

三氟化硼-苯甲醚络合物的管式裂解工艺研究

李瑜哲, 宗睿, 吴高胜*

(上海化工研究院有限公司, 上海 200062)

摘要:以三氟化硼-苯甲醚络合物为原料,采用管式裂解工艺,考察了裂解温度、停留时间以及预热温度对裂解反应的影响。采用气质联用仪定性分析了裂解后产物中的杂质,采用气相色谱外标法定量分析了各主要杂质的含量。通过研究获得了较优的管式裂解工艺参数,其中预热温度为40°C,裂解温度为185°C,停留时间为120 s,裂解率最高达到98.06%。

关键词:三氟化硼;苯甲醚;络合物;管式裂解;工艺

中图分类号:TQ27;TQ031.3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)S1-0145-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.S1.027

Study on tubular cracking process for boron trifluoride-anisole complexes

LI Yu-zhe, ZONG Rui, WU Gao-sheng*

(Shanghai Research Institute of Chemical Industry Co., Ltd., Shanghai 200062, China)

Abstract:The effects of the cracking temperature, residence time and preheating temperature on the cracking reaction are evaluated by using the tubular cracking process with boron trifluoride-anisole complexes as raw materials. The impurities in the cracked products are qualitatively analyzed by means of GC-MS. Each main impurity is quantitatively analyzed by means of GC with external standard method. Through the study, the optimal tubular cracking process parameters are obtained, in which the preheating temperature is 40°C, the cracking temperature is 185°C, and the residence time is 120 s. The highest cracking rate reaches 98.06%.

Key words:boron trifluoride; anisole; complexes; tubular cracking; process

在自然界中,硼的稳定同位素只有硼-10和硼-11,天然丰度分别为19.8%和80.2%^[1]。硼同位素产品在半导体^[2]、核工业^[3]以及抗癌靶向药^[4-5]等领域中应用广泛、不可或缺,目前我国仍然依赖进口。

真正实现了工业化放大生产硼同位素的工艺只有化学交换法和低温精馏法两种^[6],其中化学交换法具有更大的分离系数和更温和的分离条件,是研究最多、工业化尝试最广的工艺路线^[7]。至今,已经对超过20种络合剂开展了化学交换基础研究^[8],发现使用苯甲醚作为络合剂的化学交换工艺具有常温、常压、分离系数高的特点,同时苯甲醚低毒、不易燃,工业化应用优势很大^[9-10]。因此该路线作为化学交换法的代表,逐渐成为生产硼同位素的主要工艺^[11]。

苯甲醚化学交换工艺包括络合、交换及裂解净化3个主要工段^[12]。在工业化生产中发现,目前使

用的釜式裂解装置存在裂解不彻底、副反应多等问题,导致了络合物裂解时高沸点杂质不断累积,最终结焦甚至堵塞设备,使交换无法稳定地运行^[13]。

本文采用管式裂解替代传统釜式裂解工艺,研究并讨论了裂解温度、停留时间以及预热温度对络合物裂解反应的影响,获得了较优的工艺参数;同时本文还采用气质联用仪定性分析了裂解后产物中的杂质,采用气相色谱外标法定量分析了各主要杂质的含量。

1 材料、仪器与试剂

1.1 材料

三氟化硼-苯甲醚络合物,来自山东合益气体股份有限公司。

1.2 仪器及试剂

Trace1310 ISQ-LT 单四级杆气质联用仪,美国赛默飞世尔科技公司;GC-7890B 气相色谱仪,美国

收稿日期:2024-01-31;修回日期:2024-05-21

基金项目:青年人才托举工程(2023QNRC001);上海市2021年度“科技创新行动计划”(21XD1432300)

作者简介:李瑜哲(1991-),男,硕士,工程师,研究方向为精馏和同位素分离;吴高胜(1989-),男,硕士,高级工程师,研究方向为精密精馏及工程化应用,通讯联系人,wugaosheng-2007@163.com。

安捷伦科技有限公司; ML204t 分析天平, 美国梅特勒-托利多集团; GZX-9140MBE 电热鼓风干燥箱, 上海博迅实业有限公司; SPH1020 平流柱塞泵, 上海三为科学仪器有限公司; 50 mL 具塞三角烧瓶。

氟化钠、苯酚、邻甲基苯甲醚、对甲基苯甲醚、邻甲基苯酚、对甲基苯酚、乙缩醛、乙醇, 分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 苯甲醚, 无水级, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

2 实验方法

2.1 络合度与测定方法

三氟化硼-苯甲醚络合物的络合度为络合物中三氟化硼和苯甲醚的摩尔比, 代表了络合物中三氟化硼的含量, 也代表了络合物中苯甲醚的饱和程度。三氟化硼-苯甲醚络合物的络合度可以基于三氟化硼与氟化钠反应生成氟硼酸钠的原理进行测定, 测定方法如下。

