

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 66-936.6:546.28'161:661.842.39

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТЕТРАФТОРИДА КРЕМНИЯ И ГИДРИДА КАЛЬЦИЯ В ФОРМЕ РАСПРОСТРАНЯЮЩЕЙСЯ ВОЛНЫ РЕАКЦИИ

© 2008 г. А. Д. Буланов, В. С. Михеев, О. Ю. Трошин, А. Ю. Лашков

Институт химии высокочистых веществ РАН, Нижний Новгород

Поступила в редакцию 15.12.2006 г.

Показано, что при получении силана взаимодействием тетрафторида кремния и гидрида кальция реакция протекает в форме распространяющейся волны. Определены основные параметры процесса: скорость распространения, температура фронта реакции, степень превращения гидрида кальция. Показано, что математическая модель распространения волны экзотермической реакции в пористой среде при продувке газообразного окислителя качественно описывает основные закономерности рассматриваемого процесса.

При получении изотопообогащенного кремния ^{28}Si гидридным методом силан $^{28}\text{SiH}_4$ синтезировали по реакции взаимодействия тетрафторида кремния $^{28}\text{SiF}_4$ с гидридом кальция CaH_2 [1], протекающей с высоким тепловым эффектом [2]. Известно, что подобного рода процессы могут протекать в виде распространяющейся реакционной волны [3] и их можно проводить непрерывным образом [4].

Настоящая работа посвящена изучению макроскопической формы протекания реакции взаимодействия тетрафторида кремния и гидрида кальция и определению основных характеристик процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты проводили в проточном цилиндрическом реакторе, изготовленном из нержавеющей стали, длиной 1.2 м и внутренним диаметром 52 мм (рис. 1). Коаксиально реактору вдоль его оси была введена трубка диаметром 14 мм, внутри которой размещались шесть хромель-копелевых термоэлементов (ХКТ) на расстоянии ~20 см друг от друга. Сигнал с каждого из ХКТ обрабатывали и регистрировали на персональном компьютере. Температуру внешней стенки реактора задавали при помощи резистивной печи, управляемой автоматическим высокоточным регулятором температуры. На входе и выходе из реактора были вмонтированы отводные линии для отбора проб газообразных реагентов. Инициирование процесса проводили при помощи резистивной печи зажигания длиной 10 см, которую можно было перемещать вдоль реактора.

Методика проведения опыта заключалась в следующем. Реактор заполняли дисперсным гидридом кальция (фракция <0.6 мм) и продували водородом. Далее реактор и печь зажигания нагре-

вали до начальных значений температуры и затем пускали газообразный реагент, поток которого поддерживали при помощи регуляторов расхода газа. Газообразные продукты реакции пропускали через ловушки, охлаждаемые жидким азотом, для конденсации (вымораживания) образовавшегося силана. Проскок газообразных продуктов реакции не превышал 0.1 мас. %.

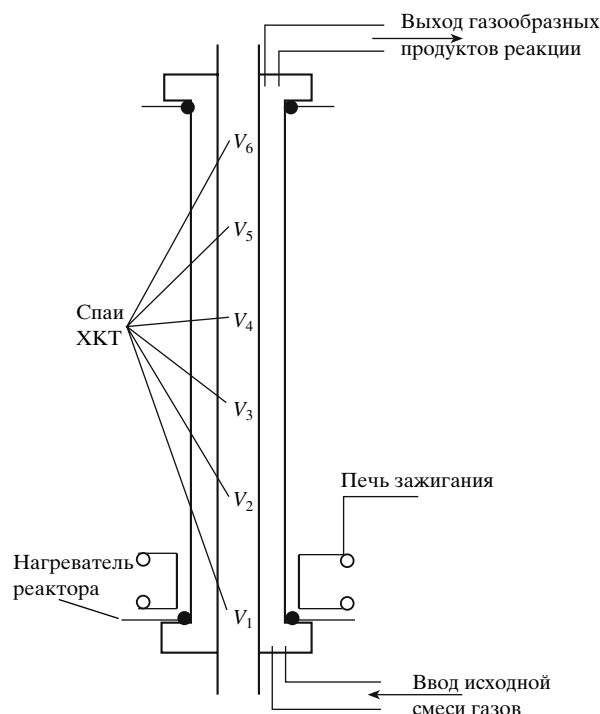


Рис. 1. Схема реактора для синтеза силана по реакции взаимодействия тетрафторида кремния и гидрида кальция.

