

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДНОГО РАСТВОРА ПОЛИКРЕМНЕВЫХ КИСЛОТ

Беляев Евгений Александрович
технолог, ООО «ССЛ-Контур»,
РФ, г. Москва
E-mail: belyaev.ea@gmail.com

Беренгартен Михаил Георгиевич
профессор, Московский политехнический университет,
РФ, г. Москва

STUDY OF TECHNOLOGY OF PREPARATION OF AN AQUEOUS SOLUTION OF POLYSILICIC ACIDS

Evgeniy Belyaev
OOO "CCL-Kontur", technologist
Russia, Moscow

Michael Berengarten
Moscow Polytechnic University professor
Russia, Moscow

АННОТАЦИЯ

Установлены факторы гетерогенного щелочного гидролиза тетраэтоксисилана. Определены оптимальные условия гидролиза: количество гидроксида аммония, скорость мешалки смесителя. Установлено время достижения в системе пересыщения, а также изучено, влияние изменения концентрации катализатора на скорость образования монокремневой кислоты и время достижения пересыщения.

ABSTRACT

Established factors of heterogeneous alkaline hydrolysis of tetraethoxysilane The optimal hydrolysis conditions were determined: the amount of ammonium hydroxide, the mixer agitator speed. The time for achieving supersaturation in the system has been determined, and the influence of the change in the concentration of the catalyst on the rate of formation of monosilicic acid and the time of attaining supersaturation has been studied.

Ключевые слова: очистка, тетраэтоксисилан, ТЭОС, гидролиз
Keywords: purification, tetraethoxysilane, TEOS, hydrolysis.

В данной работе проводились исследования технологии получения водного раствора поликремневых кислот. Анализ литературных данных и выводов, сделанных в связи с процессом гидролиза тетраэтоксисилана [1], определил задачи исследования в этом направлении, вытекающие из практических требований к диоксиду кремния, как к продукту полного замещения этоксигрупп тетраэтоксисилана и полной конденсации продуктов реакции - поликремневых кислот. Проведением гидролиза и дальнейшей поликонденсации возможно получить обширный список материалов [2-3]. В работе [4] рассмотрены вопросы получения наноструктурированных частиц диоксида кремния гидролизом ТЭОС и определения их размеров. Показана возможность получения устойчивых в условиях хранения нанозолей ди-

оксида кремния. Поскольку совокупный процесс гидролиз тетраэтоксисилана протекает через промежуточные соединения: продукты реакции гидроксильирования и поликонденсации, содержащие силанольные, силоксановые и этоксильные группы, - его необходимо довести до конца, то есть до полного замещения этоксильных групп тетраэтоксисилана. При этом управление процессами (за счет нахождения оптимальных условий) гидроксильирования и поликонденсации предполагает возможность получения поликремневых кислот в большей степени силоксанизированных, с практическим отсутствием этоксильных групп, что позволит существенно облегчить структурную перестройку поликремневых кислот в тетраэдры SiO_4 и значительно ускорить процесс их дегидроксилирования при термообработке.

Как было установлено [5], наиболее целесообразным путем получения гидролизатов водного раствора поликремневых кислот, обеспечивающий переход к диоксиду кремния с заданными свойствами, является гетерогенный жидкофазный гидролиз тетраэтоксисилана с применением аммиачного катализатора и последующим выведением из системы этилового спирта. Проведение процесса гидролиза, конденсации в гетерогенных условиях позволяет избежать применение третьего компонента - общего растворителя. Использование водного раствора гидроксида аммония в качестве катализатора предпочтительно в связи с возможностью регулирования глубины совокупных реакций гидролиза и конденсации вплоть до образования высокодисперсного диоксида кремния [6]. При высокотемпературной переработке диоксида кремния примесь катализатора легко удаляется из продукта в виде аммиака и паров воды.

Безусловно, эффективная реализация процесса гидролиза - конденсации тетраэтоксисилана связана с подбором условий процесса, резко сдвигающих реакцию вправо, что может быть достигнуто при его осуществлении в условиях повышенных температур, удаления из системы (из мицеллярной жидкости) выделяющегося в результате реакции этилового спирта, правильного выбора катализатора и его концентрации. Выведение из системы этилового спирта путем температурного воздействия на золь поликремневых кислот выдвигает дополнительные требования к полупродукту, связанные с его стабильностью при термическом воздействии.

