

В. И. СТАРШЕНКО, Н. В. ГАЛИЦКИЙ

ОБРАЗОВАНИЕ ПОЛИХЛОРСИЛОКСАНОВ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО ТИТАНА

Технический четыреххлористый титан, полученный хлорированием титансодержащих материалов, загрязнен различными оксихлоридными примесями: VOCl_3 ; POCl_3 ; SO_2Cl_2 ; SOCl_2 ; COS ; COCl_2 ; CCl_3COCl ; TiOCl_2 . Кислород является вредной примесью металлического титана, поэтому используемый для восстановления четыреххлористый титан тщательно очищается от этих примесей.

Исследованием инфракрасного спектра технического TiCl_4 установлено присутствие в нем оксихлоридных соединений кремния — линейных полихлорсилоксанов с общей формулой $\text{Si}_n \text{O}_{n-1} \text{Cl}_{2n+2}$ [1].

Для разработки методов очистки четыреххлористого титана от полихлорсилоксанов и снижения их содержания в техническом четыреххлористом титане необходимо выяснить источники загрязнения четыреххлористого титана этими соединениями и изучить их физико-химические свойства.

В лабораторных условиях изучено образование полихлорсилоксанов при хлорировании титанистых брикетов.

Исследования проведены на установке, состоящей из вертикального кварцевого реактора диаметром 20 мм и высотой 400 мм, кварцевой двухходовой пылевой камеры диаметром 70 мм и высотой 150 мм и холодильника диаметром 40 мм с градуированным приемником. Хлорировали промышленные коксованные брикеты следующего состава:

TiO_2 — 63,50; SiO_2 — 2,83; FeO — 3,12; Al_2O_3 — 4,98; MnO — 0,80;
 Cr_2O_3 — 1,33; MgO — 0,02; CaO — 0,10; C — 27,10% по массе.

Навеска брикетов составляла 100 г, размер брикетов 5—10 мм. Температура хлорирования — 900°C, пылевой камеры — 500°C. Холодильник охлаждался тающим четыреххлористым углеродом. Продолжительность хлорирования четыре часа при расходе хлора 10 л/час.

Пробы четыреххлористого титана отбирали ежедневно и определяли содержание соединений кремния в нем на инфракрасном спектрометре ИКС-21*.

Результаты исследований приведены в табл. 1. Как видно из полученных данных, в первой половине опыта четыреххлористый титан содержит 0,10% по массе четыреххлористого кремния (предел чувстви-

* Анализы четыреххлористого титана на содержание четыреххлористого кремния, тетрахлордисиоксана и октахлортрисилоксана выполнены М. П. Вольнской по совместно разработанной методике анализа.

Хлорирование титанистых брикетов хлором и смесью хлора и четыреххлористого кремния
(Температура — 900°C, расход хлора — 10 л/час, навеска брикетов — 100 г)

