

На правах рукописи



МАРКАЧЕВА Анна Александровна

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА ЭТОКСИСИЛАНОВ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ КРЕМНИЯ С ЭТИЛОВЫМ СПИРТОМ**

02.00.08 – химия элементоорганических соединений

АВТОРЕФЕРАТ

*диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук*

Москва – 2003

Работа выполнена в Государственном научном центре Российской Федерации
«Государственном научно-исследовательском институте химии и технологии
элементоорганических соединений» (ГНЦ РФ «ГНИИХТЭОС»).

Научный руководитель: доктор химических наук,
профессор Копылов В.М.

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор Иванов П.В.;
кандидат технических наук
Ендовин Ю.П.

Ведущая организация: Институт элементоорганических
соединений им. А.Н. Несмеянова
РАН

Защита диссертации состоится "25" декабря 2003 г. в 11 часов на
заседании диссертационного совета Д 217.033.01 при ГНЦ РФ
"ГНИИХТЭОС" по адресу: 111123, Москва, шоссе Энтузиастов, 38.

С диссертацией можно ознакомиться у ученого секретаря, т. 273-44-
82.

Автореферат разослан "20" ноября 2003 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук

Сахаровская Г. Б.

2003-A

18814

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время значительное внимание исследователей в области кремнийорганической химии уделяется поиску новых методов синтеза алкоксисиланов. Это связано с их широким практическим применением. Наиболее широкое применение в промышленности нашли тетраэтоксисилан, триэтоксисилан и продукты на их основе. Тетраэтоксисилан и продукты его частичного гидролиза - этоксисилоксаны - этилсиликаты-32, -40 и 50, "готовые связующие" используются при точном литье, для модификации полимерных материалов, для синтеза кремнийорганических продуктов. Триэтоксисилан используется для получения моносилана и полупроводникового кремния, тетраэтоксисилан - для высокочистой двуокиси кремния для получения кварцевого стекла в оптико-волоконной технике, компонентов катализаторов и других областях. Таким образом, можно сказать, что потребность в алкоксисиланах в народном хозяйстве достаточно велика. Поэтому актуальной задачей является создание более эффективных и экологически безопасных методов получения алкоксисиланов по сравнению с существующими, которые основываются на этерификации хлорсиланов. В этой связи заслуживает внимания прямой метод получения алкоксисиланов взаимодействием кремния со спиртом.

Цель работы. Исследование закономерностей реакции получения этоксисиланов взаимодействием кремния с этиловым спиртом, необходимых для разработки оптимальной технологии, включая: определение требований к исходным реагентам, влияние растворителя, температурных и временных характеристик на кинетику и селективность процесса, а также конверсию исходных реагентов.

Научная новизна. В результате изучения кинетики взаимодействия кремния с этиловым спиртом в термолане с использованием в качестве катализатора однохлористой меди установлено, что процесс включает две стадии - стадию активации и стадию активного протекания реакции.

РОС. НАЦИОНАЛЬНАЯ
БИБЛИОТЕКА
С.Петербург
09 ЮБ акт 53

Определено влияние на эти стадии чистоты и условий подготовки исходных реагентов, режимов ввода и температурных условий.

Установлено, что в процессе может быть использован кремний промышленной марки КР-1 с размером частиц более 50 мкм, абсолютированный этиловый спирт с содержанием воды не более 0,1-0,15%, однохлористая медь марки "хч". Оценка влияния различных растворителей на процесс показало, что оптимальным растворителем является алкилированный нафталин – Термолан.

Показано, что снижение индукционного периода, повышение скорости реакции и селективности процесса может быть достигнуто за счет дополнительной очистки кремния, в частности, методом гидросепарации.

Определен оптимальный температурный режим процесса – 240-260°C, при котором конверсия кремния достигает 90-95%.

На основании анализа влияния температуры, скорости подачи спирта, гидродинамических факторов на макрокинетику процесса установлено, что диффузионная стадия является лимитирующей. Это позволило обосновать выбор оптимальных режимов работы и выработать требования к реактору.

Получены данные по газо-жидкостному равновесию в системе термолан-спирт и термолан-алкоксисиланы при температуре до 260°C.

Исследование равновесия системы термолан-этиловый спирт при повышенных температурах позволило сделать предположение о специфическом взаимодействии термолана с этиловым спиртом, что определяет его высокую эффективность в реакции кремния с этиловым спиртом.

Получены данные по растворимости силоксанов в термолане по жидкостному равновесию в тройной системе термолан-этоксисилоксаны-этиловый спирт. Исследование равновесия системы термолан-этоксисилоксаны-этиловый спирт позволило предложить метод очистки термолана от силоксанов методом экстракции и определить условия экстрагирования этоксисилоксанов.

Исследовано каталитическое влияние хлористого водорода на реакцию триэтоксисилана с этиловым спиртом и определены зависимости скорости реакции от температуры и концентрации реагентов.

Практическая ценность работы. Определены требования к исходным реагентам и оптимальные условия проведения синтеза этоксисиланов взаимодействием кремния с этиловым спиртом в среде термолана, позволяющие проводить процесс до конверсии кремния и спирта 90-95%.

На основании проведенных исследований выработаны требования к реакционному узлу синтеза триэтоксисилана для промышленного проектирования, и разработана конструкция реактора.

