

## TRİMETİL BORAT [B(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Trimethyl Borate [B(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] Production Methods

Abdullah OBUT<sup>n</sup>  
İsmail GİRGIN<sup>""</sup>

### ÖZET

Trimetil borat, çoğunlukla, önemli miktarda hidrojen depolama özelliği olan ve yakıt hücrelerinde kullanıma potansiyeli yüksek olan alkali metal borhidrür bileşiklerinin üretiminde kullanılmaktadır. Ayrıca, hidrolik sıvı ve yağlayıcı maddelerde katkı, ahşap koruyucu, polimerizasyon katalizörü, kaynak işlemlerinde flaks, yüksek borat esterlerinin sentezi, seramik, organik sentezleme vb. amaçlarla da kullanılmakta ve üretim yöntemi tincal, borik asit ya da bor oksitin metanol ile tepkimeye sokulması ilkesine dayanmaktadır. Trimetil borat üretim yöntemlerinde, azeotrop oluşma eğiliminden dolayı, saf trimetil borat yerine önemli ölçüde trimetil borat-metanol azeotropu oluşmaktadır. Ayrıca, endüstriyel ölçekte yapılan çalışmalarda üretim verimleri %80'i nadiren aşmakta ve metanolün ayrılarak saf trimetil borat eldesi için de çeşitli ilave yöntemlerin kullanılması gerekmektedir. Bu yazının amacı, trimetil borat ve trimetil borat-metanol azeotropunun üretim yöntemleri ve trimetil boratın saflaştırılması hakkında bilgi vermektir.

Anahtar Sözcükler: Boraks, Trimetil Borat, Trimetil Borat-Metanol Azeotropu, Borhidrür

### ABSTRACT

Trimethyl borate is primarily used in the production of alkaline metal borohydrides that are unique materials in their ability to carry large amounts of hydrogen, offering great potential as a fuel in fuel cells. It is also used as oil and lubricant additive, wood preservative, polymerization catalyst and in brazing and soldering flux, synthesis of higher borate esters, ceramics, organic synthesis, etc. and its production method is based on the reaction of either tincal, boric acid or boric oxide with methanol. In the production of trimethyl borate, due to the tendency of azeotrope formation, the product trimethyl borate is obtained in the form of trimethyl borate-methanol azeotrope. On the other hand, recoveries rarely exceed 80% and additional purification steps are required for the separation of methanol from the reaction medium to produce pure trimethyl borate. The purpose of this paper is to give information about the production and purification methods of trimethyl borate and trimethyl borate-methanol azeotrope.

Key Words: Borax, Trimethyl Borate, Trimethyl Borate-Methanol Azeotrope, Borohydride

Arş.Gör., Hacettepe Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, ANKARA, e-mail: [aobut@hacettepe.edu.tr](mailto:aobut@hacettepe.edu.tr)  
Prof.Dr., Hacettepe Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, ANKARA

## 1. GİRİŞ

Genel formülü  $B(OR)_3$  olan borik asit esterlerinden düşük molekül ağırlıklı esterler, örneğin metil, etil, fenil borat esterleri, çeşitli endüstriyel uygulamalarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Bu esterler arasında en fazla üretileni ve kullanılanı metil borat esteri olup, saf bileşik  $[B(OCH_3)_3]$  veya metanol azeotropu  $[B(OCH_3)_3CH_3OH]$  biçiminde elde edilmektedir. Çizelge 1'de trimetil borat (TMB) ve trimetil borat-metanol (TMB-M) azeotropunun bazı fiziksel özellikleri verilmektedir.

Çeşitli organik bileşiklerin sentezlenmesinde ve bazı indirgeme işlemlerinde kullanılmakta olan alkali metal borhidür bileşiklerine olan ilgi bu bileşiklerin yakıt kaynağı ve hidrojen depolayıcısı olarak kullanılabilirliğinin ortaya çıkması ile giderek artmıştır. TMB ve TMB-M azeotropu da başlıca alkali metal borhidür ( $NaBH_4$ ,  $KBH_4$  vb.) bileşiklerinin üretilmesinde kullanılmaktadır (Schlesinger ve Brown, 1950; Schlesinger vd, 1953a; Kaibel vd, 1984; Brotherton vd, 1985). TMB ve TMB-M azeotropu, ayrıca, kaynak işlemlerinde flaks, polimer katkı maddesi, hidrolik sıvı ve yağlayıcı maddelerde katkı, ağaç ve ahşap malzemelerin korunması ve hidrokarbon oksidantı olarak da kullanılmaktadır.