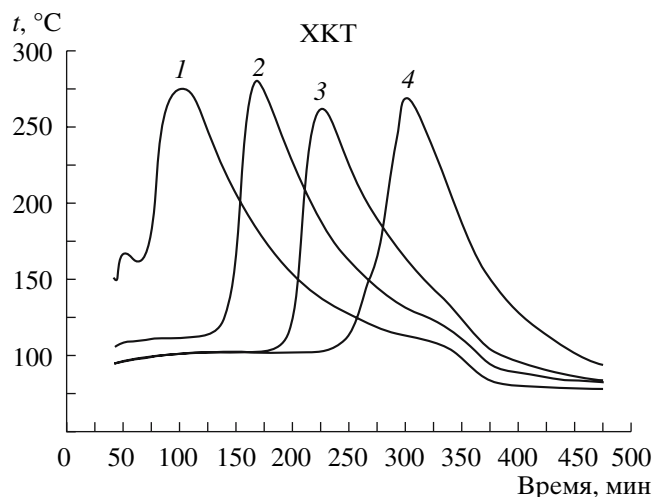


Рис. 2. Термограмма процесса взаимодействия тетрафторида кремния и гидроксида кальция (попутная волна). 1–4 – номера ХКТ.

Гравиметрический анализ смеси газообразных продуктов проводили путем взвешивания вакуумированных и наполненных газовой смесью ампул на весах ВЛ Э134. Точность определения массы газа составляла $\leq 0.5\%$. Эффективную молекулярную массу смеси газообразных компонентов определяли, используя уравнение состояния идеального газа.

Газохроматографический анализ проводили на газовом хроматографе “Цвет 100” с детектором по теплопроводности на колонке, заполненной полимерным сорбентом “Полисорб ПС-1”, газ-носитель – гелий, температура термостата 70°C .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В контрольном опыте начальную температуру реактора выбирали равной 100°C ; при этой температуре, согласно [5], взаимодействие реагентов не происходило. Было установлено, что после пуска смеси 80 мол. % SiF_4 + 20 мол. % H_2 температура в реакторе не изменялась, а качественный и количественный состав газовой фазы на выходе из реактора соответствовал исходному.

В следующем опыте на участок реактора вблизи места ввода исходного газообразного реагента поместили печь зажигания (рис. 1) и нагрели локальную область реактора до температуры 180°C , при которой тетрафторид кремния за короткое время (~ 10 с) превращается в силан [5]. Поэтому полагали, что в нагретой области произойдет иницирование реакции. Действительно, после подачи реакционной смеси зарегистрировано значительное повышение температуры (до $\sim 280^\circ\text{C}$) сначала на ХКТ 1, затем на ХКТ 2, ХКТ 3 и т.д. (рис. 2). После достижения максимума температура во всех

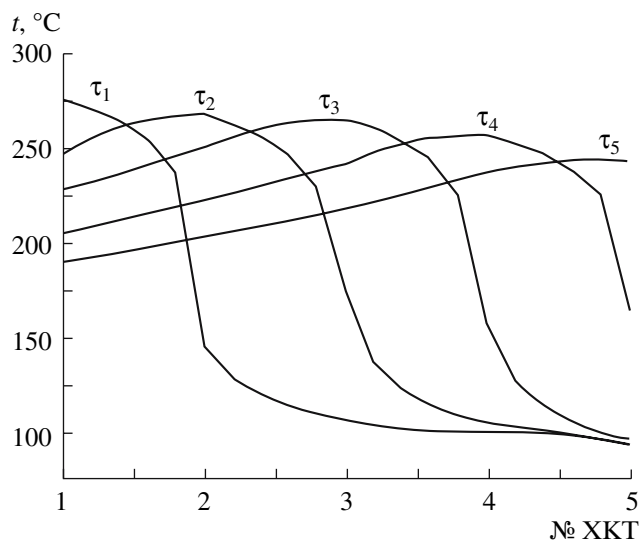


Рис. 3. Пространственный профиль волны реакции в различные моменты времени ($t_1 < t_2 < t_3 < t_4 < t_5$). Расстояние между ХКТ 5 см.

случаях постепенно уменьшалась. Наблюдавшееся распространение температурной волны вдоль реактора можно объяснить только возникновением и распространением локальной зоны экзотермической реакции взаимодействия тетрафторида кремния и гидроксида кальция.