Разработан способ регенерации растворителя, использующегося в прямом синтезе этоксисиланов экстракцией этоксисилоксанов этиловым спиртом.

Предложен метод получения тетраэтоксисилана из смеси продуктов прямого синтеза взаимодействием их с этиловым спиртом в присутствии хлористого водорода. Это позволяет избежать разработки отдельного процесса получения тетраэтоксисилана.

Полученные продукты триэтоксисилан и тетраэтоксисилан отвечают требованиям ТУ и не содержат примесей, отрицательно влияющих на их технологические свойства, что подтверждено испытаниями в институте Физико-органической химии (г.Минск) и на ОАО "Алтайхимпром".

На основании результатов проведенных исследований выданы исходные данные на проектирование опытной установки получения алкоксисиланов. **Апробация работы.** Основные положения и результаты были представлены на Андриановских чтениях (Москва, 1-4 февраля 2000 г.), Международный интернет-симпозиум по кремнийсодержащим полимерам и их применению (ISPA 2001) (23 февраля 2001 г.), 1st European Silicon Days Munich, (6-7 сентября 2001 г.), Седьмая Международная научно-техническая конференция "Наукоемкие химические технологии – 2001" – 2-я школа молодых ученых (Ярославль, 19-22 ноября 2001 г.), Modern trends in organometallic and catalytic chemistry.- Moscow, May 18-23.2003.

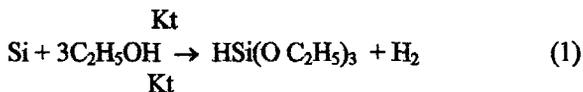
Публикации. По материалам диссертации опубликовано 10 печатных работ, в том числе 3 статьи, 5 тезисов докладов на конференциях, 2 патента.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения трех глав, включающих обзор литературы, обсуждение результатов и экспериментальную часть, заключения и списка использованной литературы. Основная часть диссертации содержит 114 страницы, в том числе 15 иллюстраций, 19 таблиц и библиографический список использованной литературы, содержащей 111 наименований.

Основное содержание работы.

Синтез этоксисиланов

Реакцию прямого синтеза этоксисиланов взаимодействием кремния со спиртом можно представить стехиометрическими уравнениями:



Процесс синтеза этоксисиланов прямым методом, включает в себя три стадии:

1. Подготовительная стадия, включающая в себя подготовку исходных компонентов к синтезу и получение реакционной суспензии, состоящей из кремния, медного катализатора и высокотемпературного растворителя, и ее активация.

2. Основная стадия, включающая синтез этоксисиланов взаимодействием кремния с этиловым спиртом.

3. Заключительная стадия, включающая процесс выделения целевых продуктов.

Одной из важнейших проблем для практической реализации данного процесса является разработка метода, позволяющего проводить реакцию с высокой конверсией по кремнию и спирту, регулирования состава продуктов реак-

ции, а также многократной регенерации вспомогательных продуктов и их повторного использования.

Выбор и подготовка исходных компонентов к синтезу

Для отработки параметров проведения синтеза, необходимо выработать требования к исходным реагентам: спирту, кремнию и катализатору.

Исходя из условий экономической целесообразности и содержания примесей (до 2%), был выбран кремний марки КР-1 (ТУ-6-02-1147-78, содержание основного вещества не менее 98%). Основная часть примесей может содержаться в мелких фракциях, кроме того, такая фракция имеет высокую степень окисления. Примеси могут содержать компоненты, ингибирующие основную реакцию и отравляющие катализатор, а окислы металлов и самого кремния отрицательно влияют на процесс, так как за счет восстановления оксидов, может образовываться вода (3), что приводит к снижению выхода целевых продуктов и выработки кремния.



Для удаления основной части примесей и окислов были поставлены исследования по очистке кремния от мелкодисперсной фракции методом гидросепарации. Для сепарации был использован молотый кремний, который имел гранулометрический состав в соответствии с ТУ-6-02-1147-78: размер частиц более 500 мкм - <5%, от 500 до 72 мкм - 75%, менее 72 мкм - <25%.

Рафинирование кремния проводилось в стеклянной колонне высотой 1,6 м и диаметром 50 мм. В нее засыпался кремний, снизу в колонну подавалась вода. Кремний псевдооживался, при этом мелкодисперсная фракция увлекалась потоком воды вверх. Были проведены три серии экспериментов по гидросепарации 1 кг порошка кремния при скоростях потока воды – 0,9; 1,4; 1,9 мм/сек. Для этих режимов была определена зависимость количества вымываемого шлама от количества израсходованной воды. Как показали эксперименты, после пропускания воды в количестве 15-20 литров режим стабилизировался, и дальнейшая промывка кремния практически не увеличивает

эффективность отмывки. Для подготовки кремния к синтезу в дальнейшем мы остановились на режиме, отвечающем скорости подачи воды в колонну 1,9 мм/сек и общем расходе воды 15 л на 1 кг кремния. При таком режиме гидросепарирования унос кремния в виде шлама составил 16%. Фракционный состав кремния после гидросепарации изменился в сторону значительного уменьшения мелкодисперсной фракции.