Bu yazının amacı, trimetil borat ve trimetil borat-metanol azeotropunun üretim yöntemleri ve trimetil boratın saflaştırılması hakkında bilgi vermektir.

## 2. TRİMETİL BORAT ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Trimetil borat, trimetil borat-metanol azeotropu veya diğer alkil borat esterlerinin üretimi ile ilgili patent literatürü dışında çok sayıda çalışma bulunmamaktadır (Webster ve Dennis, 1933; Schlesinger vd, 1953b; George ve Ladd, 1955; Brown vd, 1956; Perkins ve Crowell, 1956;

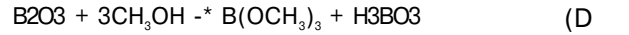
Denson ve Crowell, 1957). Bu çalışmalardan metil borat üretimine yönelik en kapsamlı olanları ise Webster ve Dennis (1933) ve Schlesinger vd (1953b) tarafından gerçekleştirilmiştir. Patent literatüründe ise metil borat üretimi ile ilgili çok sayıda çalışma bulunmakta olup bunlardan bazıları Vaughn (1937), Appel (1940), Schechter (1954), Bragdon (1957), May (1957,1958a), Mason (1959), Tyson (1959), Wilson (1959), Chiras (1960), Rice (1960), Anon, (1962), Bowman ve Watson (1961), Hansen ve Hughes (1962) ve Kaibel vd (1984) tarafından gerçekleştirilmiştir.

### 2.1. Metanol Kullanılan Yöntemler

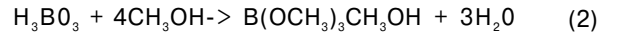
#### 2.1.1. Doğrudan Metanol Yöntemi

Bu yöntemde TMB veya TMB-M azeotropu eldesi için tinkal ( $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ), borik asit ( $H_3BO_3$ ) veya bor oksit ( $B_2O_3$ ), normal veya otoklav koşullarında metanol ile tepkimeye sokulmaktadır (Webster ve Dennis, 1933). Bor kaynağı olarak tinkal kullanıldığında, metanol ile birlikte anorganik bir asitin (örneğin  $H_2SO_4$ ) ya da asidik özellikte başka bir bileşiğin kullanılması gerekmektedir.

Borik asit ya da bor oksit metanolle tepkimeye sokulduğunda tepkime (1)'in gerçekleşmesi beklenmektedir.



Ancak, tepkime (1) sonucunda saf TMB yerine %71,6 verimle TMB-M azeotropu oluşmaktadır. Tepkime (1)'de metanol/B mol oranı 4/1'e yükseltildiğinde ise tepkime (2) gerçekleşmekte ve TMB-M azeotrop verimi %80'e yükselmektedir (Schlesinger vd, 1953b).



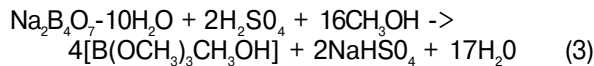
Çizelge 1. Trimetil Borat ve Trimetil Borat-Metanol Azeotropunun Bazı Fiziksel Özellikleri

	Trimetil Borat	Trimetil Borat-Metanol Azeotropu
Kimyasal formülü	$B(OCH_3)_3$	~%70 $B(OCH_3)_3$ - ~%30 $CH_3OH$
Molekül ağırlığı	103,92	-
Özgül ağırlık	0,915 <sup>20°C</sup>	0,8804 <sup>25°C</sup>
Kaynama noktası (101,3 kPa'da)	68,0°C-68,5°C	54,3°C
Erime noktası	-29°C	-32°C