Такой же опыт проводили с применением для измерения температуры блока из пяти ХКТ, расположенных на расстоянии 5 см друг от друга. Это позволило зарегистрировать пространственный профиль температурной волны. Результаты измерений приведены на рис. 3. Видно, что по крайней мере на небольшом отрезке длины реактора волна распространяется стационарно, сохраняя геометрический профиль. Это соответствует представлению о режиме протекания реакции в форме распространяющейся локальной зоны.

Газохроматографический анализ газовой фазы на выходе из реактора показал наличие в продуктах значительного количества силана. Кроме того, на хроматограмме наблюдали пики, предположительно отнесенные к фторсиланам. Гравиметрический анализ показал значительное уменьшение эффективной молекулярной массы газообразных продуктов ($M = 30.6$), что, однако, несколько больше значения этой величины для случая полного превращения тетрафторида кремния в силан ($M = 26$).

В описанных опытах наблюдали формирование и распространение попутной по отношению к направлению потока газа волны реакции. Для проверки возможности распространения зоны реакции во встречном потоке печь для иницирования процесса установили на конце реактора, противоположном месту подачи газообразного реагента. После разогрева реактора и иницирующей печи

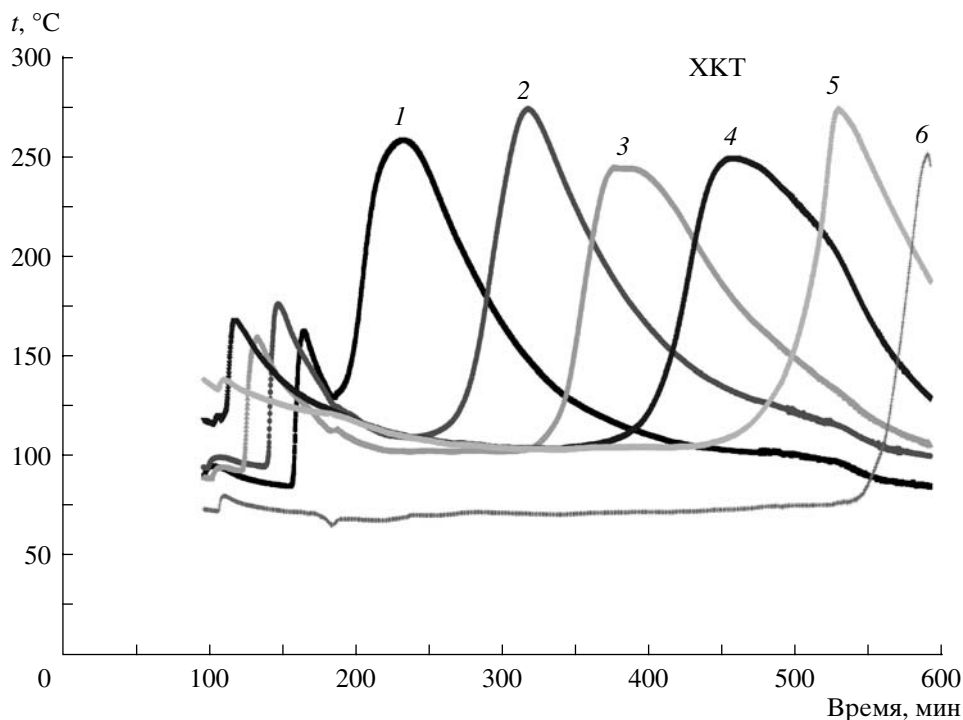


Рис. 4. Термограмма процесса взаимодействия тетрафторида кремния и гидрида кальция (встречная и попутная волна). 1–6 – номера ХКТ.

до соответствующих температур и пуска потока смеси тетрафторида кремния и водорода через некоторое время наблюдали рост температуры на ХКТ 4 (рис. 4), затем на ХКТ 3, ХКТ 2 и ХКТ 1. Таким образом, в этом эксперименте волна реакции распространялась во встречном потоке газообразного реагента.

Интересно отметить, что после того, как волна реакции достигала нижнего конца реактора, процесс не заканчивался. По истечении некоторого промежутка времени (~10 мин) температура на ХКТ 1 вновь возросла. Появившаяся волна реакции далее распространялась вверх по реактору в попутном потоке газообразного реагента, что регистрировали по последовательному повышению температур на ХКТ 1, ХКТ 2, ХКТ 3, ХКТ 4, ХКТ 5, ХКТ 6. Наблюдавшееся явление связано с так называемым отражением волны самораспространяющейся экзотермической реакции от торца реактора, которое упоминается в [6] как один из эффектов явления твердого пламени.