Расход SiCl ₄ г/час	Получено TiCl ₄ , мг			Содержание соединений кремния в TiCl ₄ , вес. %												Остаток ст-хлорирования, г			
	20 л хлора	30 л хлора	40 л хлора	через 10 л хлора			через 20 л хлора			через 30 л хлора			через 40 л хлора						
				SiCl ₄	Si ₂ OCl ₆	Si ₃ O ₂ Cl ₈	SiCl ₄	Si ₂ OCl ₆	Si ₃ O ₂ Cl ₈	SiCl ₄	Si ₂ OCl ₆	Si ₃ O ₂ Cl ₈	SiCl ₄	Si ₂ OCl ₆	Si ₃ O ₂ Cl ₈				
—	13	31	51	63	—	—	—	0,10	0,0012	0,0003	—	—	—	—	0,28	0,0040	0,0003	17,5	
—	—	29	—	61	—	—	—	0,10	0,0013	0,0002	—	—	—	—	0,20	0,0055	0,0010	—	
—	15	35	55	68	—	—	—	0,10	0,0013	—	—	—	—	—	0,50	0,0057	0,0020	24,5	
—	—	37	—	65	—	—	—	0,10	0,0024	—	—	—	—	—	1,20	0,0017	0,0070	—	
Хлорирование хлором																			
6,5	11	29	49	54	0,10	0,0016	0,0010	0,10	0,0013	н/об	1,15	0,067	0,016	10,6	0,614	0,157	33,0		
7,5	6	26	50	62	0,10	0,0017	0,0007	0,10	0,0008	н/об	1,66	0,034	0,005	10,4	0,380	0,075	31,7		
7,5	12	28	49	56	0,10	0,0014	0,0003	0,10	0,0011	—	1,42	0,147	0,003	16,5	0,204	0,007	32,0		
7,5	10	31	52	62	0,10	0,0012	0,0002	0,10	0,0011	—	2,11	0,024	0,0065	18,2	0,148	0,009	38,0		
8,0	15	41	60	67	0,10	0,0015	н/об	0,20	0,0052	—	8,10	0,147	0,016	16,6	0,094	0,006	37,0		
9,3	16	38	58	64	0,10	0,0017	0,0007	8,6	0,011	—	8,50	0,181	0,023	20,3	0,250	0,017	42,0		
23,3	25	53	65	69	16,8	1,19	0,173	18,4	0,60	0,031	36,4	0,815	0,014	—	—	—	54,0		
Хлорирование смесью хлора и четыреххлористого кремния																			

тельности анализа по полосе 1224 см^{-1}). Содержание гексахлордисилоксана при этом не превышает $0,001\text{--}0,002\%$. Во второй половине опыта в продукте хлорирования появляется четыреххлористый кремний и резко возрастает содержание гексахлордисилоксана и октахлортрисилоксана.

Для изучения влияния четыреххлористого кремния на процесс хлорирования и содержание полихлорсилоксанов в четыреххлористом титане проведено хлорирование брикетов того же состава смесью хлора и четыреххлористого кремния. Хлор барбатировали через предварительно насыщенный им четыреххлористый кремний при заданной температуре.

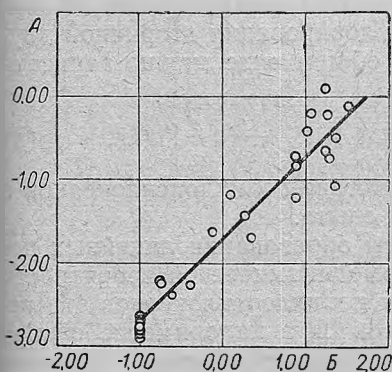


Рис. 1. Зависимость содержания гексахлордисилоксана от содержания четыреххлористого кремния в четыреххлористом титане:

A — логарифм концентрации $\text{Si}_2\text{O}_2\text{Cl}_6$ (% по массе); B — логарифм концентрации SiCl_4 (% по массе).

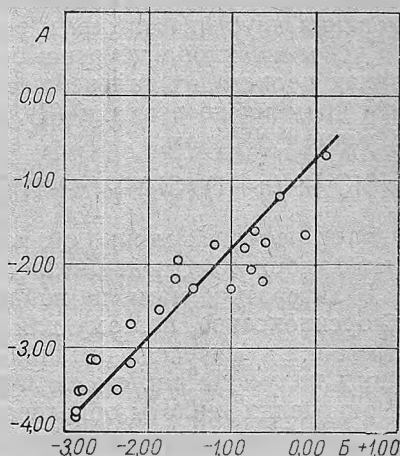


Рис. 2. Зависимость содержания октахлортрисилоксана от содержания гексахлордисилоксана в четыреххлористом титане:

A — логарифм концентрации $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$ (% по массе); B — логарифм концентрации $\text{Si}_2\text{O}_2\text{Cl}_6$ (% по массе).