Проведенный поэлементный анализ рафинированного кремния и удаленной мелкодисперсной фракции подтвердил наличие в образце мелкодисперсного шлама большого количества кислорода (табл. 1).

Таким образом, приведенные данные показывают, что методом гидросепарации удастся практически полностью избавиться от окислов и увеличить чистоту кремния, используемого в прямом синтезе алкоксисиланов до 99%.

Табл. 1.

Поэлементный состав порошков кремния.

Состав шлама после гидросепарации					
Наименование элемента		O	Si	Ca	Fe
Содержание элемента	% (вес)	9,32	89,21	0,24	0,97
	% (атомн)	15,39	83,94	0,16	0,46
Состав порошка кремния после очистки гидросепарацией					
Содержание элемента	% (вес)	-	98,95	0,36	0,51
	% (атомн)	-	99,45	0,25	0,26

Для прямого синтеза алкоксисиланов был выбран абсолютированный спирт, соответствующий ТУ 84-1203-89. Содержание воды в нем составляет до 2000 ppm, что находится на верхнем допустимом пределе влажности спирта для прямого синтеза алкоксисиланов. Вместе с тем, при хранении спирт интенсивно абсорбирует из атмосферы воду и, как правило, приходится работать со спиртом, превышающем допустимую влажность. Кроме того, из опыта работы по прямому синтезу алкоксисиланов известно, что оптимальное содержание воды в

спирте не должно составлять более 1500 ppm. Поэтому в экспериментах проводилась доосушка спирта. Необходимость осушки спирта подтверждается экспериментальными данными: так, при содержании воды в исходном спирте $0,22 \div 0,25\%$ индукционный период составляет более 10 часов, а при содержании воды более 0,3% реакция не идет. На основе полученных экспериментальных данных выяснено, что для обеспечения непродолжительного индукционного периода (менее 5 часов) в реакции прямого синтеза этоксицианов желательнее использовать абсолютированный спирт с содержанием воды не более 0,1-0,15%.

Для дополнительной осушки спирта в исходный спирт добавляется тетраэтоксисилан в количестве 5% от массы спирта. Катализатором реакции служила гидроокись натрия, которая вводилась в спирт в количестве 1%. Исходный спирт вместе с тетраэтоксисиланом и гидроокисью натрия выдерживали при комнатной температуре в течение 6-8 часов, а затем спирт отгоняли. Остаточная влажность спирта после доосушки составляла 0,05-0,15%.

Исследование процесса взаимодействия кремния с этиловым спиртом при использовании в качестве катализаторов: порошков металлической меди, кремнемедного интерметаллида Cu_3Si , гидроокиси меди $\text{Cu}(\text{OH})_2$, оксида меди CuO и хлористой меди Cu_2Cl_2 показало, что за исключением хлористой меди, в присутствии остальных катализаторов процесс идет очень медленно или не идет вообще. В связи с этим в качестве катализатора в данной работе использовалась одноклористая медь марки «ХЧ» (ГОСТ 4164-79).

Как известно из литературных данных, наилучшие результаты в прямом синтезе алкоксисиланов получены в среде полиароматических масел. В настоящей работе в синтезе триэтоксисилана в качестве растворителей были апробированы полидиметилсилоксановые жидкости, вазелиновое масло, нефтяная смола, этилсиликат-40, алкилбензол, алотерм (алкилдифенилоксид) и термолан (алкилированный нафталин). Установлено, что реакция кремния со спиртом практически не проходит в среде полидиметилсилоксановых жидкостей, этилсиликата-40, вазелинового масла, нефтяной смолы. Реакция с алотермом и термоланом проходят с удовлетворительными скоростями, но

наилучшие результаты по производительности и селективности процесса получены в среде термолана, широко используемого в качестве высокотемпературного теплоносителя. Поэтому все дальнейшие исследования по прямому синтезу триэтоксисилана были проведены с использованием термолана (ТУ 6-00205601.099).

С целью определения минимального количества растворителя, необходимого для проведения процесса прямого синтеза и сохранения технологичности процесса (сохранения возможности перемешивания и транспортабельности суспензии на вспомогательных операциях), были проведены сравнительные эксперименты по прямому синтезу триэтоксисилана в суспензии кремния в «термолане» при массовых соотношениях кремний/термолан от 1:1 до 1:7. Исходя из результатов проведенных исследований установлено, что соотношение количества кремния и термолана должно находиться в пределах от 1:2-1:4.

Газофазный метод прямого синтеза триэтоксисилана

Имеется ряд работ, в которых предлагается проводить газофазный синтез без использования растворителя, например, в псевдооживленном слое. Такое аппаратное оформление процесса более технологично, т.к. аппараты псевдооживленного слоя практически не имеют ограничений в размерах, не требуется создавать стадии регенерации растворителя и шламовыделения из него. Поэтому была поставлена работа по исследованию процесса газофазного синтеза триэтоксисилана и сравнение его с жидкофазным.

Был изготовлен реактор с механическим перемешиванием контактной массы. Он представлял собой колонный аппарат из кварцевого стекла, диаметром 25 мм и высотой 700 мм. Внутри реактора была помещена спиральная мешалка. Реактор имел электрообогрев, контроль температуры осуществлялся с помощью ХК термопары. Спирт в парообразном виде подавался вниз реактора, продукты реакции отводились сверху. Эксперименты проведены при температуре 240-260⁰С. Расход спирта составлял 60-65 мл/час.