Tepkime (2) ekzotermik karakterli olup tepkime sonucunda sıcaklık 70°C'yi aşmaktadır (Schechter, 1954). Bu nedenle, tepkime ürünlerinin kaynama sıcaklıklarının aşılması için (TMB= 68°C, metanol= 64°C, TMB-M azeotropu= 54,3°C,) ortam sıcaklığının kontrol edilmesi ve tepkime süresince sıcaklığın yaklaşık olarak 50°C'yi aşmaması gerekmektedir. Metanol/B mol oranı 4/1 olduğunda trimetoksi boroksin [B(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] oluşumu tepkime verimini düşürücü etki yaptığından, pratikte tepkime (2)'nin daha kısa sürede ve daha yüksek TMB-M azeotropu verimiyle gerçekleşmesi için metanol/B mol oranı 6/1 veya 8/1 olacak şekilde ayarlanmaktadır (Steinberg, 1964). Bununla birlikte, eğer, tek başına trimetoksi boroksin TMB-M azeotropu ile tepkimeye sokulursa, saf TMB ve borik asitin oluştuğu Hansen ve Hughes (1962) tarafından ortaya konulmuştur.

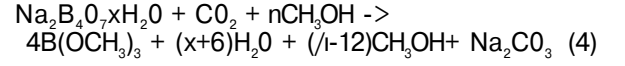
Tepkime (2)'nin daha kısa sürede gerçekleştirilebilmesi için sıcaklık 54°C'nin üzerine çıkarılarak TMB-M azeotropunun ortamdaki uzaklaştırılması veya oluşan suyun sürekli olarak ortamdaki uzaklaştırılması gerekmektedir. Tepkimenin tamamlanması dolayısı ile de verimin yüksek olması için oluşan 3 mol suyun uzaklaştırılması en etkili çözüm olarak görülmektedir. Oluşan azeotrop sürekli olarak ortamdaki uzaklaştırıldığında, tepkime sonucu oluşan suyun miktarı göreceli olarak artmakta ve TMB-M azeotropunun oluşma hızı ile hidrolize olma hızı birbirlerine eşitlendikten sonra tepkime kabından azeotrop alınmamakta ve tepkime sonlanmamaktadır. Suyun ortamdaki uzaklaştırılması için Mason (1959) magnezyum sülfat veya çinko sülfat kullanmış, Chiras (1960) ise Zeo-Kab H isimli asidik özellikte katyonik reçine kullanarak suyu uzaklaştırmış ve %98'lik verimle TMB-M azeotropu elde etmiştir.

Bor oksit veya borik asit yerine, B kaynağı olarak tinkal ve bununla birlikte sülfürik asit kullanılması durumunda ise tepkime (3) gerçekleşmektedir. Bu tepkime Schlesinger vd (1953b) tarafından %92-93 verimle gerçekleştirilmiştir.



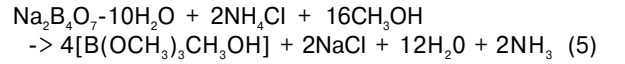
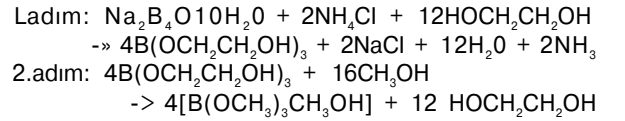
Tinkal ile birlikte sülfürik asit yerine asitlendirici olarak karbondioksit gazı kullanıldığında ise (May, 1958b; Tyson, 1959) tepkime (4) gerçekleşmektedir. Tepkime (4) sonucunda su ile birlikte sodyum karbonat ya da koşullara göre sodyum bikarbonat oluşabilmektedir. Bu tepkime

otoklav ortamında ya da atmosferik koşullarda sisteme karbondioksit gazı sağlanarak gerçekleştirilebilmekte ve tepkime verimi TMB'ye göre %61 ile 75 arasında değişmektedir (Tyson, 1959).



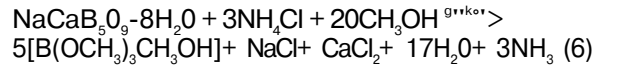
## 2.1.2. Polihidrik Alkol Yöntemi

Bu yöntemde bir polihidrik alkol (örneğin etilen glikol) bor bileşiği ile tepkimeye sokularak yüksek kaynama sıcaklığına sahip polimerik bor-alkol bileşiği elde edilmekte, ortamdaki su destilasyon yoluyla uzaklaştırıldıktan sonra metanol kullanılarak trans-esterleme ile TMB-M azeotropu elde edilmektedir. Wilson (1959) yaptığı çalışmada etilen glikol ve tinkal kullanarak tepkime (5) uyarınca TMB-M azeotropunu %84-90 verimle elde etmiştir.