称取氟化钠 1.5 g 于 180℃ 烘至恒重的 50 mL 具塞三角烧瓶中(重量为 m_1), 放入 15 mL 蒸馏水溶解。用注射器加入 0.800 0 g 样品(重量为 m_2)后, 立刻盖上瓶塞。静置 15 min 待烟气全部吸收后打开瓶塞, 将瓶快速放入电热鼓风干燥箱中烘干 3 h, 烘干温度为 180℃。拿出移入干燥器中冷却至室温, 其重量为 m_3 。络合度 r 由下式计算:

$$r = \left\{ \frac{(m_3 - m_1) \cdot M_2}{(m_2 - m_3 + m_1) \cdot M_1} \right\} \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_1 为具塞三角烧瓶和氟化钠的重量, g; m_2 为样品的重量, g; m_3 为干燥后的具塞三角烧瓶和氟硼酸钠的重量, g; M_1 为三氟化硼的分子量, 67.81; M_2 为苯甲醚的分子量, 108.14。

每次测定设置 2 个平行样, 平行样之间的相对偏差应小于 0.5%, 取算数平均值作为样品的最终络合度。

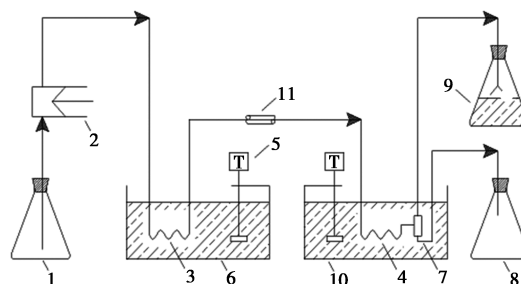
2.2 裂解实验装置与实验步骤

裂解实验装置如图 1 所示, 络合物由平流泵依次打入预热管及裂解管, 其尺寸均为 1/8 英寸, 材质为 316L 不锈钢。管内络合物在 2 bar 的压力下受热分解为三氟化硼和苯甲醚并在气液分离器中分离, 顶部三氟化硼气体进入碱吸收瓶吸收, 底部苯甲醚进入收集瓶。反应结束后, 取收集瓶中的裂解后苯甲醚, 分析其络合度。络合物的裂解率 d 由下式计算:

$$d = \left[\frac{(r_2 - r_1)}{r_1} \right] \times 100\% \quad (2)$$

式中: r_1 为裂解前的络合度, %; r_2 为裂解后的络

合度, %。



1—络合物瓶; 2—平流柱塞泵; 3—预热管; 4—裂解管;
5—温度计; 6—预热油浴锅; 7—气液分离器; 8—收集瓶;
9—碱吸收瓶; 10—裂解油浴锅; 11—保温

图 1 裂解实验装置示意图

2.3 苯甲醚纯度定量分析方法

取 100 μL 待测苯甲醚样品并用乙醇稀释至 10 mL, 得到样品溶液。使用分析纯试剂配置对应杂质的外标曲线, 溶剂为乙醇。

定量分析使用安捷伦气相色谱仪 GC-7890B, 色谱柱为 Agilent J&K HP-5 毛细管色谱柱 (30 m \times 0.32 mm \times 0.25 μm), 进样口温度为 200℃, 进样量为 0.2 μL , 柱流速为 1.5 mL/min, 分流比为 50:1, 检测器为氢离子火焰检测器, 检测器温度为 250℃。升温程序见表 1。

表 1 色谱升温程序

仪器	项目	升温速率/ ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)	温度/ $^{\circ}\text{C}$	保持时间/ min
气相色谱仪	初始温度	—	50	1
	梯度 1	5	75	0
	梯度 2	10	220	3
	梯度 3	20	310	2
气质联用仪	初始温度	—	40	2
	梯度 1	20	290	0.5

2.4 苯甲醚中杂质定性分析方法

取 500 mL 新鲜三氟化硼-苯甲醚络合物于 1 L 的具塞三角烧瓶中常温静置保存 30 d, 静置后使用裂解装置裂解瓶内物料, 并对裂解后的产物进行定性分析。另取相同的新鲜络合物直接进行裂解, 定性分析裂解后的产物。

定性分析使用赛默飞世尔单四级杆气质联用仪 Trace1310 ISQ-LT, 色谱柱为 TG-5SILMS (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm), 进样口温度为 300℃, 进样量为 0.2 μL , 柱流速为 1.0 mL/min, 分流比为 50:1, 电子轰击能量为 70 eV, 离子源温度为 300℃。升温程序见表 1。