В результате экспериментов установлено, что скорость реакции мала, и конверсия спирта не превышает 8-14%. Кроме того, наблюдался значительный пылеунос, и мелкодисперсная фракция кремния попадала в продукты реакции, что вызывало интенсивное разрушение кремнийводородной связи.

Дальнейшие эксперименты по газофазному синтезу были проведены в роторном реакторе барабанного типа. В барабан загружался кремний и катализатор. Внутри барабана подавался спирт, продукты реакции выводились и подавались на конденсацию. Было обнаружено, что вместе с парогазовой смесью, выходящей из реактора, также как и в предыдущем случае, имеет место значительный унос мелкой фракции реакционной массы. При конденсации паров алкоксисиланов в паропроводящих трубопроводах и в теплообменнике пылевидная фракция образует пасту, которая оседает на стенках, забивает трубопровод и осложняет эксплуатацию реакционного узла синтеза алкоксисиланов.

Представленные в литературе данные по исследованию различных методов синтеза алкоксисиланов показали, что жидкофазный метод синтеза дает лучшие результаты. На этом основании было сделано предположение о том, что растворитель оказывает промотирующее действие на каталитическую реакцию между кремнием и спиртом. При такой роли растворителя количество его в системе не должно влиять на скорость реакции. Поэтому предполагаемый эффект должен проявиться даже при малой концентрации растворителя, достаточной для полного смачивания поверхности кремния, но не нарушающий сыпучесть кремния. Помимо устранения пылеуноса, введение растворителя может повысить производительность аппарата.

Следующая серия экспериментов была проведена с реакционной массой, смоченной термоланом. В аппарат загружался кремний в количестве 1кг, смоченный 70 мл термолана (при таком содержании термолана порошок сохраняет сыпучесть), 30 г катализатора - Cu_2Cl_2 . Синтез проводили при температуре 240°C и расходе спирта 63 г/час. Контактная масса предварительно выдерживалась при температуре 260°C в течение 6 часов. После начала подачи

спирта индукционный период составил 1 час. Результаты экспериментов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Синтез триэтоксисилана в роторном реакторе.

№ опы-та	Время от начала реакции, (мин)	Состав продукта (%масс)				Селек- тив- ность, %	Произво- дитель- ность, (мл/час)	Конверсия спирта в момент отбора проб, %
		спирт	триэток- сисилан	тетра- этокси- силан	силокс- саны			
1	60	49,4	41,3	5,15	4,3	89	34,8	46,3
2	120	31	57	4,5	7,2	93	48,8	64,9
3	180	26,4	64,4	4,41	5,1	94	52,6	70,1
4	240	53,6	41,6	1,9	3,1	95	31,6	42,1
5	280	62,3	27	3,2	7,5	89,4	20,7	35,9

Эксперименты показали, что смачивание кремния термоланом приводит к улучшению показателей процесса. Однако, характерные для данного процесса невысокая производительность и очень низкая конверсия кремния делает невозможным использование выше описанной технологии.

Таким образом, в газофазном процессе синтеза не удастся приблизиться к показателям, полученным при жидкофазном процессе синтеза этоксисиланов, приведенным в литературе. Характеристики процесса удается улучшить при использовании малых количеств термолана, но и они не обеспечивают высокой производительности и конверсии кремния. Проведенные выше исследования показывают необходимость постановки исследовательской работы, направленной на разработку технологии получения этоксисиланов взаимодействием кремния со спиртом в среде растворителя.

Прямой синтез этоксисиланов в среде растворителя

Синтез проводился на лабораторном стенде. Реактор представлял собой емкостной аппарат с мешалкой объемом 6 л. Мешалка должна выполнять две функции - быть суспензитором, не допуская осаждения кремния, и диспергатором парогазовых пузырей, обеспечивая эффективный массообмен, поэтому перемешивающее устройство выполнено многоярусным. В нижней части вала установлена лопастная мешалка, выше тремя ярусами были установлены узкие лопастные мешалки.

Для увеличения интенсивности массообмена на стенках аппарата были установлены горизонтально расположенные узкие отражательные перегородки. Такая конструкция перемешивающего устройства позволила осуществить в реакторе пенный режим с высокой эффективностью массообмена. Реактор снабжен электрообогревом. Температура контролировалась ХК термопарой. Спирт подавался в нижнюю часть реактора из расходной емкости микронасосом МА-62 в нижнюю часть реактора. Продукты реакции в виде парогазовой смеси выводились из реактора в теплообменник, охлаждаемый водой, где проводилась конденсация продукта. Сконденсированный триэтоксисилан направлялся в сборник, а водород выводился из системы.

Приготовление реакционной суспензии и активацию проводили следующим образом. В реактор загружали 2 л термолана, 1 кг порошкообразного кремния и 30 г катализатора - Si_2Cl_2 . Было установлено, что если сразу подавать спирт в реакционную массу, то реакция не идет. Для начала реакции необходима стадия активации кремния путем прогрева реакционной массы без подачи спирта. Поэтому все эксперименты проводились с предварительным прогревом реакционной массы в течение 8-10 часов при температуре 260-300°C.