Birinci adımda gösterilen B(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub> bileşiği aslında çapraz bağlı, plastik ve polimerik özellikte bir malzeme olup kolaylık sağlanması açısından bu şekilde gösterilmiştir. Birinci adımda oluşan amonyak verimi %90 olmakta ve ortamda kalan amonyağın fazlası, beyaz renkli ve kaynak işlemlerinde kullanılabilir [H<sub>3</sub>N:B(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] bileşiğini oluşturarak verimin daha yüksek olmasını engellemektedir (Schechter, 1953,1955).

Bu yöntemde tinkal yerine üleksit kullanıldığında ise tepkime (6) gerçekleşmektedir.



## 2.2. Metanol Kullanılmayan Yöntemler

Bu yöntemlerde ise bor oksit, 1,1-dimetoksisikloheksan veya 2,5-dimetoksi-2,5-dimetil-1,4-dioksan gibi CH<sub>3</sub>O grupları içeren organik bileşikler ile doğrudan tepkimeye sokulmaktadır. Tepkime kabının sıcaklığı, TMB'nin kaynama sıcaklığı olan ~68°C'ye çıkarılarak, %50-60 oranındaki verimlerle saf TMB elde edilebilmektedir. Bor oksit/organik

bileşik mol oranları ise 1/1 ile 1/1,5 arasında tutulmaktadır (Bowman ve Watson, 1962).

### 3. TMB-M AZEOTROPUNDAKİ METANOLÜ AYIRMA YÖNTEMLERİ

Önceki bölümlerde anlatılan yöntemlerde eldesi daha zor olan saf trimetil borat yerine üretiminin daha hızlı ve basit olduğu TMB-M azeotropu elde edilmekte ve saf TMB gerektiğinde azeotroptaki metanol aşağıda belirtilen yöntemlerle ayrılmaktadır.

#### 3.1. Derişik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Yöntemi

Bu yöntemde, TMB-M azeotropundan metanolün ayrılabilmesi için derişik sülfürik asit ile TMB-M azeotropu tepkimeye sokulmakta, metanol asit içerisinde kalmakta ve 68°C'nin üzerinde destilasyon yoluyla TMB ayrılmaktadır (Schlesinger vd, 1953b; Anon, 1962). Schlesinger vd (1953b) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile ayırma işleminin verimi %89 olmuş, bununla birlikte, asit ile beraber ligroin kullanıldığında ise işlem verimi %91,2'ye çıkmıştır.

#### 3.2. Azeotrop Oluşturma Yöntemi

Bu yöntemde, TMB-M azeotropundaki metanol, daha düşük kaynama sıcaklığına sahip ve metanol ile azeotrop oluşturabilen başka bir bileşikle, örneğin metil sülfür, 1-kloropropan, metil nitrat, 2,3-dimetil-1,3-bütadien vb. (Steinberg, 1964), tepkimeye sokularak ayrılmaktadır. Schlesinger vd (1953b) bu amaçla CS<sub>2</sub> (karbon disülfür) kullanmıştır. Bu durumda oluşan CS<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>OH azeotropunun kaynama sıcaklığı 38°C olduğundan destilasyon yoluyla ayrılarak %92,3 verimle TMB elde edilebilmektedir. Benzer şekilde, 2,3—dimetil bütan da metanol ile TMB-M azeotropundan daha düşük kaynama sıcaklığına sahip metanol azeotropu (kaynama sıcaklığı 45°C) oluşturabilmektedir (Alagy ve Busson, 1993).

#### 3.3. Tuz Yöntemi

Bu yöntemde LiCl, NaCl, FeCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub> ve ZnCl<sub>2</sub> gibi metanolü tutabilen tuzlar ile TMB-M azeotropu doğrudan tepkimeye sokulmaktadır (Schlesinger vd, 1953b; Mason, 1959; Cunningham, 1961). En yüksek verimi sağlayan tuzlar ZnCl<sub>2</sub> ve LiCl olup LiCl kullanıldığında %99,6 saflıkta %96 verimle

TMB elde edilebilmektedir (Schlesinger vd, 1953b).