3 结果与分析

3.1 温度对裂解反应的影响

温度对裂解反应的影响见图2。从图2中可见,络合物的裂解率随着温度的上升而上升,说明高温有利于络合物的裂解。在190℃、90 s停留时间下,络合物裂解率已达到97.8%,与140℃相比提高了44.7%。结合图2中裂解率的趋势可以认为,提高温度能够显著地促进裂解反应的正向进行。

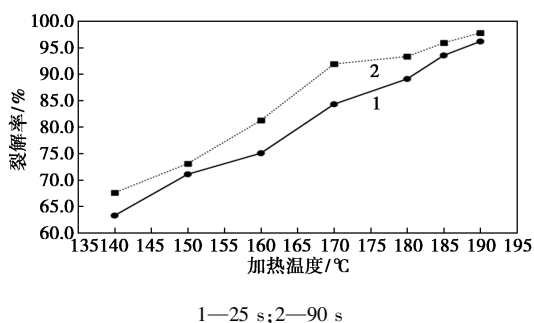


图2 温度对裂解反应的影响

对裂解后产物进行色谱分析,其中苯甲醚纯度列于表2。从表2中可见,当温度超过185℃后,苯甲醚纯度明显降低,说明副反应增加。因此,裂解温度在185℃较为合适。

表2 裂解后产物中苯甲醚的纯度(停留时间25 s)

	裂解温度/℃				
	160	170	180	185	190
苯甲醚纯度/%	99.12	97.94	98.82	98.79	95.61

3.2 停留时间对裂解反应的影响

停留时间对裂解反应的影响见图3。从图3中可见,随着停留时间的增加,裂解率首先迅速升高,然后逐渐趋于平缓,这说明络合物在受热后迅速开始裂解并达到速度峰值,然后反应速度快速下降。当停留时间高于120 s后,继续增加停留时间无法显著提高裂解率。进一步分析裂解率数据可知,当

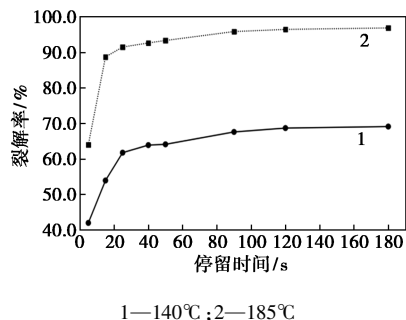


图3 停留时间对裂解反应的影响

停留时间达到25 s时,管内的裂解反应进行程度已达到90%,说明络合物的裂解反应主要在刚进入裂解管时发生。因此,控制停留时间在120 s较为合适。

3.3 预热温度对裂解反应的影响

在裂解温度160℃以及恒定络合物进料流速下(不预热时停留时间为120 s),预热温度对裂解反应的影响见图4。从图4中可以明显看出,随着预热温度的升高,络合物的裂解率呈现微升-下降-回升的趋势。这是由于当预热温度提高时,将会减少裂解管内的升温时间。但是高于40℃后络合物在预热管内大量裂解,此时生成的三氟化硼气体提高了管内流速,进而减少了裂解管内的停留时间。随着预热温度的继续升高,预热管内的裂解率升高,一定程度上补偿了裂解管的效果,因此表现上裂解率出现回升。因此,控制预热温度在40℃较为合适。

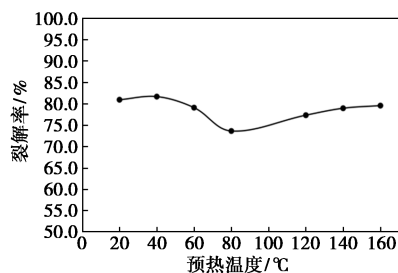


图4 预热温度对裂解反应的影响

3.4 苯甲醚中杂质定性结果

静置30 d后络合物的络合度变化如表3所示。从表3中可见,长时间静置后络合物发生了变质现象,34.5%的三氟化硼被副反应消耗。在实验中也观察到三角烧瓶中的络合物从无色逐渐变为玫红色,进一步说明了副反应的发生。

表3 长时间静止后络合度变化情况

	络合度/%			裂解率/%
	原料	静置后	裂解后	
静置后裂解	98.31	64.42	1.05	98.37
直接裂解	98.23	—	1.91	98.06

在预热温度40℃、裂解温度185℃、停留时间120 s的条件下对络合物进行裂解,并对裂解产物进行定性和定量分析,色谱图见图5。经过色谱分析共得到8种组分,根据NIST库匹配得到各组分的定性结果,使用面积归一法计算含量,结果列于表4。从表4中可见,静置后裂解的产物中苯甲醚仅占41.48%,与直接裂解的产物相比,杂质新增了乙缩