Таким образом, результаты проведенных экспериментов показали, что процесс гидрирования тетрафторида кремния гидридом кальция может протекать в форме распространения локальной зоны экзотермической реакции.

Основная масса опытов была проведена в ходе синтеза изотопообогатенного силана $^{28}\text{SiH}_4$. Инициирование реакции в этих опытах всегда

осуществляли сверху. Вид термограмм, типичный для всех экспериментов, приведен на рис. 4.

Основные характеристики процесса – скорость распространения волны реакции в попутном ($u_{\text{п}}$) и встречном ($u_{\text{вс}}$) потоках, степень превращения CaH_2 (η) и максимальную температуру в зоне реакции (t) – определяли из опытных данных. Степень гидрирования тетрафторида кремния близка к 100% во всех опытах, поэтому при проведении количественных оценок считали, что SiF_4 полностью превращается в силан.

Температуру в зоне реакции оценивали по показаниям ХКТ, расположенным вдоль оси реактора. Ввиду относительно малых скоростей распространения фронта волны реакции полагали, что ошибка в определении температуры не превышает 10°C .

Скорость распространения фронта реакции (u) рассчитывали как отношение расстояния между соседними ХКТ к разности времен достижения на них максимума температуры.

Степень превращения гидрида кальция определяли как отношение количества прореагировавшего CaH_2 к исходному его количеству.

Количество прореагировавшего гидрида кальция при перемещении фронта реакции на 1 см $m(\text{CaH}_2, \text{ реаг.}, "1 \text{ см}')$ оценивали по расходу тетрафторида кремния на этом участке, учитывая стехиометрию реакции:

Основные параметры процесса

№ ХКТ	$t_{\text{п}}, ^\circ\text{C}$	$u_{\text{п}} \times 10^5, \text{м/с}$	$\eta_{\text{п}}$	$t_{\text{вс}}, ^\circ\text{C}$	$u_{\text{вс}} \times 10^5, \text{м/с}$	$\eta_{\text{вс}}$	η_{Σ}	$\langle \eta_{\Sigma} \rangle$	КПИ, %
1–2	241	5.7	0.098	182	24.5	0.023	0.121	0.100	9.6
2–3	265	8.2	0.068	173	30.5	0.018	0.084		
3–4	263	7.0	0.079	155	38.8	0.014	0.093		
1–2	243	8.5	0.073	199	15.3	0.041	0.114	0.123	10.3
2–3	253	8.2	0.077	203	14.7	0.043	0.120		
3–4	254	7.0	0.089	200	13.5	0.046	0.135		
1–2	237	6.5	0.096	182	13.7	0.046	0.142	0.136	10.9
2–3	248	8.2	0.076	189	12.7	0.049	0.125		
3–4	258	6.3	0.097	194	14.0	0.044	0.141		
1–2	257	6.2	0.091	161	18.3	0.030	0.121	0.143	12.2
2–3	262	5.2	0.107	172	13.7	0.041	0.148		
3–4	259	4.7	0.120	188	14.7	0.038	0.158		
1–2	232	6.2	0.099	181	15.2	0.041	0.140	0.145	11.7
2–3	230	5.5	0.111	202	11.8	0.052	0.163		
3–4	238	7.2	0.087	204	13.0	0.048	0.135		

Примечание. t – максимальная температура в зоне реакции; u – скорость распространения волны реакции; η – степень превращения CaH_2 ; п – попутный поток; вс – встречный поток; η_{Σ} – суммарная степень превращения CaH_2 ; $\langle \eta_{\Sigma} \rangle$ – средняя степень превращения CaH_2 ; КПИ – коэффициент полезного использования.

$$m(\text{CaH}_2, \text{реакт.}, "1\text{см}") = \frac{0.808G(\text{SiF}_4)}{u \times \tau}, \quad (1)$$

где $G(\text{SiF}_4)$ – расход тетрафторида кремния в опыте, τ – время опыта.

Исходное количество гидрида кальция на 1 см длины реактора $m(\text{CaH}_2, \text{исх.}, "1\text{см}")$ определяли из общей массы загрузки и геометрических характеристик реактора:

$$m(\text{CaH}_2, \text{исх.}, "1\text{см}") = \frac{0.976m(\text{CaH}_2, \text{исх.})}{h(\text{CaH}_2, \text{исх.})}, \quad (2)$$

где $m(\text{CaH}_2, \text{исх.})$ – масса загрузки гидрида кальция, $h(\text{CaH}_2, \text{исх.})$ – высота загрузки гидрида кальция. Численный коэффициент появляется из-за наличия в реакторе “мертвого” объема.