Подготовленную реакционную массу после стадии термоактивации нагревали или охлаждали до заданной температуры и подавали абсолютированный спирт. Синтезы начинались с малой подачи спирта, которая

составляла 20-50 мл/час. После начала реакции подачу спирта постепенно увеличивали до выхода на стационарный заданный режим.

Начало реакции и ход процесса контролировался с помощью газожидкостного хроматографического анализа путем определения состава продуктов в процессе проведения синтеза. В пробах определялось содержание спирта, триэтоксисилана, тетраэтоксисилана.

В экспериментах по прямому синтезу триэтоксисилана обнаружилось, что при начальной разовой загрузке компонентов в реактор, через некоторое время интенсивность процесса снижается, хотя значительная часть кремния остается в реакторе. На момент затухания реакции выработка кремния составляет $\approx 50\%$ от исходного его количества, кроме того, возрастает содержание тетраэтоксисилана. Поэтому для проведения синтеза до максимальной конверсии кремния в момент затухания процесса дополнительно вносился катализатор в реакционную массу в количестве 3% от оставшегося кремния. В этом случае синтез проходит в непрерывно-циклическом режиме до конверсии кремния 90-95%. Такой метод проведения синтеза был использован во всех экспериментах в данной работе.

Однако в производственных условиях предпочтительным является проведения процесса в непрерывном режиме. Найдено, что процесс сохраняет высокую производительность и селективность, если в момент затухания в реактор вводить дополнительные количества предварительно активированной реакционной смеси.

Для определения динамики процесса был проведен синтез при температуре 220°C и подаче спирта 180 мл/час. В ходе процесса определена зависимость скорости реакции от времени при этих условиях. Проведение реакции в указанных условиях показало, что скорость реакции резко возрастает в течение 2 часов, и, дойдя до максимального значения, остается практически постоянной, при условии введения дополнительного количества катализатора через 7-8 часов. После 16 часов работы происходит затухание реакции. Было

отмечено, что падение активности в конце процесса проходит более медленно, чем нарастание активности в начале процесса.

При таких условиях проведения процесса, синтез этоксисиланов проходит с высокой селективностью по триэтоксисилану, при этом максимальное содержание триэтоксисилана в продуктах реакции доходит до 95%, что указывает на преимущественное протекание процесса по уравнению (1). Количество тетраэтоксисилана в течение синтеза также не остается постоянным. Если в начале процесса (по прошествии индукционного периода) содержание тетраэтоксисилана составляет 5% от массы продукта, то в течение последующих 1-3 часов его количество уменьшается до 3%, а далее его количество постепенно увеличивается и к концу синтеза (через 15-16 часов) достигает 20% от массы продукта.

Влияние температуры на процесс оценивалось по конверсии спирта на стационарном режиме путем проведения реакций при температурах 180, 220, 240, 260 °С при различных расходах спирта 135, 240, 340 мл/час (на 1кг Si). При температуре 180°С конверсия спирта составила – 72% при скорости подачи 135 мл/час, 60% при 240 мл/час и 27% при 340 мл/час. С увеличением температуры конверсия спирта увеличивается и в диапазоне температур 230-260°С, достигая 85-90%, для расхода спирта 135 и 240 мл/час, остается практически постоянной. Но для расхода спирта 340 мл/час конверсия спирта более 85% достигается только при температуре проведения процесса 250-260°С.

Исследована зависимость производительности (по триэтоксисилану) от скорости подачи спирта при температуре 260°С при изменении скорости подачи спирта в пределах от 130 до 625 мл/час. Установлено, что при увеличении подачи спирта производительность линейно возрастает. Однако, при скорости подачи более 580 мл/час производительность увеличивается незначительно в связи с проскоком спирта через реакционную смесь. Аналогичные зависимости получены и при других температурах проведения синтеза. Эти данные говорят о том, что при температуре 260°С кинетическая составляющая не лимитирует

процесс и, по крайней мере, в области скоростей подачи спирта до 520 мл/час лимитирующей стадией является диффузионная.

Исследование изменения состава продуктов реакции в зависимости от скорости подачи спирта при 260°C показало, что в диапазоне скоростей 130-580 мл/час состав продукта изменяется незначительно. Так, количество триэтоксисилана падает на 10%, при увеличении скорости подачи спирта с 130 до 580 мл/час, т.е. если при 130 мл/час содержание триэтоксисилана составляет 92%, то при 580 мл/час – 82%. При этом процентное содержание спирта увеличивается на 10%, а количество тетраэтоксисилана остается практически постоянным.

Учитывая описанные выше исследования, можно сделать вывод о том, что оптимальными условиями синтеза (в выбранном реакторе и загрузках реагентов) является: температура 240-260°C и скорость подачи спирта 500-550 мл/час.

Далее была проведена серия экспериментов с целью определения конверсии кремния при ведении синтеза в найденных оптимальных режимах. Результаты балансовой операции показали, что конверсия кремния при таких режимах проведения синтеза достигает 90-95%.