Изучение процесса гидролиза тетраэтоксисилана проводилось в условиях изотермического режима на установке, состоящей из гидролизера с мешалкой, обратным холодильником и дозаторами аммиака и ТЭОС.

С целью определения оптимальных параметров проведения процесса гидролиза тетраэтоксисилана и влияния этих параметров на кинетические характеристики процесса, полноту омыления этоксильных групп, а также физико-химические свойства получаемых гидролизатов, в качестве основных параметров были выбраны: температура проведения процесса, концентрация катализатора, соотношения реагирующих компонентов, а также степень перемешивания.

Система тетраэтоксисилан - вода является гетерогенной согласно диаграмме растворимости системы ТЭОС-спирт-вода. На скорость реакции в таких системах сильное влияние оказывает интенсивность перемешивания компонентов, определяющая скорость массопередачи.

Первоначально был выявлен диапазон чисел оборотов конкретной конструкции мешалки, обеспечивающий эффективное перемешивание во всем объеме аппарата путем варьирования гидродинамических условий процесса с аналитической оценкой отбираемых проб на содержание тетраэтоксисилана и воды. С учетом типа и расположения мешалки, а также плотностей исходных компонентов отбор проб осуществлялся из зоны с наименьшими циркуляционными потоками, что для данного случая соответствует верхнему пристеночному слою.

Степень перемешивания определялась по формуле:

$$\eta = 1 - \frac{(\alpha_0 - \alpha_1)}{\alpha_0} \quad (1)$$

где α_0 - заданное объемное соотношение компонентов, α_1 - объемное соотношение компонентов в отбираемой пробе.

Все кинетические исследования проводились в области идеального смешения.

В качестве исходных реагентов использовались:

1) Тетраэтоксисилан марки "осч" с содержанием: основное вещество - 99,7% % масс.; димер - 0,1% % масс.; тример - 0,1% масс.; спирт - 0,1% масс.

2) Водный 25%-ный раствор аммиака квалификации "осч".

За величину, характеризующую скорость процесса гидролиза, принята скорость убывания тетраэтоксисилана из реагирующей смеси. Содержание тетраэтоксисилана до 3% масс. определялось методом центрифугирования отобранной пробы с последующим визуальным определением количества тетраэтоксисилана в центрифужной пробирке с ценой деления 0,1 мл. Точность определения 2%. Малые количества тетраэтоксисилана определялись на хроматографе методом бензольной вытяжки. Чувствительность хроматографического метода анализа 0,01% масс.

Для оценки количественного содержания этоксильных групп в гидролизатах использовался метод ИКС.

Из полученных экспериментальных данных установлено, что скорость процесса гидролиза в выбранном диапазоне чисел оборотов не зависит от скорости перемешивания, что свидетельствует о том, что лимитирующей стадией процесса гидролиза кремнеэтилового эфира в принятых условиях является химическая реакция.

По данным [7-8] и в гомогенных условиях (в спиртовой среде) на основе вычисленной энергии активации результатов гель-хроматографии щелочной гидролиз протекает в кинетической области.

На основании полученных экспериментальных данных все условия проведения суммарного процесса гидролиза-конденсации можно подразделить на три группы:

1. Условия, при которых в процессе получения (в самом аппарате) или сразу после него (в течение 2,5 часов) образуется гель.

2. Условия, при которых по окончании процесса гидролизат представляет собой относительно устойчивый во времени золь поликремневых кислот.

3. Условия, при которых полученные на установке золи поликремневых кислот являются термостойкими.

Эти свойства золь связаны с физико-химическими параметрами состояния системы и регламентируются глубиной и характером собственно процессов гидролиза и конденсации, протекающих в ней. С другой стороны, от конечных свойств гидролизата зависит возможность температурного воздействия на систему с целью удаления из нее этилового спирта. В связи с

этим на основании изучения физико-химических свойств золе, таких как вязкость, содержание диоксида кремния, значение pH, мутность, коагуляционная способность, можно подойти к объяснению механизма гетерогенного гидролиза тетраэтоксисилана.