#### 3.4. Yağ Yöntemi

Bu yöntemde, bir mineral yağı ile TMB-M azeotropu tepkimeye sokulmaktadır (Tully, 1959; Rice, 1960; Anon, 1961a). Ton (1957) tarafından alınan patentte Penn Drake No. 10 ticari isimli bir mineral yağı kullanılmıştır. Bu yağ ile azeotrop tepkimeye sokulduğunda iki tabaka oluşmakta, birisi metanol diğeri ise sadece TMB'nin içinde çözünebildiği yağ tabakasıdır. Bu iki tabaka fiziksel olarak birbirinden ayrıldıktan sonra ani (flash) destilasyon uygulanarak saf TMB elde edilmektedir.

#### 3.5. Süperkritik Akışkan Yöntemi

Bu yöntemde, TMB-M azeotropundaki metanolü ayırmak amacıyla Unterreiner vd (1991) tarafından süperkritik akışkan olarak metan kullanılmış, 35-55°C sıcaklık ve -250x10<sup>5</sup> Pa basınç değerlerinde saf TMB'nin elde edilebileceği gösterilmiştir.

#### 3.6. Organik Çözücü Yöntemi

Bu yöntemde, kaynama noktası 100-275°C olan çeşitli organik çözücülerle TMB-M azeotropu doğrudan tepkimeye sokulmakta ve kullanılan organik çözücü tipine göre saf metanol veya saf TMB destilasyon yoluyla elde edilebilmektedir (Anon, 1961b). Oktan, kerosen ve ksilen gibi polar olmayan organik çözücüler kullanıldığında sadece metanol; asetamid, propionamid, dimetilsülfoksit ve kresol gibi polar çözücüler kullanıldığında ise sadece TMB destilasyon ile kazanabilmektedir. Bittler vd (1983) ise yaptığı çalışmada, difenilformamid bileşimini doğrudan borik asit ile metanolün esterlenmesinin olduğu tepkime kabına eklemiş ve destilasyon ile tek başına TMB'yi elde etmiştir.

## 4. SONUÇLAR

Oldukça yüksek miktarda hidrojen depolama özelliği olduğu belirlenmiş olan alkali borhidrür bileşiklerinden, enerji eldesi amacıyla henüz yaygın bir şekilde yararlanılamamasının en önemli nedenleri bu bileşiklerin yüksek verim ve yeterince ucuz olarak üretilmemeleridir. Metil borat üretiminde de aynı sorunlar bulunmaktadır. Alkali metal borhidrürlerin endüstriyel ölçekli üretiminde kullanılmakta olan yöntemlerin

çoğunda metil borat kullanıldığı dikkate alındığında, bu bileşiğin üretim yöntemlerinde sağlanacak verim artışları ve daha ucuz üretime olanak verecek her türlü yeniliğin, bu madde kullanılarak yapılan alkali metal borhidrür üretim yöntemlerine de yansyacağı ve borhidrürlerin enerji üretimi amacıyla kullanılabilirliklerini olanaklı hale getireceği açıktır.