В процессе исследования реакции взаимодействия кремния с этиловым спиртом, была обнаружена зависимость между интенсивностью перемешивания и производительностью процесса синтеза этоксисилана. Эксперимент проводился при установившемся режиме синтеза. При неподвижной мешалке, когда имеет место свободный барботаж паров спирта, наблюдается интенсивное прохождение побочных реакций. Так, обнаружен этиловый эфир в достаточно большом количестве (8,5%), что говорит о прохождении побочной реакции:



Это подтверждается и тем, что в этом эксперименте обнаруживается также повышенное содержание этоксисилоксанов (2,1%). При работающей мешалке значительно выше конверсия спирта (93,4% против 31% - при

барботаже), а также в три раза выше производительность по этоксисиланам. Во время проведения синтеза при механическом перемешивании не наблюдается прохождения побочной реакции, приводящей к образованию диэтилового эфира.

Влияние спирта и хлористого водорода на стабильность продуктов реакции

Триалкоксисиланы являются нестабильными соединениями. В присутствии спирта кремневодородная связь разрушается в результате реакции дегидроконденсации, которая катализируется кислотами:



При прямом синтезе алкоксисиланов в качестве катализатора используется однохлористая медь и, как показывают эксперименты, катализатор восстанавливается до металлической меди с образованием хлористого водорода. Хлористый водород растворяется в продуктах реакции и создает кислую среду, в результате чего реакция (5) ускоряется, и выход триэтоксисилана в процессе синтеза снижается.

Остаточный спирт, который содержится в продуктах реакции, в присутствии хлористого водорода вступает в реакцию с триэтоксисиланом, снижая его содержание в продуктах синтеза.

Для определения стабильности продукта во времени, были исследованы 2 пробы продукта, в которых содержание хлористого водорода составляло - 0,4%, спирта - 21,1%, триэтоксисилана - 74,6%, тетраэтоксисилана - 3,9%. Первая проба продукта отбиралась непосредственно после синтеза и не подвергалась процессу дистилляции, а из второй пробы отгонялся этиловый спирт до содержания 1,1% и хлористого водорода - 0,1% (триэтоксисилан - 90,9%, тетраэтоксисилан - 7,9%).

Как показали исследования, вторая проба продукта достаточно устойчива во времени и концентрация триэтоксисилана в пробе в течение 10

дней уменьшилась не более чем на 1% (в пределах точности эксперимента), т.е. практически не наблюдается процесс дегидроконденсации триэтоксисилана при его выдержке, тогда как в первой пробе количество триэтоксисилана уменьшилось до 68,7%, а тетраэтоксисилана увеличилось до 11,1%. Из полученных данных следует, что для увеличения стабильности продуктов прямого синтеза необходимо удалять не прореагировавший спирт и хлористый водород из них путем отгонки.

Получение тетраэтоксисилана взаимодействием смеси этоксисиланов с этиловым спиртом.

Как показали исследования, основным продуктом реакции является триэтоксисилан. Однако когда возникает необходимость получения тетраэтоксисилана, в этом случае используются другие катализаторы, растворители, а также другие режимы проведения процесса. Такие методы регулирования селективности в промышленных условиях нежелательны, т.к. при переходе с процесса получения одного продукта на другой требуются значительное время и затраты на подготовку реакционного оборудования. Поэтому с нашей точки зрения, более перспективно для синтеза тетраэтоксисилана использовать смесь этоксисиланов, образующуюся по рассматриваемому выше методу. В связи с этим исследована реакция взаимодействия триэтоксисилана с этиловым спиртом в присутствии хлористого водорода (5).

В экспериментах использовали триэтоксисилан, полученный прямым синтезом. Источником хлористого водорода был четыреххлористый кремний, который в небольших количествах вводился в реакционную ячейку, где проходила реакция этерификации.

Проведены исследования по влиянию температуры (20, 40, 80°C) на процесс дегидроконденсации триэтоксисилана. Как и следовало ожидать, с увеличением температуры скорость реакции увеличивается. Дальнейшие основные исследования были проведены при температуре 20 и 80°C, при этом с

целью выявления влияния отдельных факторов на процесс дегидроконденсации триэтоксисилана были проведены исследования реакции при различных концентрациях спирта 4,2-50(%объем) и хлористого водорода 0,011-0,149 (г/мл). Показано, что с повышением концентрации спирта и хлористого водорода скорость реакции (5) растет. Скорость реакции повышается также с повышением температуры.

В результате проведенных экспериментов предложены условия проведения реакции дегидроконденсации триэтоксисилана.

Исследование влияние тетраэтоксисилана на состав продуктов реакции при взаимодействии кремния с этиловым спиртом.

В процессе синтеза этоксисиланов, образующийся тетраэтоксисилан, может восстанавливаться до триэтоксисилана за счет водорода, выделяющегося при взаимодействии кремния со спиртом. Это предположение было основано на том, что в момент образования водорода, будучи в атомарном виде он обладает повышенной активностью.

Для проверки этого предположения был поставлен следующий эксперимент. В реактор загружали термолан, кремний и катализатор. Реакционная смесь нагревалась, и подавался спирт. После стабилизации режима в исходный спирт был добавлен тетраэтоксисилан, и эксперимент был продолжен с подачей на синтез раствора тетраэтоксисилана в спирте. Результаты эксперимента проведены в табл.3. Как видно из полученных результатов, если и имеет место восстановление тетраэтоксисилана, то эта реакция проходит в незначительной степени и в пределах точности эксперимента она не обнаруживается.