Так при хлорировании только хлором в первой половине опыта содержание четыреххлористого кремния в четыреххлористом титане не превышает $0,1\%$. Содержание гексахлордисилоксана составляет тысячные, а октахлортрисилоксана — десятитысячные доли процента. Во второй половине опыта в четыреххлористом титане резко возрастает содержание четыреххлористого кремния и соответственно полихлорсилоксанов. Проскоки хлора наступают раньше, чем при хлорировании хлором. Резко возрастает количество непрохлорированного остатка. Непрохлорированный остаток белого цвета.

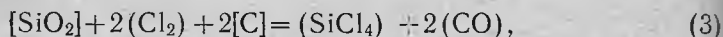
Зависимость между содержанием четыреххлористого кремния и гексахлордисилоксана в полученном при хлорировании четыреххлористом титане приведена на рис. 1, а между гексахлордисилоксаном и октахлортрисилоксаном — на рис. 2. Обе зависимости имеют линейный характер и описываются уравнениями:

$$C_{\text{Si}_2\text{O}_2\text{Cl}_6} = 0,011 C_{\text{SiCl}_4}; \quad (1)$$

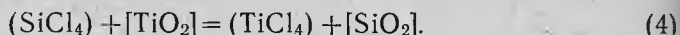
$$C_{\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8} = 0,104 C_{\text{Si}_2\text{O}_2\text{Cl}_6}, \quad (2)$$

где C — концентрация в процентах по массе.

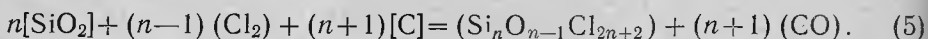
Можно предположить, что присутствующая в шихте двуокись кремния хлорируется в зоне реакции



но пары четыреххлористого кремния, проходя через вышележащие слои, взаимодействуют с окислами брикетов и прежде всего с окислами титана с образованием двуокиси кремния, отлагающейся на поверхности частиц шихты:



Вторичная двуокись кремния затрудняет протекание реакций хлорирования двуокиси титана и реакции (4). В то же время из-за неполного усвоения хлора двуокисью титана и распространения зоны хлорирования происходит дальнейшее развитие хлорирования вторичной двуокиси кремния по реакции (3), которую в общем виде можно записать следующим образом:



Этой реакцией можно объяснить присутствие полихлорсилоксанов в четыреххлористом титане второй половины опыта.

В литературе нами не найдены теплоты образования линейных полихлорсилоксанов, поэтому для оценки термодинамической вероятности протекания химических реакций с участием полихлорсилоксанов эти величины получены расчетным путем. Томпсон [2] в калориметре сжигания определил теплоты образования первых соединений гомологического ряда линейных полиметилсилоксанов. Коттрелл [3] на основании этих данных рассчитал средние энергии химических связей $E_{\text{Si-O}}$ и $E_{\text{Si-CH}_3}$ для линейных полиметилсилоксанов по уравнениям:

$$\Delta H_{\text{обр.}}^{\circ \text{ ат.}} = \Delta H_{\text{обр., газ}}^{\circ} - \Sigma \Delta H_{\text{обр., атомы}}^{\circ}; \quad (6)$$

$$\Delta H_{\text{обр.}}^{\circ \text{ ат.}} = -\Sigma E_{\text{связей}}; \quad (7)$$

где $\Delta H_{\text{обр.}}^{\circ \text{ ат.}}$ — теплота образования соединения из атомов;

$\Delta H_{\text{обр., газ}}^{\circ}$ — стандартная теплота образования соединения в газообразном состоянии;

$\Delta H_{\text{обр., атомы}}^{\circ}$ — сумма теплот атомизации элементов, входящих в состав молекулы;

$\Sigma E_{\text{связей}}$ — сумма химических связей в молекуле.

Однако расчет был основан на заниженной величине атомизации кремния $\Delta H^{\circ} = 89,9$ ккал. Мортиметр [4] пересмотрел данные Коттрелла по уточненной величине атомизации газообразного кремния $\Delta H^{\circ} = 110$ ккал, но при расчете энергии химической связи Si—O приняты неисправленные значения энергии связи, в которую косвенно входит заниженная величина теплоты атомизации газообразного кремния (89,9 ккал). Исправленные нами значения средней энергии химических связей линейных полиметилсилоксанов приведены в табл. 2. Расчеты выполнены по уравнениям (6), (7) с использованием теплот атомизации элементов из работы [5].

