подается в среднюю часть колонны навстречу горячим парам метилового спирта, поступающим в ректифицирующую часть из куба колонны.

Образующаяся в процессе реакции (2) азеотропная смесь триметилбората и мети-

лового спирта, кипящая при температуре 54,5–55,5°C, непрерывно отбирается в голову колонны. После отбора всего азеотропа, из куба отгоняется избыток метилового спирта, содержащего до 0,5% борной кислоты, не вступившей в реакцию.

Для выделения чистого триметилбората из азеотропной смеси мы стали применять вместо хлористого цинка безводный хлористый литий. Последний значительно эффективнее хлористого цинка и более удобен в работе, так как для высаливания азеотропной смеси требуется втрое меньшее количество хлористого лития, по сравнению с хлористым цинком.

Высаливание азеотропа (разделение его на слои) осуществляется в делительной воронке энергичным встряхиванием смеси азеотропа с хлористым литием, взятых в весовом соотношении 10:1. Образующиеся слои подвергаются ректификации в той же колонне.

При разгонке верхнего слоя собирают незначительное количество азеотропа и чистый триметилборат с температурой кипения 67,5–68,5°C.

Разгонка нижнего слоя, являющегося раствором хлористого лития в метиловом спирте, дает также некоторое количество азеотропа и метиловый спирт. При необходимости из кубового остатка этого слоя можно регенерировать хлористый литий.

Фракция азеотропа, выделенные из верхнего и нижнего слоев, присоединяют для высаливания к азеотропу, получаемому из следующей порции метанольного раствора борной кислоты.

Метиловый спирт из нижнего слоя вместе со спиртом, отогнанным из куба по окончании реакции, также возвращается в голову процесса для приготовления борно-метанольного раствора.

Производительность нашей ректификационной колонны 900–1000 мл азеотропа за 10–12 часов.

Борная кислота переводится в триметилборат порциями по 200–300 г. Все операции процесса осуществляются в одной и той же колонне, а отходы каждой операции используются при переработке следующих порций борной кислоты. В результате такой рециркуляции потери борной кислоты сводятся к минимуму и не превышают 1%.

Преимуществом второго метода является также то, что использование борной кислоты вместо борного ангидрида исключает трудоемкую операцию измельчения стеклоподобного борного ангидрида. Кроме того отпадает необходимость работы в нескольких приборах, в которых раньше осуществлялись отдельные операции синтеза.

Анализ триметилбората и азеотропной смеси триметилбората с метиловым спиртом осуществлялся по методу, описанному нами в указанном выше преприате^{1/}, с той

только разницей, что при нейтрализации борной кислоты 0,1 н. раствором едкого натра вместо глицерина использовался маниит, который дает более четкое изменение окраски раствора в конце титрования.

Содержание основного продукта, вычисленное по формуле:

$$\% (\text{CH}_3\text{O})_3\text{B} = \frac{V N M}{a 1000} \cdot 100,$$

где V – количество мл 0,1 н. раствора NaOH, израсходованного на титрование,

N – нормальность щелочи,

M – молекулярный вес триметилбората,

a – навеска триметилбората (или азеотропа),

оказалось равным для триметилбората:

навеска	0,2338	0,4539	0,3871
мл 0,1019 н. NaOH	22,1	43,0	38,6
$\% (\text{CH}_3\text{O})_3\text{B}$	100,0	100,2	100,0

и для азеотропной смеси:

навеска	0,4540	0,3518	0,4086
мл 0,1019 н. NaOH	32,3	25,1	29,15
$\% (\text{CH}_3\text{O})_3\text{B}$	75,28	75,54	75,48

Все побочные продукты синтеза контролировались на содержание в них непрореагировавшей борной кислоты. Количество последней определялось обычным методом объемного анализа и вычислялось по формуле:

$$A = \frac{N_1 v_1 M}{v_2 1000} \cdot V,$$

где A – количество борной кислоты в г, содержащееся в объеме V анализируемого раствора,

N₁ – нормальность раствора NaOH, используемого для нейтрализации H₃BO₃,

v₁ – объем раствора NaOH, израсходованного на титрование,

v_2 - объем раствора H_3BO_3 , взятого для одной пробы,

M - молекулярный вес борной кислоты.

Описанный здесь метод синтеза триметилбората является более чистым, удобным и экономичным по сравнению со старым методом и используется в настоящее время в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ для приготовления больших объемов жидких сцинтилляторов как на естественном, так и на обогащенном триметилборате.

В заключение авторы благодарят М.Д. Волкову за помощь, оказанную при монтаже колонны.

Л и т е р а т у р а

1. Э.Н. Каржавина, И.М. Столетова. Препринт ОИЯИ 2009, Дубна 1986г.

Рукопись поступила в издательский отдел
23 августа 1988 г.