Таблица 3

Синтез триэтоксисилана на смеси этанол-тетраэтоксисилан

№	Содержание тетраэтоксисилана в спирте, % (вес.)	Состав продуктов реакции, % (вес.)			Расчетное количество тетраэтоксисилана
		спирт	триэтоксисилан	тетраэтоксисилан	
1	0	15,6	64	20,4	20,4
2	37	13,7	23,7	62,5	57,4
3	58	2,04	18,4	79,5	78,4

Исследование паро-жидкостного равновесия в системе термолан-спирт и термолан-этоксисилоксаны

Исследование растворимости этилового спирта в растворимости показало, что с увеличением температуры растворимость спирта сначала увеличивается, достигает максимума в области температуры кипения спирта, затем уменьшается. Максимум растворимости спирта отвечает содержанию его в термолане 7,5%.

При повышенных температурах, когда растворимость летучих компонентов мала при отсутствии специфических взаимодействий, характеристики растворов должны приближаться к свойствам идеальных растворов. Поэтому была проведена оценка степени отклонения системы спирт-термолан от закона Рауля.

Эксперименты проводились при атмосферном давлении. Установлено, что расчетные значения парциального давления спирта в 1,8-2,7 раза ниже атмосферного, что указывает на положительное отклонение системы спирт-термолан от закона Рауля. Это позволяет предположить, что в термолане образуются смешанные ассоциаты из молекул спирта и термолана, что

приводит к увеличению парциального давления паров спирта над его раствором в термолане.

На основании данных по реакционной способности спирта в термолане можно предположить, что вновь образующиеся ассоциаты самого спирта или спирта с термоланом более реакционноспособны.

Далее были проведены эксперименты по определению зависимости растворимости тетра- и триэтоксисилана в термолане при температуре до 260°C . Эти данные необходимы для определения остаточного содержания этоксисиланов в термолане после синтеза и во время его проведения.

Как показали эксперименты равновесное содержание в термолане тетраэтоксисилана выше, чем триэтоксисилана. В ряде публикаций предлагается проводить синтез алкоксисиланов при температуре 180°C . Как показали эксперименты, суммарное максимальное содержание три- и тетраэтоксисилана в термолане при этой температуре может достигать до 60%, что может привести к чрезмерному заполнению реактора жидкостью и даже к его захлебыванию. В выбранных нами условиях синтеза 260°C растворимость этоксисиланов в термолане составляет 3-5%.

Регенерация растворителя

В процессе прямого синтеза алкоксисиланов в растворителе накапливаются инертные примеси, содержащиеся в исходном кремнии, триэтоксисилан, тетраэтоксисилан и продукты побочных реакций, основными из которых являются олигоэтоксисилоксаны. Олигоэтоксисилоксаны образуются за счет гидролиза этоксисиланов водой, которая присутствует в исходных продуктах и появляется в результате побочных реакций. В небольших количествах силоксаны в виде низкомолекулярных составляющих, в основном как гексаэтоксидисилоксан, вместе с парами целевых продуктов выводятся из реактора, а основная масса силоксанов остается в реакционной массе.

В связи с тем, что многократное использование растворителя в синтезе является экономически целесообразным, возникает необходимость разработки метода его очистки от выше указанных продуктов реакции.

Операция регенерации растворителя заключается в его очистке от твердых дисперсных примесей и извлечения из него силоксанов. Наиболее простым методом очистки растворителя от твердых составляющих является его фильтрация.

Вторую стадию очистки, заключающуюся в извлечении силоксанов из термолана, было предложено проводить экстракцией их этиловым спиртом. С целью определения возможности регенерации растворителя таким методом, были проведены исследования по определению взаимной растворимости спирта, этоксисиланов, этоксисилоксанов и термолана.

Проведенные исследования при температуре 20⁰С по взаимной растворимости системы термолан–этоксисиланы показали, что в такой системе компоненты взаимно неограниченно растворимы. А при исследовании систем термолан–спирт и термолан–этоксисилоксаны обнаружено, что компоненты имеют ограниченную взаимную растворимость. Как было установлено, растворимость спирта в термолане мала и при нормальной температуре составляет не более 2%.

Таким образом, на основании проведенных исследований было сделано предположение о возможности извлечения силоксанов из термолана экстракцией, где экстрагентом будет служить этиловый спирт. Далее оказалось, что тройная система термолан–спирт–этоксисилоксаны легко расслаивается, и силоксаны переходят из термолана в спирт, что подтвердили проведенные исследования по экстракции этоксисилоксанов спиртом из термолана.

Эксперименты проводились на модельных системах спирт–этоксисилоксаны–термолан. Источником этоксисилоксанов был этилсиликат-40, прогретый при температуре 200⁰С с целью удаления летучих компонентов. Смесь этоксисилоксана и термолана заливалась в градуированный цилиндр, туда же добавлялся спирт, и содержимое цилиндра тщательно перемешивалось

до образования однородной смеси. После этого жидкость выстаивалась. Через некоторое время эмульсия расслаивается на два слоя. Количество спирта, необходимое для начала расслаивания жидкостной смеси, зависело от содержания силоксанов в термолане. Получены результаты, которые позволяют подобрать соотношение экстрагент-растворитель, которое обеспечит при различной исходной концентрации силоксанов, триэтоксисиланов и тетраэтоксисиланов в растворителе заданную степень их извлечения.