Выводы: оценивая состояние полученных гидролизатов, можно вывести следующие общие тенденции: вязкость гидролизатов уменьшается с повышением температуры от 293°K до 333°K в пределах одного соотношения компонентов и концентрации катализатора и увеличивается при увеличении концентрации катализатора в диапазоне 0,8-1,2 % масс. в пределах одного соотношения компонентов и температуры.

Заключение: обобщая основные результаты экспериментальных исследований, жидкофазный гетерогенный гидролиз тетраэтоксисилана можно представить, как процесс, состоящий из следующих этапов:

- получение раствора монокремневой кислоты с последующей гомогенной конденсацией с образованием первичных твердых зародышей диоксида кремния;
- рост твердых зародышей в растворе за счет гетерогенной конденсации на их поверхности монокремневой кислоты.

Образование первичных твердых зародышей и их дальнейший рост в начальный период гидролиза можно объяснить с помощью теории возникновения новой фазы, которую разработали Фольмер [9] и Гиббс [10]. Образование зародышей при гомогенной конденсации по Гиббсу-Фольмеру является результатом

флуктуаций, имеющих место в растворе, по концентрации, вязкости, удельному весу и прочим параметрам.

Чем меньше размер образующегося устойчивого зародыша, тем большее пересыщение требуется для его существования. Пересыщение является одним из основных факторов, определяющих образование новой фазы. При увеличении пересыщения раствора сверх некоторого предела наступает самопроизвольная или спонтанная конденсация, в результате чего такая система имеет полидисперсный состав [11].

Перемешивание раствора облегчает процесс переноса монокремневой кислоты из объема дисперсной среды к поверхности частицы и должно ускорять ее рост. Повышение температуры вместе с увеличением скорости реакции поликонденсации должно способствовать увеличению скорости образования и роста частиц, что вытекает из общих положений диффузионной теории.

Как видно, именно эти факторы (пересыщение раствора, температура) являются основными, определяющими скорость появления зародышей и их рост в ходе гетерогенного щелочного гидролиза тетраэтоксисилана. Время достижения в системе пересыщения в свою очередь связано с концентрацией аммиака, т.е. pH системы, так как с увеличением концентрации катализатора растет скорость образования монокремневой кислоты и уменьшается время достижения пересыщения.

Список литературы:

1. Елисеева Л.Е. Исследование реакций образования моносилана диспропорционированием триэтоксисиланом. - Дисс. канд. техн. наук. - М., 1967, 220с.
2. Zhanga Q., Denga X. // *Engineering Failure Analysis*. 2017. V. 82. P. 64. 6.
3. Komarneni S., Abothu I.R., Rao A.V.P. // *J. Sol-Gel Sci. Techn.* 1999. № 15. P. 263.
4. Амелина А.Е., Гринберг Е.Е., Волков П.А., Синтез нанозоля SiO₂ и определение размеров частиц// *Хим. Пром. сегодня*, 2013, №12, С. 47-50
5. Рябенко Е.А., Кузнецов А.И., Шалумов Б.З. и др. Создание технологического процесса глубокой очистки тетраэтоксисилана. - Тез. докл. V Всесоюз. конф. по получению и анализу в-в особой чистоты, Горький, 1976, 133с.
6. Гриневич К.П., Сухов А.Ф. Непрерывный метод получения этилового эфира ортокремневой кислоты. - *Пластмассы*, 1959, №2, с. 39-41
7. Feld R., Cowe P. *The organic chemistry of titanium*. - London: Butterworth, 1965, 15 p.
8. Андрианов К.А., Васильева Т.В., Короткевич С.Х. Реакции теломеризации органоциклоксиланов с четыреххлористым титаном. - *Ж. общ. хим.*, 1962, т.32, вып.7, с.2311-2314
9. Шорыгин П.П. *Курс органической химии*. - М.: Госхимиздат, 1940. - с. 2190
10. Чичибабин А.Е. *Основные начала органической химии*. - М.: Госхимиздат, 1960, с. 339-343
11. Андрианов К.А., Ганина Т.Н., Хрусталева Е.Н. Полиорганоловосилоксаны и полиорганотитаносилоксаны. - *Изв. АН СССР*, 1956, №7, с. 798-804