Энергия связи Si—CH₃ условно принята постоянной. Для доказательства правомерности этого допущения распределение энергии по хи-

мическим связям найдено с помощью систем уравнений для соседних соединений (n) и ($n+1$);

$$-\Delta H_{\text{обр., газ}}^{\text{ат}}[\text{Si}_n\text{O}_{n-1}(\text{CH}_3)_{2n+2}] = (2n+4)E^*_{\text{Si-CH}_3} + (2n-2)E^*_{\text{Si-O}}; \quad (8)$$

$$-\Delta H_{\text{обр., газ}}^{\text{ат}}[\text{Si}_{n+1}\text{O}_n(\text{CH}_3)_{2n+4}] = (2n+4)E^*_{\text{Si-CH}_3} + 2nE^*_{\text{Si-O}}, \quad (9)$$

где E^* — фактическая энергия химической связи.

Таблица 2

Средние энергии химических связей в полиметилсилоксанах, ккал

n	Соединение	$-\Delta H^{\text{обр., газ}}$	$-\Delta H_{\text{обр., газ}}^{\text{ат}}$	$E_{\text{Si-CH}_3}$	$E_{\text{Si-O}}$
1	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$	69,0	1490	372,0	—
2	$\text{Si}_2\text{O}(\text{CH}_3)_6$	185,2	2432	372,0	100,0
3	$\text{Si}_3\text{O}_2(\text{CH}_3)_8$	325,5	3405	372,0	107,2
4	$\text{Si}_4\text{O}_3(\text{CH}_3)_{10}$	496,0	4395	372,0	112,5
5	$\text{Si}_5\text{O}_4(\text{CH}_3)_{12}$	637,6	5362	372,0	112,2

При совместном решении уравнений (8) и (9) находили распределение энергии по двум типам химической связи.

Как видно из полученных данных (рис. 3), в гомологическом ряду полиметилсилоксанов фактическая энергия химической связи значительно изменяется с ростом длины силоксановой цепи. Энергия связи Si—O первоначально возрастает, однако, у пятого соединения резко уменьшается. Для выяснения этого явления по уравнениям (8) и (9) проанализирован гомологический ряд метана ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$).

Как видно из рис. 3, для гомологических рядов аналогичного строения зависимость имеет одинаковый характер. Причем увеличение энергии химической связи основы молекулы ($E^*_{\text{Si-O}}$; $E^*_{\text{C-C}}$) вызывает соответствующее уменьшение энергии связи окружения ($E^*_{\text{Si-CH}_3}$; $E^*_{\text{C-H}}$) и обратно пропорционально количеству связей в молекуле:

$$(2n+2) \Delta E^*_{\text{C-C}} + (n-1) \Delta E^*_{\text{C-H}} = 0; \quad (10)$$

$$(2n+2) \Delta E^*_{\text{Si-O}} + (2n-2) \Delta E^*_{\text{Si-CH}_3} = 0, \quad (11)$$

где $\Delta E^* = E^*$ — соединения ($n+1$); $-E^*$ — соединения (n).

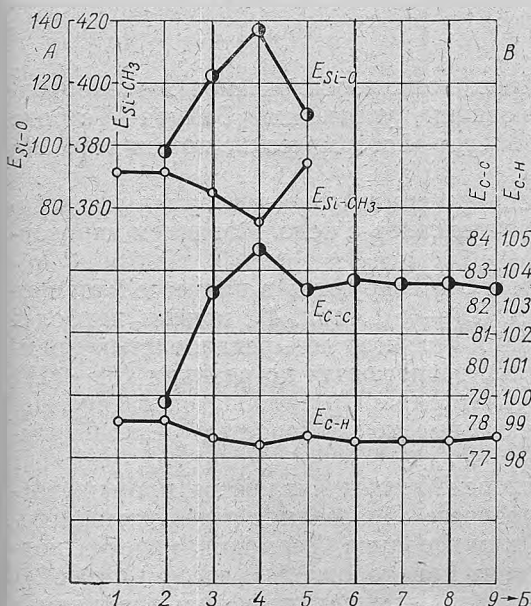


Рис. 3. Распределение энергии по химическим связям в линейных полиметилсилоксанах и алканах:

A, B — фактическая энергия химической связи, ккал; B — порядковый номер соединения в гомологическом ряду.