Описанный метод регенерации был испытан на растворителе после прямого синтеза триэтоксисилана. Установлено, что очищенный таким образом растворитель сохраняет свои свойства при последующем использовании в синтезе. Повторное использование термолана показало, что для регенерации термолана не требуется глубокого извлечения из него силоксанов, и допустимое остаточное содержание силоксанов в нем составляет 5-10%. Вместе с тем, следует отметить, что при экстракционном методе регенерации растворителя в спиртовой фракции, кроме силоксанов, содержится также термолан. При извлечении силоксанов из спирта в них, после удаления спирта, также будет присутствовать термолан. Это ограничивает область утилизации и возможного использования силоксанов. В промышленном варианте такие силоксаны подлежат уничтожению. Предлагаемый метод утилизации термолана, несмотря на потери при извлечении силоксанов, позволяет сохранить основную часть для использования в дальнейших процессах синтеза алкоксисиланов.

ВЫВОДЫ

1. Исследована реакция кремния с этиловым спиртом в среде высококипящего растворителя с использованием в качестве катализатора однохлористой меди. На основании результатов исследования предложен двустадийный синтез этоксисиланов, обеспечивающий непрерывно-циклический процесс их получения, получен патент.

2. Установлено, что в процессе может быть использован кремний промышленной марки КР-1 с размером частиц более 50 мкм, абсолютированный этиловый спирт с содержанием воды не более 0,1-0,15%, одноклористая медь марки "хч", оптимальным растворителем является алкилированный нафталин – Термолан.
3. Определены оптимальные условия проведения процесса: температура - 240-260°C, скорость подачи спирта 500-550 мл/час на 1 кг кремния, при интенсивном перемешивании.
4. Исследование системы термолан-этоксисилоксан-этиловый спирт позволило предложить регенерацию растворителя методом экстракции.
5. Разработаны условия получения тетраэтоксисилана из смеси продуктов прямого синтеза за счет реакции дегидроконденсации триэтоксисилана с этиловым спиртом в присутствии хлористого водорода, получен патент.
6. Полученные продукты триэтоксисилан и тетраэтоксисилан отвечают требованиям ТУ и не содержат примесей, отрицательно влияющих на их технологические свойства, что подтверждено испытаниями в институте Физико-органической химии (г.Минск) и на ОАО "Алтайхимпром".
7. На основании результатов проведенных исследований выданы исходные данные на проектирование опытной установки получения алкоксисиланов.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Пат 2157375 Способ получения алкоксисиланов/Горшков А.С., Копылов В.М., Маркачева А.А., Поливанов А.Н. Приоритет от 31.03.99. Решение о выдаче 10.10.2000.
2. Пат 2185384 Способ регенерации растворителя в процессе прямого синтеза алкоксисиланов/Горшков А.С., Копылов В.М., Маркачева А.А., Поливанов А.Н. Приоритет от 30.01.2001. Решение о выдаче 20.07.2002.
3. Горшков А.С., Маркачева А.А., Горбунов А.И. Каталитический процесс получения алкоксисиланов прямым синтезом кремния со спиртом //Катализ в промышленности.- 2002. - 1.- с. 12-17.
4. Горшков А.С., Копылов В.М., Маркачева А.А., Поливанов А.Н. Регенерация растворителя в процессе прямого синтеза алкоксисиланов // ЖПХ 2002. -т. 75.- 7.- с. 1219-1220.
5. Горшков А.С., Маркачева А.А., Горбунов А.И. Каталитическая дегидроконденсация триэтоксисилана //Катализ в промышленности. - 2003. -1.- с. 3-6.
6. Горшков А.С., Копылов В.М., Поливанов А.Н., Маркачева А.А. Исследование и отработка технологии процесса прямого синтеза алкоксисиланов //Всероссийская конференция «Кремнийорганические соединения, синтез, свойства, применение». - Москва, 2000, - Л39.
7. Маркачева А.А., Горшков А.С., Копылов В.М. Кинетика дегидроконденсации триэтоксисилана // Всероссийская конференция «Кремнийорганические соединения, синтез, свойства, применение». Москва, 2000. - С116.
8. Маркачева А.А., Петроградский А.В., Горшков А.С., Копылов В.М. Регенерация растворителя в процессе прямого синтеза // Седьмая международная научно-техническая конференция «Наукоемкие химические технологии-2001» Ярославль, 2001, - с.237

9. Gorshkov A.S., Kopylov V.M., Markacheva A.A., Polivanov A.N. Solvent Role in Direct Process of Triethoxysilane. //1st European Silicon Days: program and abstracts. – Munich, 2001, - P41.
10. Gorshkov A.S., Markacheva A.A., Pasyanskiy A.A., Polivanov A.N., Storozhenko P.A.. Direct synthesis of triethoxysilane by silicon catalytic interaction with ethanol //Modern trends in organometallic and catalytic chemistry.- Moscow, May 18-23.2003.- p. 116.

Отпечатано в ООО «Компания Спутник+»

ПД № 1-00007 от 23.06.2000 г.

Подписано в печать 17.11.2003

Тираж 100 экз. Усл. печ. л. 1,63

Печать авторефератов 730-47-74

€18814

2003-A

18814