Отношение (1) к (2) дает величину степени превращения η :

$$\eta = \frac{0.828G(\text{SiF}_4) \times h(\text{CaH}_2, \text{исх.})}{u \times t \times m(\text{CaH}_2, \text{исх.})}.$$

Результаты проведенных оценок значений скорости распространения фронта реакции и степени превращения гидрида кальция во встречном и попутном потоках приведены в таблице. Обсуждение полученных данных проводили на основе представлений о протекании процесса, развитых в [3].

В работе [3] исследуются стационарные режимы распространения зоны экзотермического взаимодействия частиц пористой среды с окислителем, содержащимся в газе, продуваемом в направ-

лении движения фронта (попутный поток) или против него (встречный поток). Согласно полученным результатам, скорость распространения фронта реакции во встречном потоке равна нормальной скорости горения. Скорость волны реакции в попутном потоке при относительно небольших расходах газообразного реагента должна быть меньше, чем во встречном потоке. Приведенные данные показывают, что это условие выполняется во всех случаях.

Значения степени превращения гидрида кальция и температуры фронта реакции в попутном потоке всегда больше, чем во встречном (см. таблицу). Такие соотношения между величинами также качественно соответствуют результатам [3].

В таблице приведены средние значения суммарной степени превращения гидрида кальция после прохождения волны реакции во встречном и попутном потоках на одном и том же участке реактора. Там же приведены значения коэффициента полезного использования (**КПИ**), определяемого как отношение количества гидрида кальция, необходимого для переработки израсходованного в опыте тетрафторида кремния, к общему количеству гидрида кальция, засыпанного в реактор. Количество гидрида кальция, необходимого для переработки тетрафторида кремния, определяется в соответствии со стехиометрическим уравнением реакции. По физическому смыслу этих величин значение суммарной степени превращения гидрида кальция должно быть близко к значению КПИ и всегда несколько превышать его. Последнее связано с тем,

что в реакторе есть заполненные гидридом кальция объемы, которые не участвуют в реакции. Как видно из таблицы, эти условия выполняются во всех рассмотренных случаях. Интересно отметить, что небольшие вариации КПИ и суммарной степени превращения повторяют друг друга.

Таким образом, математическая модель распространения волны экзотермической реакции в пористой среде при продувке газообразного окислителя качественно описывает основные закономерности рассматриваемого процесса.

Относительно нестабильности значений характеристик процесса можно высказать следующие соображения. Текущие значения величин зависят от различных, случайно формирующихся на каждом участке реактора характеристик твердофазного реагента – засыпки CaH_2 : дисперсного состава в локальной зоне, геометрических характеристик упаковки частиц, возможности протекания процессов спекания между частицами с образованием сложной топологической структуры на пути течения газообразного реагента и т.п. Эти факторы, а также нестационарность протекания гетерогенных процессов, по-видимому, и определяют разброс полученных значений характеристик процесса. В целом гидрирование тетрафторида кремния гидридом кальция в режиме распространяющейся волны характеризуется высокой стабильностью. За все суммарное время

опытов (~400 ч) ни разу не наблюдали срывов процесса. Таким образом, проведенное исследование позволило установить, что взаимодействие тетрафторида кремния и гидрида кальция может протекать в форме распространяющейся волны реакции. Определены основные макроскопические характеристики процесса: скорость перемещения и температура фронта реакции, степень превращения и КПИ гидрида кальция. Применение рассмотренного процесса является перспективным для синтеза силана.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ (НШ 9614.2006.3) по Программе государственной поддержки ведущих научных школ РФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Девятых Г.Г., Буланов А.Д., Гусев А.В. и др. // Докл. АН. 2001. Т. 376. № 4. С. 492.
2. De Pape R. // Ann.Chim. 1963. V. 8. № 3–4. Р. 185.
3. Алдушин А.П., Сеплярский Б.С. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 241. № 1. С. 72.
4. Концепция развития горения и взрыва как области научно-технического прогресса. Черногловка: Территория, 2001. 176 с.
5. Буланов А.Д. Дис. ... докт. хим. наук. Нижний Новгород: ИХВВ РАН, 2005. 269 с.
6. Мержанов А.Г. Процессы горения и синтез материалов. Черногловка: ИСМАН, 1998. 512 с.