醛、邻甲基苯酚以及对甲基苯酚,同时苯酚和甲基苯甲醚的含量大大增加。

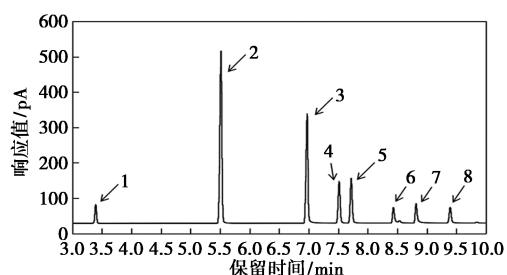


图 5 静置后裂解产物的色谱谱图

表 4 裂解产物分析结果 %

峰编号	组分名称	直接裂解	静置后裂解
1	乙缩醛	—	3.63
2	苯甲醚	99.03	41.48
3	苯酚	0.45	22.47
4	邻甲基苯甲醚	0.31	3.60
5	对甲基苯甲醚	0.21	4.40
6	邻甲基苯酚	—	9.21
7	对甲基苯酚	—	8.44
8	2,4-二甲基苯甲醚	—	6.77

4 结论

本文通过对三氟化硼-苯甲醚络合物管式裂解工艺的研究,得出以下结论:

(1) 温度对裂解反应的影响较大,提高温度可以显著增加络合物的裂解率,但超过 185℃ 后苯甲醚的纯度会出现明显下降。停留时间的增加在一定程度上可以促进裂解反应的进行,但超过 120 s 后促进效果有限。预热温度高于 40℃ 后会不利于裂解管内的裂解反应。

(2) 正常裂解条件下,苯甲醚中的杂质主要有苯酚、邻甲基苯甲醚和对甲基苯甲醚,当络合物放置时间过长后还会出现乙缩醛、邻甲基苯酚以及对甲基苯酚等杂质。

(3) 较优的管式裂解工艺参数为预热温度 40℃、裂解温度 185℃、停留时间 120 s,裂解率达

到 98.06%。

后续可根据本文的研究结果,设计中试管式裂解反应装置,对放大后的裂解过程和特点进行进一步分析,对硼同位素产业化装置的设计有重要指导意义。

参考文献

- [1] Huang Y, Cheng S, Xu J, *et al.* Research on chemical exchange process of boron isotope separation [J]. *Procedia Engineering*, 2011, 18: 151-156.
- [2] Baumann R C, Smith E B. Neutron-induced ^{10}B fission as a major source of soft errors in high density SRAMs [J]. *Microelectronics Reliability*, 2001, 41(2): 211-218.
- [3] Ivanov V A, Katalnikov S G. Physico-chemical and engineering principles of boron isotopes separation by using BF_3 -anisole \cdot BF_3 system [J]. *Separation Science and Technology*, 2001, 36(8/9): 1737-1768.
- [4] Ono K, Masunaga S I, Suzuki M, *et al.* The combined effect of boronophenylalanine and borocaptate in boron neutron capture therapy for SCCVII tumors in mice [J]. *International Journal of Radiation Oncology Biology Physics*, 1999, 43(2): 431-436.
- [5] Angelone M, Atzeni S, Rollet S. Conceptual study of a compact accelerator-driven neutron source for radioisotope production, boron neutron capture therapy and fast neutron therapy [J]. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research*, 2002, 487(3): 585-594.
- [6] 魏锋, 张卫江, 韩莉果, 等. 精馏与化学交换法分离硼同位素的开工策略研究 [C]. 中国核学会 2009 年学术年会论文集 (第一卷·第 8 册), 2009, 365-370.
- [7] 李建平. 硼同位素开发进展与生产 [J]. *过滤与分离*, 2013, 23(4): 20-23.
- [8] 何娜娜. 化学交换精馏分离硼同位素副反应研究 [D]. 天津: 天津大学, 2014.
- [9] 李建平. 硼同位素分离工艺与生产技术 [J]. *同位素*, 2014, 27(2): 87-92.
- [10] 杨国华, 曾权兴. 稳定同位素分离 [M]. 北京: 原子能出版社, 1989.
- [11] 叶定岳, 周雨生. 关于同位素硼-10 的分离和生产 [J]. *精细化工*, 1998, (1): 39-41.
- [12] 王辉. 化学交换与精馏法分离硼同位素中试实验装置和分析装置的设计 [D]. 天津: 天津大学, 2006.
- [13] 孙静, 秦明明, 王晨, 等. 三氟化硼-苯甲醚络合物的解离方法研究 [J]. *齐齐哈尔大学学报 (自然科学版)*, 2021, 37(4): 59-61, 65. ■

《现代化工》欢迎广大作者踊跃投稿, 投稿系统: <http://www.xdhg.com.cn>