Таким образом, из уравнений (10) и (11) видно, что если условно принять постоянной величину энергии химической связи (например, $\Delta E^*_{\text{Si}-\text{CH}_3} = 0$), то и изменение энергии химической связи основы молекулы ($\Delta E^*_{\text{Si}-\text{O}}$) в результате этого допущения также будет равно нулю.

Исходя из этого положения, на основании данных табл. 2 рассчитаны теплоты образования линейных полихлорсилоксанов в газообразном состоянии с использованием энергии химической связи $E_{\text{Si}-\text{Cl}}$, равной 94,75 ккал четыреххлористого кремния (табл. 3).

Таблица 3

Термодинамические свойства линейных полихлорсилоксанов в газообразном состоянии

Соединение	$-\Delta H^{\circ}_{298}$, ккал/моль	э. е.	$-\Delta Z^{\circ}$, ккал/моль при t в $^{\circ}\text{K}$							
			298	500	700	900	1100	1300	1500	1700
SiCl_4	151,0	79,2	141,5	135,1	128,7	122,3	116,0	108,6	103,2	96,8
Si_2OCl_6	311,2	114,2	287,6	271,6	255,8	240,0	224,2	208,4	192,5	176,7
$\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$	500,0	149,2	462,3	436,8	411,5	386,2	361,0	335,7	310,4	285,1
$\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$	706,3	184,2	654,6	619,5	584,8	550,0	515,3	480,6	445,9	411,2
$\text{Si}_5\text{O}_4\text{Cl}_{12}$	889,0	219,2	823,1	778,5	735,4	690,2	646,0	601,8	557,6	513,5

Энтропии образования линейных полихлорсилоксанов в газообразном состоянии вычислены на основании уравнения Закура—Тетроде (табл. 3). Здесь же приведены изобарно-изотермические потенциалы образования этих соединений.

В табл. 4 приведены изобарно-изотермические потенциалы некоторых реакций с участием полихлорсилоксанов с использованием справочных данных [6].

Полихлорсилоксаны в основном синтезируются в процессе хлорирования двуокиси кремния (реакции (2)—(5), табл. 4), причем наиболее устойчивым продуктом хлорирования является четыреххлористый кремний. Полихлорсилоксаны термически разлагаются по реакции (6)—(11) (табл. 4), и их присутствие в техническом четыреххлористом титане, по видимому, объясняется недостаточно высокой скоростью реакций распада.

Следует полагать, что полихлорсилоксаны являются промежуточными летучими соединениями в процессе образования четыреххлористого кремния из его двуокиси при хлорировании. Термодинамически подтверждается возможность протекания предположенных выше вторичных реакций хлорирования двуокиси титана четыреххлористым кремнием и полихлорсилоксанами (реакции (12), (13); табл. 4).

Таким образом, для уменьшения содержания полихлорсилоксанов в техническом четыреххлористом титане при его получении из брикетированных титансодержащих материалов в промышленных условиях необходимо увеличение слоя брикетов над зоной реакции и непрерывный вывод кремнийсодержащего непрохлорированного остатка из зоны реакции.