#### KAYNAKLAR

- Anon, 1961a; "Method of Recovering Methyl Borate from Admixture with Methanol", Applicant: Callery Chemical Corporation, GB863315.
- Anon, 1961b; "Separation of Methyl Borate-Methanol Azeotrope", Applicant: US Borax Chemicals, GB860318.
- Anon, 1962; "Process for the Preparation of Trimethylborate", Applicant: Montedison SPA, GB895925.
- Alagy, J. ve Busson, C, 1993; "Process for the Preparation of Boric Oxide by Hydrolysis of Methyl Borate and Its Use in the Oxidation of Alcohol-Saturated Hydrocarbons", US5235117.
- Appel, F.J., 1940; "Manufacture of Methyl Borate", US2217354.
- Bittler, K, Hartmann, H., Kaibel, G. ve Kiener, V., 1983; "Process for Isolating Trimethyl Borate from Methanol Containing Mixtures", DE3126111.
- Bowman, CM. ve Watson, E.J., 1961; "Method for the Preparation of Trimethyl Borate", US2976313.
- Bragdon, R.W., 1957; "Manufacture of Methyl Borate", US2813115.
- Brotherton, R.J., Weber, C.J., Guibert, CR. ve Little, J.L., 1985; "Boron Compounds", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Cilt A4, VCH Publishers, Florida, s. 309-330.
- Brown, H.C., Mead, E.J. ve Shoaf, C.J., 1956; "Convenient Procedures for the Preparation of Alkyl Borate Esters", J. Am. Chem. Soc., Cilt 78, s. 3613-3614.
- Chiras, S.J., 1960; "Process of Preparing Trimethyl Borate", US2947776.
- Cunningham, G.L., 1961; "Separation of Trimethyl Borate from the Trimethyl Borate-Methanol Azeotrope", US3004058.
- Denson, CL. ve Crowell, T.I., 1957; "Solvolysis of Alkyl Borates-Catalysis by Amines and Phenols", J. Am. Chem. Soc, Cilt 79, s. 5656-5658.
- George, P.D. ve Ladd, J.R., 1955; "T-Alkyl Borates", J. Am. Chem. Soc, Cilt 77, s. 1900-1901.
- Hansen, CE. ve Hughes, R.L, 1962; "Methyl Borate Process", US3042704.
- Kaibel, G., Woerz, O., Hartmann, H. ve Kiener, V., 1984; "Process for the Preparation of Trimethyl Borate", DE3324419.
- Mason, R.G., 1959; "Improvements in or Relating to the Production of Trimethyl Borate", GB818062.
- May, F.H., 1957; "Process for the Manufacture of Methyl Borate", US2808424.
- May, F.H., 1958a; "Continuous Process for Preparation of Pure Methyl Borate", US2855427.
- May, F.H., 1958b; "Recovery of Boric Acid from Trimethyl Borate", US2833623.
- Perkins, G.T. ve Crowell, T.I., 1956; "Kinetics of the Solvolysis of Alkyl Borates", J. Am. Chem. Soc, Cilt 78, s. 6013-6016.
- Rice, C.H., 1960; "Preparation of Methyl Borate", US2944076.
- Schechter, W.H., 1953; "Ammonia-Methyl Borate Compound", US2629732.
- Schechter, W.H., 1954; "Production of Trimethyl Borate", US2689259.
- Schechter, W.H., 1955; "Improvements in or Relating to Ammonia-Methyl Borate Compounds", GB736820.
- Schlesinger, H.I., Brown, H.C., Mayfield, D.L. ve Gilbreath, J.R., 1953b; "Procedures for the Preparation of Methyl Borate", J. Am. Chem. Soc, Cilt 75, s. 213-215.

Schlesinger, H.I., Brown, H.C. ve Finholt, A.E., 1953a; "The Preparation of Sodium Borohydride by the High Temperature Reaction of Sodium Hydride with Borate Ester", J. Am. Chem. Soc., Cilt 75, s. 205-209.

Schlesinger, H.I. ve Brown, H.C, 1950; "Methods of Preparing Alkali Metal Borohydrides", US2534533.

Steinberg, H., 1964; "Organoboron Chemistry", Cilt 1, Interscience Publishers, NY, s. 27-65.

Ton, J.C, 1957; "Method of Recovering Methyl Borate from Admixture with Methanol", US2802018.

Tully, T.J., 1959; "Recovery of Trimethyl Borate from Methanolic Solutions Thereof, US2889352.

Tyson, G.N.Jr., 1959; "Preparation of Borate Esters", US2884440.

Unterreiner, J.M., McHugh, M.A. ve Krukonis, V.J., 1991; "Breaking the Trimethyl Borate-Methanol Azeotrope with Supercritical Methane", Ind. Eng. Chem. Res., Cilt 30, s. 740-745.

Vaughn, T.H., 1937; "Manufacture of Alkyl Borates", US2088935.

Webster, S.H. ve Dennis, L.M., 1933; "Preparation and Purification of Methyl Borate and Ethyl Borate", J. Am. Chem. Soc., 55, s. 3233-3235.

Wilson, C.O.Jr., 1959; "Process for the Preparation of Lower Alkyl Borates", US2880227.