Таблица 4

Изменение изобарно-изотермического потенциала реакций соединений кремния от температуры (°K), ккал

№ п. п.	Реакция	ΔZ°_{298}	ΔZ°_{500}	ΔZ°_{700}	ΔZ°_{900}	ΔZ°_{1100}	ΔZ°_{1300}	ΔZ°_{1500}	ΔZ°_{1730}
1	$[\text{SiO}_2] + 2[\text{Cl}_2] + 2[\text{C}] = (\text{SiCl}_4) + 2(\text{CO})$	- 10,2	- 21,3	- 33,3	- 43,0	- 53,7	- 63,1	74,0	84,5
2	$2[\text{SiO}_2] + 3[\text{Cl}_2] + 3[\text{C}] = (\text{Si}_2\text{OCl}_6) + 3(\text{CO})$	+ 7,8	- 6,9	- 23,4	- 35,6	- 49,5	- 63,0	- 75,7	- 89,4
3	$3[\text{SiO}_2] + 4[\text{Cl}_2] + 4[\text{C}] = (\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8) + 4(\text{CO})$	- 2,8	- 21,2	- 42,2	- 56,6	- 83,9	- 90,5	-106,0	-122,9
4	$4[\text{SiO}_2] + 5[\text{Cl}_2] + 5[\text{C}] = (\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}) + 5(\text{CO})$	- 31,0	- 53,0	- 78,8	- 95,0	-115,8	-135,8	-153,9	-173,8
5	$5[\text{SiO}_2] + 6[\text{Cl}_2] + 6[\text{C}] = (\text{Si}_5\text{O}_4\text{Cl}_{12}) + 6(\text{CO})$	- 35,4	- 61,1	- 93,0	-110,0	-134,1	-157,2	-178,0	-201,1
6	$2(\text{Si}_2\text{OCl}_6) = 3(\text{SiCl}_4) + [\text{SiO}_2]$	- 46,2	- 50,1	- 52,9	- 57,9	- 62,1	- 66,2	- 70,6	- 74,6
7	$2(\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8) = 4(\text{SiCl}_4) + 2[\text{SiO}_2]$	- 35,2	- 42,8	- 48,6	- 58,8	- 67,0	- 71,4	- 84,0	- 92,2
8	$2(\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}) = 5(\text{SiCl}_4) + 3[\text{SiO}_2]$	+ 11,0	- 0,5	- 9,1	- 24,5	- 36,9	- 44,4	- 62,2	- 74,4
9	$2(\text{Si}_5\text{O}_4\text{Cl}_{12}) = 6(\text{SiCl}_4) + 4[\text{SiO}_2]$	+ 9,6	- 5,6	- 15,0	- 37,4	- 54,0	- 64,8	- 88,0	-104,2
10	$2(\text{Si}_2\text{OCl}_6) = (\text{SiCl}_4) + (\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8)$	- 28,6	- 28,7	- 28,6	- 28,5	- 28,6	- 28,5	- 28,6	- 28,5
11	$2(\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8) = (\text{SiCl}_4) + (\text{Si}_5\text{O}_4\text{Cl}_{12})$	- 40,0	- 40,1	- 40,0	- 40,1	- 40,0	- 40,1	- 40,1	- 40,1
12	$(\text{SiCl}_4) + [\text{TiO}_2] = (\text{TiCl}_4) + [\text{SiO}_2]$	- 18,9	- 16,7	- 16,3	- 17,9	- 18,5	- 19,2	- 19,8	- 19,9
13	$2(\text{Si}_2\text{OCl}_6) + 3[\text{TiO}_2] = 3(\text{TiCl}_4) + 4[\text{SiO}_2]$	-102,9	-100,2	-101,8	-111,6	-117,6	-123,8	-130,0	-134,3

Литература

- [1] В. И. Старшенко, Н. В. Галицкий, Г. Н. Лебедев. Тр. VII Всесоюз. конф. по титану. М. (в печати). [2] R. Thompson. J. Chem. Soc., 1953, 1908. [3] Т. Коттрелл. Прочность химических связей. М., 1956. [4] К. Мортимер. Теплота реакций и прочность связи. М., 1964. [5] В. И. Веденеев, А. В. Гурвич и др. Энергия разрыва химических связей. М., 1962. [6] Е. Е. Уикс, Ф. К. Блок. Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов. М., 1965.